

---

# Metodo Sperimentale di Produzione di Energia Elettrica con la Fotosintesi Clorofilliana

Santarcangelo Ciro Pio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Facoltà classe in Ingegneria Elettronica e Fotonica  
Indirizzo: Doctor of Philosophy (Dottorato di Ricerca)*

---

## **Parole Chiavi**

*Sole, tecnologia,  
fotovoltaico, alta  
efficienza, celle  
solari, fotosintesi*

## **Relatori**

Prof. Natale Vito

## **Candidato/a**

Santarcangelo Ciro Pio  
Matricola: 104501011977  
UNITOSCANA/IT

## **Introduzione**

In questi anni si è avuto un considerevole aumento dell'attenzione mondiale sul fenomeno del riscaldamento globale, sempre in maniera più concorde attribuito all'influenza dell'uomo nell'alterazione del clima.

In questo lavoro di ricerca si passa dalla fisica del sole fonte primaria di energia del nostro sistema, della tecnologia per produrre energia elettrica dal silicio che è alla base degli attuali moduli solari, allo studio di futuri moduli in biosilicio che sfruttano il principio della fotosintesi clorofilliana; pannelli che producono energia come fanno le piante.

Nella tesi vengono descritti i processi elettrochimici che stanno alla base del funzionamento delle varie tipologie di celle solari, dalla fotostimolazione delle giunzioni alla produzione di energia elettrica.

Oggetto di questa tesi è uno studio ricerca basato sulle letture, ricerche fatte sulla rete e intuizioni personali seguendo un iter logico dalla materia base delle celle fotovoltaiche costituita da molecole alla dimostrazione analitica dei processi elettrochimici che stanno dietro.

# CAPITOLO 1

## FISICA DEL SOLE

### 1.1 Introduzione

Molti miliardi di anni fa la luce ha costituito la prima forma di esistenza nel nulla dell'Universo. Essa è il risultato di una scissione dell'idrogeno gassoso che si svolge in miliardi di sfere incandescenti, le stelle, e della loro contrazione per effetto della forza di gravità.

Attraverso la formazione di portanti di luce l'universo pieno di gas deve essersi dilatato in tutte le direzioni. A titolo di orientamento per le dimensioni dell'universo si può osservare che la nebulosa più lontana attualmente nota, l'Orsa Maggiore II, dista da noi  $2 \times 10^8$  anni-luce. Come noto, l'anno-luce è la distanza percorsa dalla luce in un anno alla velocità di 300 000 km/s, ossia 9 463 miliardi di chilometri. Rispetto a questo «cosmo di radiazione» tutta la materia restante che esiste nell'universo può essere trascurata.

Un'altra ipotesi afferma che in un passato estremamente remoto tutta la materia deve essersi trovata in un punto dell'universo ad una spaventosa concentrazione di massa che oggi non esiste in alcun luogo. Esplosioni di proporzioni immani avrebbero successivamente allargato l'universo determinando la formazione di stelle, ammassi stellari, galassie e supergalassie. Da quell'epoca il sole non ha mai modificato la sua composizione chimica, rimanendo una sfera di idrogeno. La teoria dell'accumulazione iniziale della materia in un punto dell'universo è suffragata ad esempio dall'esistenza nell'universo di ampi spazi completamente vuoti, nei quali evidentemente non è mai giunta la materia originaria.

Il movimento della materia è determinato dalla legge dell'attrazione delle masse (campo gravitazionale) scoperta da Newton. Si pensa che in origine la materia si presentasse in uno stato elementare; un esempio a tale riguardo è costituito dalle nebbie gassose totalmente prive di struttura. Recenti rilevamenti hanno indicato che quelli che nell'ambito di galassie lontanissime si consideravano ammassi stellari sono in realtà nubi di gas incandescente. Quali sono d'altra parte le caratteristiche della luce emessa dall'idrogeno? I lavori di P. Wildt e di E. Vitense hanno indicato

l'esistenza di uno spettro solare continuo. Con successive ricerche sull'arco ad ossigeno si è potuto dimostrare che lo spettro solare continuo viene generato da ioni negativi di idrogeno ossia dall'interazione tra atomi neutri di idrogeno ed elettroni liberi che si depositano per brevi istanti o che transitano nelle immediate vicinanze. Toccò ai professori Walter Lochte - Holtgreven e W. Nissen di Kiel, nell'ambito di alcune ricerche sulla scarica elettrica nell'idrogeno, di produrre archi elettrici di 2 centimetri ed oltre, alla pressione di 0,3-1 atm (335-1013 mbar). Queste emissioni sperimentali dell'arco in idrogeno costituiscono un mezzo autentico di rappresentazione della radiazione della luce solare prima ricordata.

## **1.2 Composizione del sole**

Nell'universo stellare si svolge un continuo processo di morte e di trasformazione. Ogni anno vi sono stelle che scompaiono in seguito ad esplosione, dissolvimento o perdita totale della massa di idrogeno. Quanto più idrogeno consumano le stelle, tanto più cresce la loro densità e cala la loro luminosità. Al pari di tutte le stelle nate miliardi di anni fa (e di cui molte sono successivamente scomparse) anche il sole ha avuto un'origine nel corso del tempo. Sulla costituzione del sole sono state avanzate, almeno in parte, ipotesi assai singolari. Nell'antichità Tolomeo definiva il sole semplicemente una palla di fuoco. La rappresentazione odierna ci dice che il sole è essenzialmente una sfera infuocata che negli strati esterni contiene all'incirca il 75% di idrogeno, il 23% di elio e per la quota residua altri gas incandescenti. Si tratta senza dubbio del focolare più potente e luminoso a noi noto. È certo che esistono stelle del tutto simili al sole, dotate però di imponenza e luminosità molto maggiori. Tra queste vi è Sirio, distante dalla Terra «solo» mezzo milione di volte più del sole. Data la spaventosa distanza Sirio ci appare in confronto ai nostri pianeti solo come un punto più luminoso. La luminosità del sole è 13 milioni di volte più intensa. Con l'introduzione dello spettrografo scienziati come Fraunhofer, Bunsen e Kirchhoff hanno dissipato le precedenti generiche ipotesi sulla costituzione del sole. La prima teoria scientificamente riconosciuta a tale riguardo ci proviene dal fisico tedesco Gustav Kirchhoff (1824-1887) e si basa sui fondamenti dell'«analisi spettrale». Nel 1814 Joseph von Fraunhofer (1787-1826) scoprì le righe scure nello spettro solare. Quattro decenni più tardi, negli anni 1859- 1860,

Kirchhoff ne comprese l'importanza e con l'ausilio dell'analisi spettrale accertò l'esistenza dei metalli in altri corpi celesti. Per il sole egli dimostrò l'esistenza dei seguenti elementi: sodio, ferro, calcio, magnesio, nichel, bario, rame e zinco. Sempre sul sole venne accertata l'esistenza di composti chimici non presenti sulla terra tra cui CN (carbonio-azoto), FeO (ferro-ossigeno), NH (azoto-idrogeno), CaH (calcio-idrogeno), MgH (magnesio-idrogeno), SiH (silicio-idrogeno), TiO (composto di ossigeno e titanio). Sempre con l'analisi spettrale fu dimostrato che sulla superficie solare l'idrogeno è 20 volte più abbondante dell'ossigeno.

### **1.3 Processi termonucleari all'interno del sole**

Dato che l'irraggiamento, la luminosità e l'effetto termico del sole sono rimasti praticamente invariati da secoli senza che esso si sia «bruciato» è giusto chiedersi quale meccanismo mette in atto il sole per irradiare per periodi così lunghi la sua enorme energia termica e quale eventuale regolatore mantiene tale energia ad un livello costante.

Sino dal 1939 lo scienziato tedesco Hans Bethe aveva dimostrato in termini convincenti che il sole è un gigantesco reattore termonucleare. In un processo termonucleare si produce continuamente dell'energia attraverso la fusione di 4 atomi di idrogeno (peso atomico 1) in elio (peso atomico 4). In base a questo principio è stata sviluppata anche la bomba H, nella quale l'innesco viene ottenuto con una bomba A (all'uranio) perché solo l'enorme calore prodotto dall'esplosione di quest'ultima è in grado di determinare la fusione degli atomi di idrogeno. L'esigenza di tenere sotto controllo le reazioni termonucleari e di renderle utilizzabili per scopi pacifici non si riferisce solo all'energia atomica. Dobbiamo infatti analizzare anche in che modo si possono accertare, controllare ed eventualmente sfruttare i processi termonucleari che si verificano nel sole.

Anzitutto a proposito del sole non è esatto parlare di atomi di idrogeno che si fondono per formare atomi di elio. Secondo il prof. George Gamow, che ha ideato la teoria delle trasformazioni nucleari del sole, alle altissime temperature a cui si svolge la fusione all'interno del sole (16 milioni di gradi Kelvin) risultano determinanti le enormi pressioni e le straordinarie temperature. La velocità e la frequenza di queste

«collisioni termiche» rendono le reazioni termonucleari infinitamente più efficaci del processo di bombardamento impiegato abitualmente negli istituti fisici sulla nostra terra.

L'energia che si libera durante la produzione di elio a partire da 1 kg di idrogeno atomico è di  $190 \times 10^6$  kWh.

Dalla fissione di 1 kg di uranio 235 si ricavano invece meno di  $19 \times 10^6$  kWh (1 kWh = 3,6 MJ). A titolo di raffronto si può citare questa significativa relazione: la quantità di energia che si libera dalla fissione di tutti i nuclei contenuti in 1 kg di uranio 235 corrisponde all'energia termica sviluppata dalla combustione di 2 500 tonnellate di carbon fossile; la formazione di 1 kg di elio a partire dall'idrogeno libera tanta energia quanta ne viene sviluppata dalla combustione di 27 000 tonnellate di carbone. Da questo confronto emerge tra l'altro l'analogia con la forza distruttiva di gran lunga superiore della bomba all'idrogeno rispetto alla bomba atomica. Partendo dal presupposto che le alte temperature provocano la ionizzazione degli atomi si deduce che l'interno del sole deve essere considerato come una massa in agitazione di elettroni liberi e di atomi. Il grado di ionizzazione degli atomi e la velocità di impatto aumentano andando verso il centro del sole. La reazione termonucleare è stata descritta nel 1938 da Hans Bethe e da Carl von Weizsaecker come una «catena chiusa» o «processo ciclico» e non come una successione di trasformazioni nucleari. In questi cicli di reazione sono implicati anche i nuclei di carbonio e di azoto, che vengono continuamente rigenerati, trasformandosi da isotopi stabili in isotopi instabili. In definitiva essi agiscono solo come catalizzatori del processo primario, rappresentato dalla trasformazione dell'idrogeno in elio, accompagnata dalla liberazione di energia solare. Ad un ciclo di continue mutazioni che si svolge nel sole partecipano dunque atomi ionizzati, elettroni e radiazioni. Esiste peraltro una fondamentale differenza nel comportamento degli atomi e degli elettroni da un lato e dell'irraggiamento solare dall'altra. *Atomi ed elettroni* sono legati alla gravitazione dell'intera massa e le forze elettrostatiche mantengono un rapporto costante con il numero degli elettroni. La *radiazione* si allontana invece dal centro del sole, dove la sua intensità è massima, per sospingersi verso lo spazio libero. L'energia di radiazione solare è stata determinata in  $3,79 \times 10^{26}$  J/s, di cui solo 0,135 J/s sono captati da ogni dm<sup>2</sup> della terra. Sir Joseph Lockyer (1836-1920) ha scoperto

l'esistenza dell'elio nello spettro solare molto prima che tale gas venisse identificato sul nostro pianeta da Sir William Ramsay nel 1895. L'atomo di idrogeno si compone di una carica positiva e di una carica negativa, rappresentate da un protone come nucleo e da un elettrone in orbita. Le energie dei quattro atomi di idrogeno dovrebbero quindi ritrovarsi nell'atomo di elio. Ma in effetti l'equazione non quadra del tutto. L'elio ha una massa di 3,97 per cui una massa pari a 0,03 «va perduta» quando l'elio si forma secondo questo meccanismo. In effetti nulla va veramente perduto poiché la massa e l'energia sono equivalenti. Accade invece che parte della massa si *converte in energia*. La vampa che si sprigiona dal sole è il risultato del processo nel quale ad ogni secondo 654 milioni di tonnellate di idrogeno si trasformano in 650 milioni di tonnellate di elio. La differenza, costituita da 4 milioni di tonnellate, ossia da una piccola frazione della massa originaria degli atomi di idrogeno, diventa energia, con un potere calorifico pari a quello di 20 tonnellate di carbone per ogni grammo di idrogeno che si trasforma. Da dove si libera questa energia? Dei 4 elettroni provenienti da altrettanti atomi di idrogeno solamente due si riuniscono con i quattro protoni nel nucleo di elio, mentre gli altri due rimangono vincolati all'atomo di elio come elettroni orbitali.

Il premio Nobel Francis W. Aston (1877-1945) ha confermato le cifre riguardanti la trasformazione idrogeno-elio con l'impiego del suo spettrometro di massa. Anche Jean Baptiste Perrin (1870-1942), fisico francese e premio Nobel, ha sviluppato importanti calcoli sui processi atomici che si svolgono nel sole. Adottando il numero 1,0077 come peso atomico dell'idrogeno egli ha stabilito che, essendo i pesi atomici dell'ossigeno, del carbonio, dell'elio e dell'idrogeno rispettivamente 16-12-4-1,0077, la formazione di elio, carbonio o ossigeno a partire dall'idrogeno dà luogo ad un «resto» di 7,7 milligrammi che si convertono in energia termica.

Evidentemente il fenomeno descritto non mette in pericolo l'irraggiamento totale. Applicando la formula di Einstein  $E = mc^2$  (energia uguale massa per velocità al quadrato) al caso in esame si perviene alla seguente conclusione: poiché ogni grammo della massa solare eroga enormi quantità di energia (oltre 6 Joule all'anno) è evidente che la formazione di atomi di elio può generare abbastanza energia per mantenere in vita la radiazione del sole per molti miliardi di anni. Da parte di ricercatori inglesi si sostiene l'ipotesi che alle altissime temperature esistenti

all'interno del sole si svolgano due distinti processi nucleari: la reazione protone-protone e il ciclo carbonio-azoto.

La reazione protone-protone produce un nucleo di elio richiedendo al centro del sole un tempo di  $10^{10}$  anni; come prodotti intermedi si formano nuclei leggeri di elio mentre i sottoprodotti sono rappresentati da positroni e neutrini. Nel ciclo carbonio-azoto un nucleo di carbonio agisce da catalizzatore nella formazione di un nucleo di elio a partire da 4 protoni, attraverso la formazione intermedia di una serie di isotopi dell'azoto; anche in questo caso i positroni e i neutrini rappresentano i sottoprodotti della reazione. Il ciclo carbonio-azoto richiede solo 108 anni. Secondo la distribuzione della temperatura prevale l'uno o l'altro dei processi descritti. Recenti calcoli fanno ritenere che la reazione protone-protone sia la più frequente.

### **Neutrini solari**

Nella reazione nucleare che si sviluppa all'interno del sole si producono oltre ad altre particelle elementari anche i neutrini prima ricordati, la cui esistenza era stata segnalata per la prima volta nel 1931 dal fisico austriaco e premio Nobel Wolfgang Pauli in base al calcolo. Il neutrino è una particella estremamente piccola, priva di massa, di carica elettrica e di momento magnetico. I neutrini sono quindi in grado di attraversare enormi agglomerati di materiale senza incontrare praticamente resistenza. Su un milione di neutrini che fluiscono attraverso la sfera terrestre ne viene assorbito al massimo uno. Nell'ambito della fisica solare i neutrini interessano in quanto essi vengono espulsi dal centro del sole e colpiscono la terra in un numero dell'ordine di alcune centinaia di milioni al secondo per centimetro quadrato.

W. A. Fowler di Caltech, Stati Uniti, indica per il percorso di un neutrino dal sole alla terra una durata di 8 minuti. Un interessante esperimento per dimostrare l'esistenza dei neutrini è stato iniziato nel 1973 dal prof. Davies e Collaboratori del Brookhaven Laboratory alla profondità di 1 500 metri in una miniera d'oro abbandonata delle Montagne Rocciose del Sud Dakota (Stati Uniti). Un serbatoio della capacità di 400 000 litri è stato riempito di tetracloroetilene in piccola parte con cloro contenente l'isotopo Cl 37. Quando uno degli innumerevoli neutrini solari

colpisce un isotopo Cl 37 si formano un isotopo Ar 37 (argo) ed un elettrone. In base ai suoi esperimenti il prof. Davies è giunto alla conclusione che i neutrini da lui accertati hanno percorso oltre 150 milioni di chilometri e potrebbero quindi provenire solo dalla radiazione solare. La profondità della miniera è stata scelta per evitare false indicazioni derivanti dalla radiazione cosmica. La ricerca sui neutrini è comunque ben lontana dalla conclusione.

#### **1.4 Il futuro del sole**

Come in moltissime stelle anche all'interno del sole viene bruciato idrogeno a temperature che, come si è detto, si aggirano intorno ai 16 milioni di gradi Kelvin. Nel frattempo l'elio ed altri atomi pesanti provocano una modificazione della composizione chimica del sole per cui la temperatura salirà gradualmente fino a 100 milioni di gradi Kelvin. Se però la reazione dell'idrogeno -si riduce alla metà viene bruciato anche elio. In conseguenza dell'aumento di temperatura interna, secondo il parere del matematico inglese Fred Hoyle e dell'americano William A. Fowler, il sole accrescerà il proprio volume e contemporaneamente diverrà molto più luminoso. Alla fine esso si trasformerà in una gigantesca stella rossa che annienterà i suoi pianeti. Ma quando il «forno sarà spento» ossia quando tutte le fonti di energia nucleare saranno esaurite, si sarà raggiunto lo stadio finale dell'evoluzione. Il sole si trasformerà in una nana bianca con un raggio enormemente inferiore a quello attuale e quando la sua temperatura interna sarà ulteriormente scesa di molto e la sua energia luminosa sarà giunta alla fine esso diverrà una nana nera.

Queste ipotesi concordano anche con le osservazioni fatte dall'osservatorio di Monte Palomar a proposito della stella tripla Messier. Il prof. George Gamow dell'Università di Washington ritenne più probabile una *contrazione* del raggio solare pari allo 0,0003% per ogni decennio (circa 2 km) con contemporaneo aumento della luminosità. Anche egli perviene dunque alla conclusione che con il tempo, e qui non si parla di centinaia o di migliaia di anni, l'irraggiamento solare dovrebbe divenire sempre più intenso. Tale aumento della radiazione non deve comunque spaventare, dal momento che nel corso dei millenni la radiazione è finora rimasta pressoché invariata. In definitiva la radiazione solare si modifica progressivamente con un adattamento inavvertibile o forse insieme alla parziale estinzione della vita

sulla terra, ossia senza provocare un rogo catastrofico di tutte le possibilità di vita.

Anche tutte le precedenti teorie sul congelamento della terra per effetto di un'ipotetica diminuzione della radiazione solare non possono essere ritenute completamente assurde. Al raffreddamento si giungerà comunque solo dopo che il sole sarà entrato nello stadio della nana nera. Il gigante Sino, che secondo i calcoli del prof. Gamow sembra «bruciare» il proprio combustibile 15 volte più rapidamente del nostro astro, non scomparirà comunque prima del sole.

### 1.5 Dati fondamentali sul sole

Distanza del sole dalla terra:  $147 \div 152,1$  milioni di km

Distanza secondo il parallasse di  $8,80''$ : 149,6 milioni di km

Parallasse solare (angolo sotto il quale si vedrebbe il raggio terrestre dal sole):

— valore riconosciuto scientificamente:  $8,80''$

— valore calcolato:  $8,7914181''$

Differenza di distanza del sole tra gennaio e luglio: 4,98 milioni di km

Confine del sistema solare (orbita di Plutone): 5 800 milioni di km

Costante solare extraterrestre:

$1,94 \pm 0,04 \text{ cal/cm}^2 \text{ mm} = 8,12 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{mm} = 1,354 \text{ W/m}^2$

(finora espressa anche con il valore  $1,374 \times 10^6 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{s}$ )

Strato esterno del sole: 75% idrogeno; 23% elio; 2% altri gas

Diametro solare: circa 1 392 000 km, 109 volte maggiore del diametro terrestre;

3,6 volte maggiore della distanza terra - luna

Superficie del sole:  $6,087 \times 10^{12} \text{ km}^2$

pari a 11 930 volte la superficie terrestre

Volume del sole:  $1,412 \times 10^{18} \text{ km}^3$

pari a 1 304 000 volte il volume terrestre

Massa del sole  $1,99 \times 10^{30} \text{ kg}$

pari a 333000 volte la massa terrestre

pari a 745 volte la massa di tutti i pianeti

Densità media del sole

solo 0,253 volte la densità terrestre

e 1,41 volte la densità dell'acqua

Inclinazione dell'asse solare rispetto alla perpendicolare dell'orbita terrestre:  $7^{\circ}15'$

Intensità del campo magnetico solare  $10^{-4}$  Tesla

(precedentemente espresso con 1 Gauss)

Età del sole secondo precedenti valutazioni di eminenti scienziati: da 10 a 24 miliardi di anni. Attualmente si ipotizza in 5 miliardi di anni.

Velocità di rivoluzione della terra intorno al sole: 30 km/s

Durata di rotazione siderea:

all'equatore solare: 23,05 giorni

ai poli: 29 giorni

Temperatura di equilibrio sulla superficie solare: 5 776 K

Temperatura all'interno del sole: 16000000 K

Riserva di energia del sole:  $1,8 \times 10^{47}$

Erogazione di energia del sole:  $1,2 \times 10^{34}$  J/anno Radiazione della superficie solare (secondo Stefan e Boltzmann):  $1490 \text{ cal/cm}^2 \text{ s} = 6,3 \text{ kl/cm}^2 \text{ s}$

Potenza luminosa del sole espressa come energia di emissione superficiale assoluta totale per secondo:  $3,76 \times 10^{23}$  kW

Radiazione ultravioletta del sole:  $315 \div 280 \times 10^{-9}$  m

(al di sotto di tali valori essa viene quasi totalmente assorbita dall'ossigeno e dall'ozono)

Rapporto di assorbimento della terra (percentuale di radiazione solare assorbita): 35-43%

Spessore di un ipotetico strato di ghiaccio che sulla superficie solare verrebbe sciolto in 1 minuto: 14,75 m

Atmosfera solare (dall'interno verso l'esterno):

Fotosfera (superficie visibile e luminosa del sole, con aspetto granuloso) spessore:

appena 400-500 km

temperatura 4000 ÷ 7000 K

(nelle macchie solari scure dovute al campo magnetico la temperatura è inferiore a detti valori fino a 1 200 K)

densità:  $10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup> (pari a 1/1000 di quella dell'aria)

Cromosfera (strato a debole luminosità da cui salgono le protuberanze solari fino a 2 milioni di km di altezza)

massa secondo Eddington:  $120 \times 10^6$  tonn

spessore: 8000÷10000 km

temperatura (in aumento verso l'esterno) da 5000 a 300000 K

densità:  $10^{-13}$  g/cm<sup>2</sup>

Corona (involucro debolmente luminoso, con luminosità pari a circa 1 milionesimo di quello del disco solare)

Densità (gas fortemente ionizzato):  $5 \times 10^8$  atomi/cm<sup>3</sup>

Temperatura cinetica: fino a  $2 \times 10^6$  K

## 1.6 Misura della radiazione solare

I pianeti ed i satelliti ricevono un centventimilionesimo dell'energia radiante emessa dal sole. La maggior parte dell'irraggiamento totale si manifesta nel campo ondulatorio della luce visibile.

La luce ha origine nella fotosfera, quel sottile strato di spessore non superiore a 500 km situato alla base dell'atmosfera solare, che rende praticamente impossibile all'osservatore di vedere l'astro vero e proprio. La radiazione effettiva del sole può essere esattamente misurata con il bolometro, strumento realizzato nel 1880 da S.P. Langley, il quale ha lasciato il suo nome all'unità di misura dell'intensità di radiazione solare:

1 Ly = 1 cal/cm = 4,1868 J/cm

Il funzionamento del bolometro si basa sul collegamento a ponte di Wheatstone di due sottili lamine annerite di platino. Una di esse è protetta dalle radiazioni mentre l'altra è esposta alla radiazione solare che ne provoca un'aumento di temperatura e quindi anche un aumento della resistenza elettrica. Per misurare l'energia radiante raccolta dal bolometro si fa attraversare alla lamina non irradiata, che funge da riferimento, una corrente elettrica finché non si crea lo stesso squilibrio esistente nella lamina irradiata. L'intensità di questa corrente ausiliaria viene misurata con un galvanometro molto sensibile.

La registrazione ricavata con il bolometro, è chiamata bologramma, indica l'intensità di radiazione in funzione del tempo giornaliero e fornisce quindi rilevamenti corrispondenti alle diverse posizioni del sole per una medesima superficie terrestre. Le ordinate delle curve corrispondenti ai singoli rilevamenti indicano la quantità di energia solare assorbita dall'atmosfera terrestre. Negli apparecchi di misura più moderni al posto delle piastrine di platino si impiegano sottili strati semiconduttori, miscele di ossidi di niobio, manganese e cobalto oppure superconduttori come il nitrato di niobio. A questo proposito è degna di nota la legge di corrispondenza stabilita dal fisico francese P. Bouguer tra radiazione e assorbimento. La formula di Bouguer per il calcolo dell'intensità di radiazione in rapporto all'attenuazione subita prima di raggiungere l'apparecchio di misura sulla terra è il seguente:  $Q_d = Q_o \times p^m$

dove:  $Q_d$  è la radiazione diretta da determinare

$Q_o$  è la radiazione diretta nell'atmosfera

$p$  è la trasparenza dell'atmosfera, che dipende a sua volta dall'umidità e dalla torpidità atmosferica

$m$  è la massa o lo spessore dell'atmosfera attraversato dalla radiazione.

Per la misura calorimetrica della potenza radiante del sole si usano il pireliometro, il piranometro e il pirometro.

## 1.7 La conversione fotovoltaica

La conversione della radiazione solare in energia elettrica avviene sfruttando l'effetto indotto da un flusso luminoso che incide su una regione di carica spaziale in cui è presente un campo elettrico in grado di separare le cariche elettriche che si producono.

Tale regione può instaurarsi nelle seguenti strutture:

- omogiunzioni o giunzioni p-n;
- strutture metallo-semiconduttore o barriera di Schottky;
- strutture metallo-isolante-semiconduttore (MIS);
- eterogiunzioni ottenute accoppiando due semiconduttori dissimili.

Per semplicità si farà riferimento alle giunzioni p-n, il metodo più comunemente usato per creare un campo elettrico interno. Se un materiale semiconduttore (per esempio silicio) incorpora su un lato atomi droganti di tipo "p" (boro) e sull'altro atomi di tipo "n" (fosforo) si ha la formazione della giunzione, perché i due strati di materiale, in origine elettricamente neutri, attraverso il contatto danno luogo ad un campo elettrico. Infatti, a causa del gradiente di concentrazione di carica nei pressi della giunzione, si ha contemporaneamente una diffusione di elettroni in "p" e di lacune in "n". La corrente di diffusione origina una barriera di potenziale tra le due regioni caricandosi "p" negativamente e "n" positivamente (Figura 4).

La differenza di potenziale che nasce, detta di diffusione, tende ad opporsi al moto delle cariche e si giunge ad una condizione di equilibrio elettrostatico, funzione del tipo di giunzione e della mobilità di elettroni e lacune.

Per effetto dei flussi opposti delle cariche, i livelli di energia delle bande di valenza e di conduzione della regione drogata con atomi di tipo "p" si innalzano rispetto a quelli nel materiale "n", poiché il livello di energia di Fermi, che originariamente era più alto nel materiale di tipo "n", deve rimanere costante attraverso la giunzione in condizione di equilibrio termodinamico. Il risultato è una distorsione delle bande lungo la giunzione.

Il campo elettrico interno produce l'effetto diodo: la Figura 5 mostra il diagramma a bande di una giunzione p-n in equilibrio e quando viene applicata una tensione esterna al diodo. Senza alcuna tensione applicata, non si ha corrente attraverso la

giunzione. Se attraverso la giunzione si applica una differenza di potenziale in condizione di polarizzazione diretta, il campo elettrico si annulla e si ha un aumento esponenziale della corrente; se invece attraverso la giunzione si applica una differenza di potenziale in condizione di polarizzazione inversa, il campo elettrico interno diventa più intenso e non si ha passaggio di corrente (eccezion fatta per quei pochi elettroni che, eccitati termicamente, riescono a superare la barriera costituita dalla giunzione e dalla tensione applicata). La giunzione agisce pertanto da diodo. In termini matematici, la caratteristica I-V di un diodo è data dall'equazione:

$$I = I_o [\exp(qV/kT) - 1]$$

dove I è l'intensità di corrente, V è la tensione, k è la costante di Boltzmann, q è la carica di un elettrone e T è la temperatura assoluta. La curva caratteristica I-V di un diodo è presentata in Figura 6. Per creare lavoro però non è sufficiente una differenza di potenziale; ci deve essere un passaggio di corrente.

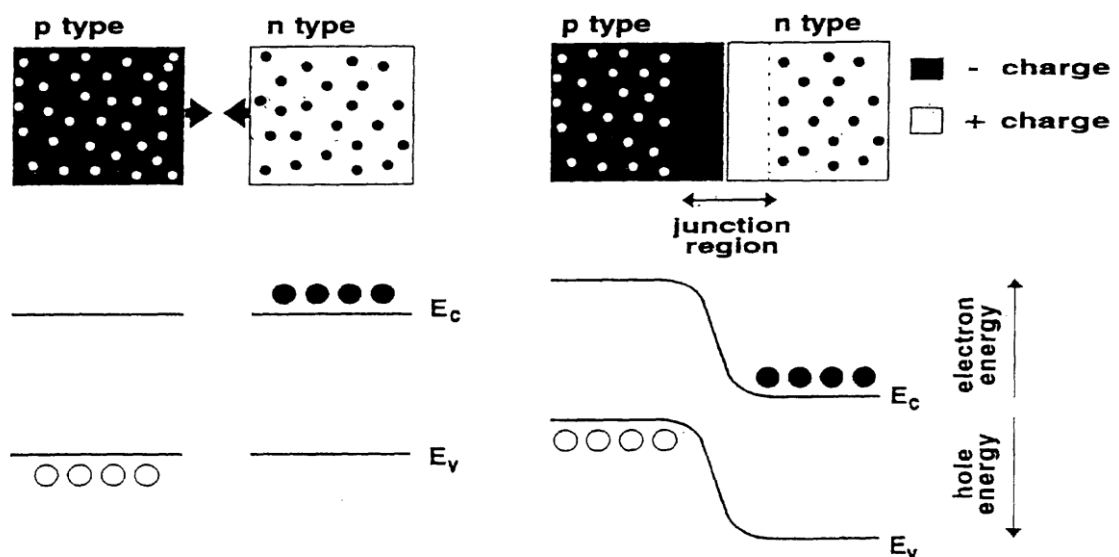


Figura 1 Diagramma di formazione della giunzione p-n con la struttura a bande risultante.

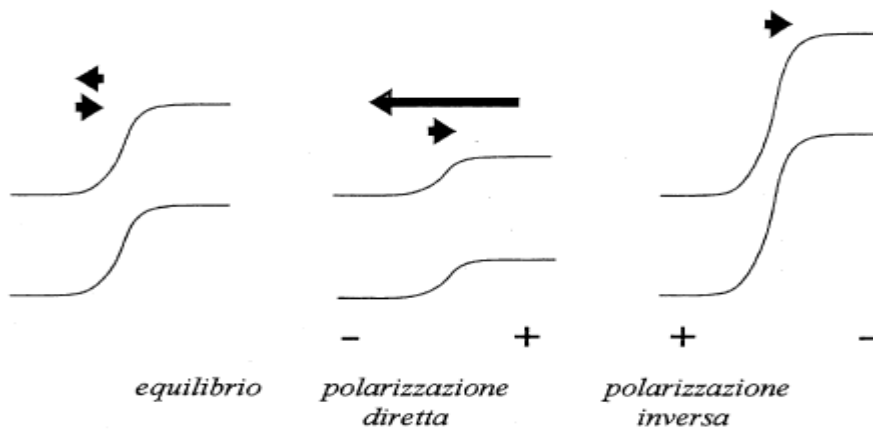


Figura 2

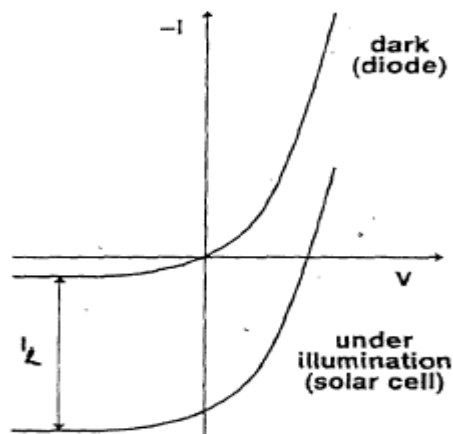


Figura 3

### Assorbimento della radiazione luminosa da parte di un semiconduttore

Il valore di energia di un fotone, cioè del “pacchetto” elementare di energia luminosa, è definito dall’espressione

$$E = h \cdot \nu$$

dove  $h$  è la costante di Plank ( $h=6,626 \times 10^{-34}$  J s) e  $\nu$  è la frequenza. Essendo la frequenza data dal rapporto tra la velocità di propagazione  $c$  e la lunghezza d’onda  $\lambda$ , si ha che l’entità energetica di un fotone è inversamente proporzionale alla lunghezza d’onda. Infatti, essendo  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19}$  J e conteggiando  $\lambda$  in metri, si ottiene:

$$E = 1,2 \cdot 10^{-6} / \lambda \text{ (eV)}$$

dove si è posto posto  $c = 2.998 \times 10^8$  m/s (velocità di propagazione della luce nel vuoto). In una giornata con cielo limpido, circa  $4,4 \cdot 10^{17}$  fotoni incidono un centimetro quadrato della superficie terrestre ogni secondo. Solo alcuni di questi fotoni, quelli con energia superiore al *gap* di energia della banda proibita, possono essere convertiti in energia elettrica dalla cella solare. Quando uno di questi fotoni raggiunge il semiconduttore, esso può essere assorbito e far passare un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Poiché rimane una lacuna nella banda di valenza, il processo di assorbimento genera coppie elettrone-lacuna. Per la natura del fenomeno che si è appena visto, ogni semiconduttore può convertire solo una parte dello spettro solare.

Una parte dell'energia del fotone incidente viene persa nel processo di assorbimento. Infatti, tutte le coppie elettrone-lacuna che vengono generate hanno in pratica energia superiore all'*energy gap*. Immediatamente dopo la loro creazione, elettrone e lacuna decadono a stati energetici prossimi agli estremi delle rispettive bande (di conduzione e di valenza).

L'energia in eccesso viene dissipata in calore e non può essere convertita in potenza utile. Questo rappresenta uno dei meccanismi di perdita fondamentali in una cella solare.

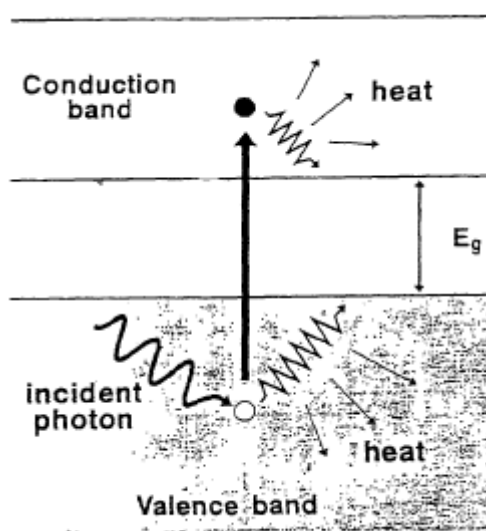


Figura 4 Generazione della coppia elettrone-lacuna per effetto della luce.

Si può fare una stima approssimativa dell'entità di potenza elettrica che può essere prodotta. Si dimostrerà nel paragrafo seguente che una cella solare può effettivamente trasformare in corrente elettrica la corrente di elettroni provocata dalla luce attraverso la banda proibita. Trascurando le perdite, ciascun fotone contribuisce con la carica di un elettrone alla generazione di corrente. La corrente elettrica quindi diviene uguale a:

$$I_L = q N A$$

dove  $N$  è il numero di fotoni avente energia superiore all'*energy gap*,  $A$  è l'area superficiale del semiconduttore esposto alla luce,  $q$  è la carica dell'elettrone. Si può così determinare la densità di corrente corrispondente allo spettro terrestre:

$$J_L = I_L / A = 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 4.4 \cdot 10^{17} = 70 \text{ mA/cm}^2$$

Una cella solare al silicio può convertire al massimo  $44 \text{ mA/cm}^2$ .

Per quanto riguarda la tensione che può generare una cella solare, si può dare un valore limite superiore, in quanto tale tensione non può superare

$$V = E_g / q$$

Come si vede, il massimo valore della tensione in volts è numericamente uguale al valore dell'*energy gap* espresso in eV. Sebbene la tensione effettivamente raggiunta nella pratica sia considerevolmente più bassa di questo limite teorico, l'espressione sopra mostra che i semiconduttori con banda proibita più ampia producono in genere una tensione più alta.

### **La cella solare**

Una cella solare è costituita, nella configurazione esemplificata in Figura 12, dalla giunzione tra un materiale semiconduttore di tipo p e uno di tipo n che produce un campo elettrico interno in grado di separare le cariche elettriche create dall'assorbimento della radiazione luminosa.

La Figura 13 mostra il diagramma a bande della giunzione raggiunta dalla radiazione luminosa: ogni fotone dotato di energia sufficiente, sulla base della relazione  $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ , è in grado di liberare una coppia elettrone-lacuna.

Sotto l'influenza del campo elettrico esistente, le due cariche libere si sposteranno in direzioni opposte, verso il materiale cui corrisponde loro lo stato di energia più basso: l'elettrone che in prossimità della giunzione ha ricevuto dal flusso luminoso energia sufficiente per passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, cioè una  $E > E_g$  ( $E_g = \text{energy gap}$ , dipende dal tipo di semiconduttore impiegato), migrerà verso "n"; un analogo spostamento interesserà le lacune di conduzione. Il flusso elettronico unidirezionale così originato, in caso di connessione del dispositivo con conduttori all'interno di un circuito chiuso, si traduce in energia elettrica.

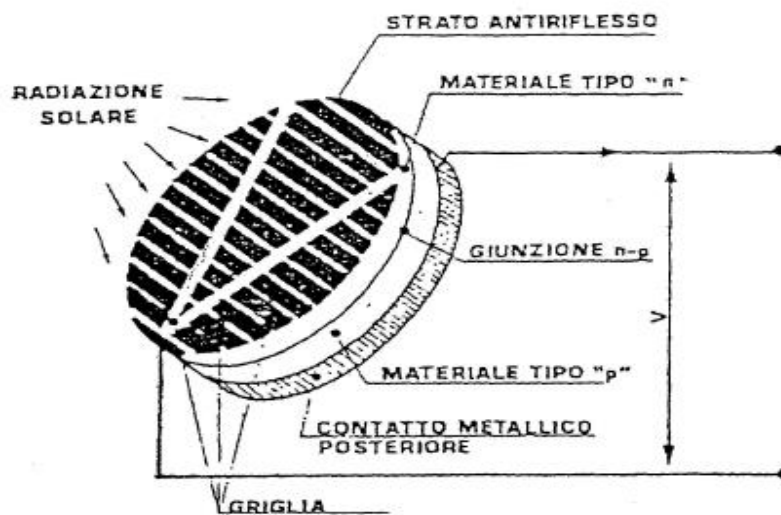


Figura 5: Schema di una cella solare

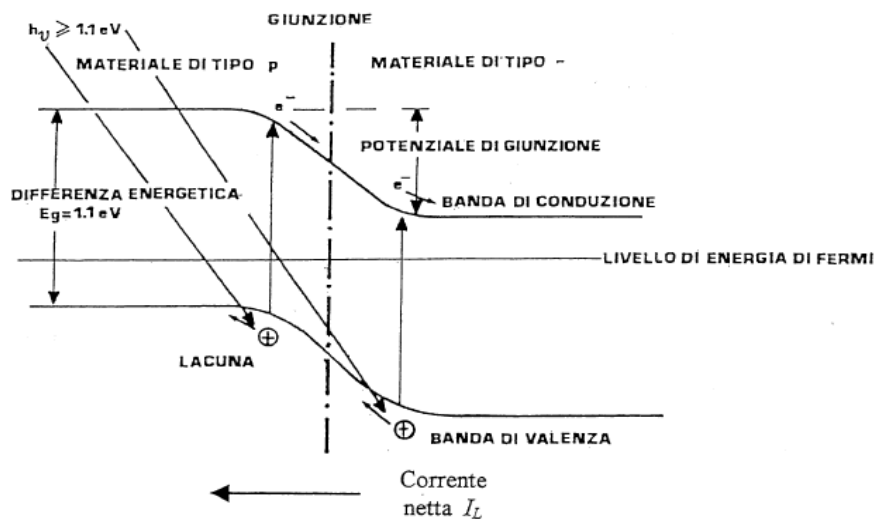


Figura 6: Giunzione p-n illuminata

## **CAPITOLO 2**

### **TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA**

#### **2.1 Introduzione**

I vari effetti negativi delle fonti energetiche del tipo convenzionale, sia in termini ambientali sia in termini di salute sono oramai universalmente accettati. Le energie rinnovabili offrono l'opportunità di ridurre questo impatto ma in ogni caso il loro uso durante il loro intero ciclo di vita non è esente da effetti sull'ambiente.

Alcuni studi fatti in Europa ed in Australia hanno dimostrato come i sistemi fotovoltaici siano causa di impatti ambientali nel loro ciclo di vita, a causa dell'energia usata (derivata da fonti fossili) nella produzione delle celle e dei materiali del modulo.

Comunque gli studi più recenti sull'impatto del ciclo di vita dei moduli a silicio cristallino e a film sottile mostrano che gli effetti dell'energia fotovoltaica sull'ambiente vanno riducendosi e sono drasticamente più bassi di quelli riportati precedentemente. Questi miglioramenti sono condizionati da un uso più efficiente dei materiali, da strati più sottili, da miglioramenti nei componenti del sistema e nell'installazione, dall'eliminazione della cornice e dall'aumento dell'efficienza di conversione energetica.

Allo stato attuale i moduli fotovoltaici sono più costosi delle fonti convenzionali di energia. Malgrado ciò il mercato è in notevole espansione principalmente grazie al sostegno finanziario dei governi che riducono il loro prezzo a livelli accettabili; anche se nella maggior parte dei casi c'è ancora un differenziale nei costi che l'utente finale deve essere disposto ad affrontare. La ragione principale di queste forme di sostegno è il grande vantaggio ambientale rispetto ai combustibili fossili.

Generalmente nell'analisi dell'impatto ambientale delle tecnologie fotovoltaiche si considerano quattro punti chiave, che sono i seguenti:

- Energy pay back time (EPBT)
- Emissione di gas serra
- Emissioni tossiche
- Rischi per la salute e la sicurezza

L'energy pay-back time (tempo di ritorno energetico) è il periodo di tempo necessario affinché l'energia utilizzata per produrre un modulo venga restituita dal modulo stesso, questo valore è strettamente collegato all'efficienza dei processi produttivi.

Anche le emissioni di gas-serra sono strettamente legate all'energia consumata nella produzione, quindi riducendo quest'ultima si riducono le emissioni, per quanto si debba considerare anche il contributo, seppur molto minore, di eventuali gas serra utilizzati nella produzione.

Le emissioni tossiche sono invece fortemente legate ai materiali utilizzati nel processo produttivo: in questo dobbiamo diversificare tra i materiali costituenti il dispositivo, come il silicio o il telluro di cadmio e i materiali usati per la produzione come i gas dopanti. Infine ci sono i rischi per la salute e la sicurezza, i primi relativi all'utente finale (durante l'uso) i secondi relativi ai lavoratori nell'impianto di produzione. Le emissioni associate al trasporto dei moduli sono invece insignificanti rispetto a quelle associate alla fabbricazione. Mentre per quel che riguarda il trasporto sono ancora solo lo 0,1-1% delle emissioni legate alla produzione. Una cosa molto importante quando consideriamo l'impatto ambientale delle diverse tecnologie fotovoltaiche è il tipo di fonti energetiche da cui deriva l'elettricità utilizzata negli impianti di produzione. Si assume che tutta l'elettricità fornita agli impianti produttivi, a parte la produzione di silicio, sia quella del sistema medio di elettricità per l'Europa continentale (UCTE). Per la produzione di silicio invece si presume che venga utilizzato un mix specifico di energia idroelettrica ed energia da turbine ad alta efficienza date le alte energie in gioco dovute alla cristallizzazione del silicio.

Allo stato attuale possiamo dividere il mercato fotovoltaico in due diverse tipologie di dispositivi:

- 1) Celle solari a silicio cristallino: mono e policristallino e a nastro ("ribbon")
- 2) Celle solari a film sottile: silicio amorfo,  $\text{CuIn(Ga)Se}_2/\text{CdS}$  (CIGS) e  $\text{CdTe/CdS}$  (CTS).

La sempre più ridotta disponibilità di combustibili fossili a basso costo e di facile accesso, associata alla crescente domanda di energia, ai problemi di inquinamento ambientale e al cambiamento climatico è percepita da vasti strati dell'opinione pubblica e della classe politica, nonché dalla comunità scientifica. Tale tendenza è stata recentemente formalizzata anche dall'Unione Europea che ha stabilito l'equazione  $20 + 20 - 20 = 2020$ , ovvero incrementare il risparmio energetico e l'utilizzo di fonti rinnovabili del 20% riducendo allo stesso tempo la produzione di CO<sub>2</sub> del 20% entro l'anno 2020. Questa coscienza è presente anche in Italia, paese povero di risorse energetiche convenzionali proprie, e quindi inesorabilmente obbligato ad esplorare lo sfruttamento di fonti alternative.

Tra le fonti rinnovabili l'energia solare risulta essere sicuramente la più attraente: il sole riversa sulla terra  $120000TW$  di radiazioni elettromagnetiche, in forma gratuita, abbondante, non inquinante e, sulla scala dei nostri tempi, inesauribile. La possibilità di utilizzare l'energia solare risulta particolarmente interessante anche perché questa può essere convertita in senza produrre prodotti inquinanti e scorie durante la conversione. Paesi come il nostro, inoltre, godono di una posizione geografica e di un clima privilegiati per lo sfruttamento di questa energia: si pensi che per soddisfare il fabbisogno elettrico complessivo italiano con le tecnologie oggi disponibili occorrerebbe coprire un'area pari allo 0.8% del territorio nazionale ( $2440km^2$ ). Analogamente, a livello mondiale, sappiamo che l'energia irradiata dal Sole fornisce in un'ora l'energia che il mondo consuma in circa un anno. La natura intermittente di questa fonte energetica esclude di poter fare affidamento solo su di essa, ma il fotovoltaico può sicuramente dare un valido contributo, anche se parziale, al fabbisogno di energia. La forza di questa tecnologia è in particolare nell'utilizzo diffuso e una tale risorsa andrebbe catturata e trasformata con diverse tecniche, alcune già disponibili, altre in via di studio.

La causa della scarsa diffusione del fotovoltaico risiede probabilmente negli alti costi dei materiali. Sebbene in oltre 50 anni di studi e costanti perfezionamenti si sia riusciti a ridurre in maniera consistente il prezzo delle celle solari, il costo al kWh dell'energia prodotta per questa via resta molto elevato e quindi questa tecnologia copre di fatto solo una fetta molto marginale della produzione mondiale.

Il mercato fotovoltaico è attualmente dominato da celle solari basate su giunzioni p-i-n di semiconduttori (tipicamente silicio). Questa tecnologia consente di ottenere rese di conversione di energia solare in elettricità dell'ordine del 10% fino al 35%. In genere è possibile reperire sul mercato celle fotovoltaiche a silicio con rese del 12-18% a prezzi accessibili. Tuttavia il silicio e la sua tecnologia di produzione hanno alti costi che non sembrano destinati a calare, rendendo la generazione di energia elettrica da tali dispositivi circa il doppio più costosa rispetto a quella prodotta con fonti convenzionali. Inoltre la tecnologia al silicio mostra una serie di svantaggi, quali:

- rigidità ed estetica del pannello;
- scarsa efficienza in condizioni di luce diffusa o cielo nuvoloso;
- minore efficienza per angoli di incidenza della luce differenti da quello ideale (circa 45°).

Un'alternativa emergente e molto più economica sono le celle solari a base di materiali organici o ibride organiche-inorganiche, che presentano una serie di interessanti proprietà: queste sono infatti caratterizzate da costi di produzione estremamente contenuti, leggerezza e flessibilità, possono essere depositate su diversi tipi di superficie (inclusi i tessuti), possono essere semi-trasparenti, flessibili ed in alcuni casi essere anche colorate a piacere.



*Figura 7: Pannelli fotovoltaici in silicio monocristallino.*

A partire dai primi esperimenti le efficienze delle celle fotovoltaiche organiche hanno oggi raggiunto valori molto alti e paragonabili a quelli di tecnologie ormai affermate da anni, con un progresso che ha assunto un andamento esponenziale a partire dagli ultimi anni. Le esigenze dei diversi settori tecnologici impongono miglioramenti continui delle caratteristiche strutturali ed ottiche di questi materiali: per questo motivo il settore è in forte evoluzione e sono presenti molti gruppi e società impegnate nello sviluppo di questa innovativa tecnologia. Il funzionamento delle celle organiche presenta strette analogie con quello delle celle inorganiche, ma anche vari ed importanti elementi di distinzione, che verranno discussi di seguito: le caratteristiche principali e di funzionamento di questi dispositivi verranno descritti in dettaglio alla fine di questo capitolo e nel prossimo (Capitolo 3:).

Nella Figura 2.2 è riportata la carta delle efficienze del National Renewable Energy Laboratory (NREL) aggiornata al 2016 (2). Il Laboratorio Nazionale per l'Energia Rinnovabile registra dal 1976 i valori dell'efficienza di conversione solare per le diverse tecnologie fotovoltaiche. I dispositivi inclusi in questo grafico hanno efficienze misurate in condizioni standard (densità di radiazione pari a  $J = 1\text{kW/m}^2 = 100\text{mW/cm}^2$ , temperatura di esercizio della  $T = 25^\circ\text{C}$ , distribuzione spettrale della radiazione secondo le norme IEC 60904-3 e AM1.5) e confermate da laboratori indipendenti. Si possono notare le grandi efficienze delle celle a multigiunzione (con record di efficienza oltre il 45% per celle a quattro giunzioni con concentratore), le efficienze solo in lieve crescita per le tecnologie ormai affermate (come le celle a base di silicio), e la breve ma rapida crescita di efficienza delle ultime celle solari organiche o ibride organiche inorganiche (in particolar modo le celle solari a base di perovskite, o PSC).

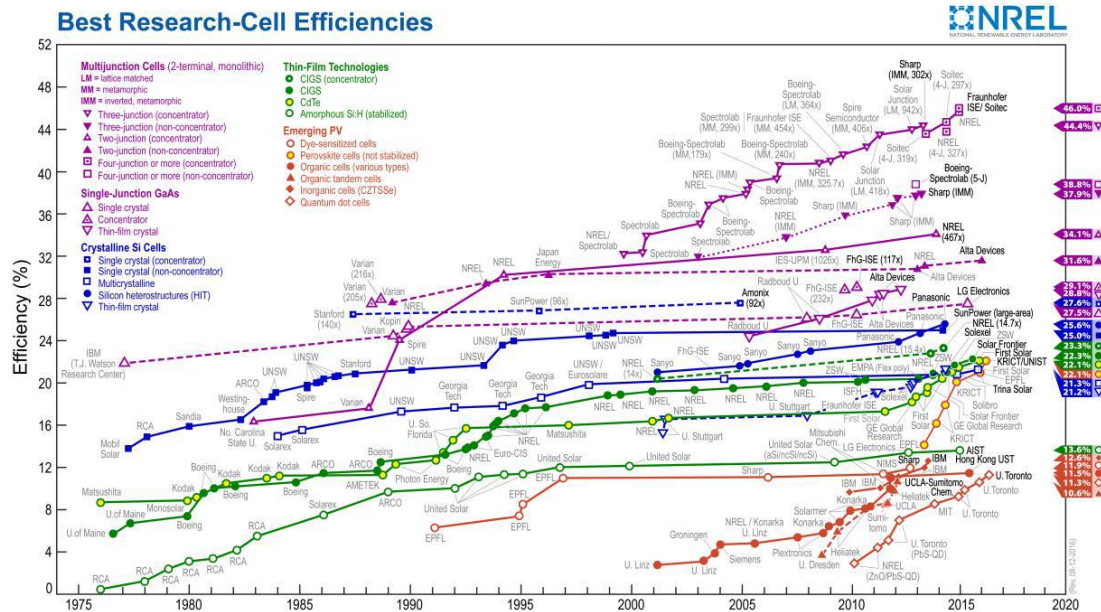


Figura 8: Carta delle efficienze certificate da NREL, con i record di efficienza per ciascuna tipologia di cella. Fonte: NREL Chart 2016 (2).

## 2.2 Caratteristiche e materiali

Una cella solare è un dispositivo in grado di trasformare la radiazione elettromagnetica proveniente dal sole, in corrente elettrica. Alla base del suo funzionamento vi sono due processi: l'assorbimento di luce e la generazione di corrente elettrica. Una cella fotovoltaica deve essere costituita da uno o più materiali opportunamente assemblati per permettere che entrambi questi processi siano svolti in maniera efficiente. Le proprietà elettriche dei materiali e le loro interazioni con i fotoni sono strettamente correlate, in quanto determinate dalla struttura elettronica dei materiali stessi e, quindi, dalla natura e dalla disposizione degli atomi che li compongono.

Tutte le celle solari sono costituite essenzialmente da due tipologie di materiali: quelli metallici, che costituiscono gli elettrodi, e quelli semiconduttori, che devono assorbire la luce e generare portatori di carica elettrica da convogliare agli elettrodi. È dunque opportuno ricordare che i metalli sono materiali nei quali la banda elettronica popolata di energia più elevata, la cosiddetta banda di valenza, è semi riempita. I semiconduttori e gli isolanti sono invece materiali nei quali la banda di valenza è completamente riempita e separata da un gap energetico dalla prima banda elettronica non occupata, detta banda di conduzione. La distinzione tra

semiconduttori e isolanti dipende dall'entità di questo band-gap: elevato negli isolanti, basso nei semiconduttori, nullo nei conduttori, come riportato in Figura 2.3.

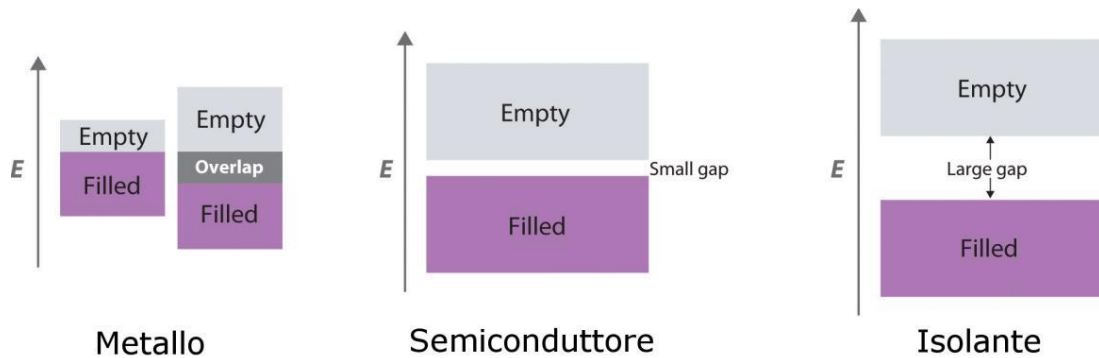


Figura 9: Band-gap per i diversi tipi di materiali: metalli, semiconduttori ed isolanti.

Nei metalli, in cui la banda di valenza è semi riempita, il band-gap è nullo, e a temperatura  $T > 0K$  ci sono sempre alcuni elettroni che si trasferiscono dai più alti livelli energetici occupati ai primi non occupati all'interno della stessa banda. Quando un elettrone viene eccitato a un livello superiore non occupato o parzialmente occupato acquista mobilità e diventa un portatore di carica negativo; allo stesso tempo lascia una lacuna (carica positiva) nel livello di provenienza incrementando la mobilità degli elettroni rimasti in questo livello. Poiché il band-gap è nullo nei metalli, questi sono buoni conduttori a qualsiasi temperatura e per lo stesso motivo sono in grado di assorbire e riemettere fotoni, apparendo opachi e riflettenti. Quando il band-gap è maggiore di zero si parla invece di materiali semiconduttori o isolanti, a seconda della grandezza del gap e della temperatura. In questo caso infatti, alcuni elettroni sono in grado di popolare la banda di conduzione creando un corrispondente numero di lacune nella banda di valenza, ma, poiché i portatori di carica sono pochi, la conducibilità di questi materiali è scarsa. Tuttavia è possibile "drogare" questi materiali sostituendo, per esempio, alcuni atomi con degli atomi sostitutivi contenenti o un elettrone in meno nel guscio di valenza o un elettrone in più. In entrambi i casi il numero di portatori di carica aumenta rispetto a quello dei semiconduttori intrinseci e di conseguenza cresce la conducibilità del materiale.

Un importante parametro caratteristico dei solidi è l'energia di Fermi ( $E_F$ ), che è il valore di energia per il quale l'occupazione elettronica media, derivata dalla

*statistica di Fermi-Dirac*, è pari a  $\frac{1}{2}$ . Alle temperature di interesse coincide con il potenziale chimico elettronico ovvero con l'energia libera media necessaria per estrarre un elettrone dal materiale. Nei metalli l'energia di Fermi, che è anche detta funzione di lavoro, cade a metà della banda di valenza, mentre nei semiconduttori giace all'interno del band-gap. Quando si considerano materiali diversi a contatto tra loro, alla giunzione i potenziali chimici devono eguagliarsi e i livelli di Fermi dei due materiali devono allinearsi. Nella zona prossima alla superficie di contatto si stabilirà quindi un campo elettrico dovuto agli elettroni che migrano da un materiale all'altro finché non si raggiunge una situazione di equilibrio.

### **2.3 Assorbimento della radiazione solare**

Qualsiasi materiale è in grado di assorbire fotoni con energia  $h\nu$  (dove  $h$  è la *costante di Planck* e  $\nu$  la frequenza) se questa è maggiore o uguale alla differenza di energia (*energy-gap*) tra il più basso livello energetico non occupato da elettroni e il più alto livello energetico occupato. Nei solidi cristallini (materiali inorganici) questo valore è il band-gap, ovvero la differenza di energia tra il più basso livello energetico della banda di conduzione e il più alto livello energetico della banda di valenza. Nei materiali organici invece il gap corrisponde alla differenza di energia tra il più basso orbitale molecolare non occupato (*LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e il più alto orbitale molecolare occupato (*HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital*).

In linea di principio è possibile costruire dispositivi in grado di funzionare come celle solari utilizzando anche diversi tipi di materiale e diverse architetture strutturali. Gli elementi costitutivi indispensabili sono rappresentati da almeno un materiale semiconduttore, caratterizzato da un gap che garantisca l'assorbimento di fotoni nel visibile, e da una coppia di elettrodi, dei quali uno trasparente o semitrasparente, ai quali convogliare i portatori di carica.

Una classica cella solare è tipicamente composta da una giunzione p-i-n di due semiconduttori. Quando questa viene irradiata con onde elettromagnetiche, i fotoni, se hanno una frequenza  $\nu$  tale che la loro energia  $E = h\nu$  risulti maggiore o uguale a quella del band-gap del materiale, possono essere assorbiti provocando l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. Se il dispositivo è

collegato con un circuito elettrico esterno gli elettroni si muoveranno nella banda di conduzione del materiale n verso il catodo mentre le lacune migreranno nel materiale p verso l'anodo. In questo modo nel circuito circolerà una corrente elettrica. I livelli energetici rappresentativi dell'anodo e del catodo corrispondono all'energia di Fermi dei metalli costituenti gli elettrodi in condizione di corto circuito e sono allineati all'energia di Fermi della giunzione p-i-n. Il principio di funzionamento di una cella solare al silicio è rappresentato in Figura 2.4.

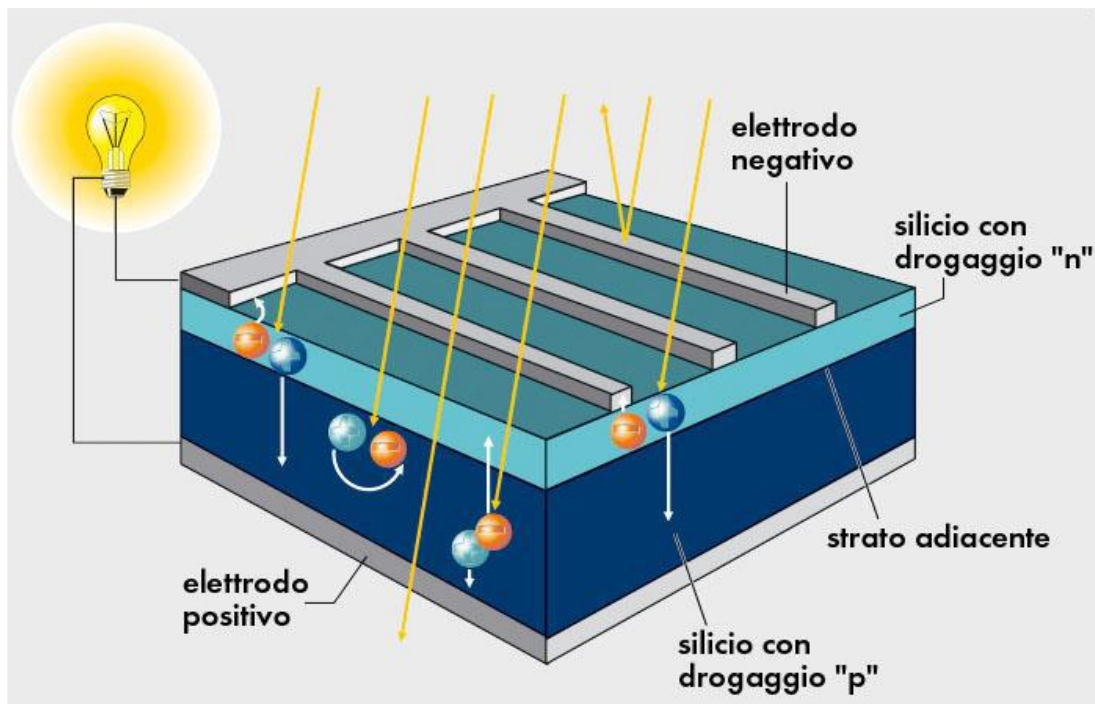


Figura 10: Funzionamento di una cella solare a giunzione p-i-n.

Alcuni materiali organici e polimerici sono classificati come semiconduttori e sono in grado di assorbire fotoni: in particolare più sono estesi il sistema coniugato e la delocalizzazione elettronica, tanto più il gap *HOMO-LUMO* diminuisce fino ad essere compatibile con l'assorbimento di fotoni. Tipicamente materiali organici come il pentacene, coloranti organici o polimeri coniugati sono in grado di soddisfare le condizioni di assorbimento di fotoni desiderate. Nei materiali organici di questo tipo l'assorbimento di fotoni genera stati eccitati (detti *eccitoni*, coppie legate di elettroni e lacune) attraverso il trasferimento di elettroni dall'*HOMO* al *LUMO*, ma questo fenomeno non porta necessariamente alla formazione di portatori di carica come nel

caso dei materiali semiconduttori inorganici. Gli eccitoni fotogenerati nelle sostanze organiche sono fortemente legati e non dissociano spontaneamente in cariche separate. La loro dissociazione richiede circa  $100\text{meV}$  di energia, quindi è necessario un campo elettrico di una certa intensità. Perché un eccitone si dissocia, questo deve giungere in prossimità di una giunzione con un altro materiale con caratteristiche elettroniche diverse, in grado di estrarre l'elettrone dalla molecola eccitata creando una coppia di portatori liberi (elettrone/lacuna). Una volta separate, il trasporto di queste cariche libere verso gli elettrodi nei materiali organici procede per *hopping*, tra stati localizzati, e non dentro ad una banda di conduzione come avviene per i semiconduttori inorganici. Pertanto si avrà a che fare con valori di mobilità più bassi (anche a causa del disordine molecolare) e con fotocorrenti molto sensibili alla temperatura.

#### 2.4 Modello circuitale di una cella solare

In generale una cella fotovoltaica ideale può essere schematizzata come un generatore di corrente in parallelo al quale è posto un diodo (Figura 2.5). La fotocorrente generata da una cella solare sotto illuminazione, in condizioni di corto circuito, è fortemente legata alla quantità di luce incidente su di essa.

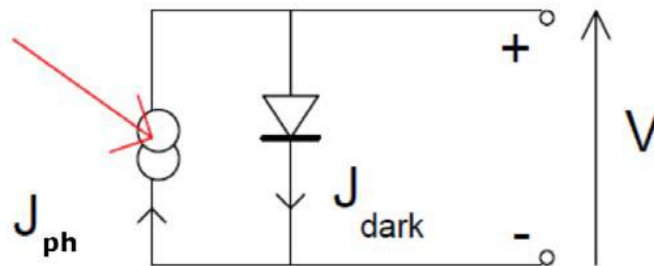


Figura 11: Circuito equivalente per una cella solare ideale.

La tensione ai capi di questo semplice circuito, quando i terminali sono isolati (ovvero si chiudono su un'impedenza infinita) è detta tensione di circuito aperto ed è indicata dal simbolo  $V_{OC}$  (*Open Circuit Voltage*). La corrente erogata dalla cella quando questi terminali sono cortocircuitati (impedenza nulla) è invece detta

corrente di corto circuito, ed è indicata con  $ISC$  (*Short Circuit Current*) Per qualunque altro carico  $RL$  connesso ai terminali della cella, la tensione  $V$  varia tra  $0V$  e  $VOC$  generando una corrente  $I$ , legata alla nota relazione  $V = R \cdot I$ ; analogamente la corrente  $I$  assume valori compresi tra  $0A$  e  $ISC$ . La densità di fotocorrente generata in queste condizioni operative ( $JSC$ ) è legata alla radiazione incidente mediante l'efficienza quantica della cella (*Quantum Efficiency* –  $QE$ ). L'efficienza  $QE(E)$  è la probabilità per cui ad un fotone incidente sulla cella con energia  $E$  corrisponda l'estrazione di un elettrone utile verso il circuito esterno.

Si ha di conseguenza:

$$J_{sc} = q \int b_s(E) \cdot QE(E) \cdot dE$$

dove  $b_s(E)$  è la densità spettrale del flusso di fotoni incidenti, ovvero il numero di fotoni con energia compresa tra  $E$  ed  $E+dE$ , incidente su una porzione di area unitaria in un tempo unitario. L'efficienza quantica ( $QE$ ) dipende fortemente dal coefficiente di assorbimento dei materiali di cui è composta la cella solare, dall'efficienza di separazione di carica, e dall'efficienza di estrazione della stessa. Quando viene connesso un carico si sviluppa di conseguenza una differenza di potenziale ai capi della cella solare. La caduta di tensione su  $RL$  tende a polarizzare direttamente il diodo, producendo una corrente che scorre in senso opposto a quella fotogenerata: questa corrente inversa è detta *dark current* o  $IDARK$ , in analogia con la corrente che si ha in condizioni di buio. Le celle solari infatti, se non sottoposte ad illuminazione, assumono un comportamento da diodo, in cui la densità di corrente varia come:

$$J_{DARK}(V) = J_0 (e^{qV/kBT} - 1)$$

dove  $J_0$  è una costante,  $kB$  è la costante di Boltzmann e  $T$  è la temperatura espressa in gradi kelvin.

Dunque la corrente effettivamente uscente dalla cella solare, legata alla caratteristica corrente-tensione del dispositivo, può essere approssimata dalla somma della

corrente fotogenerata di corto circuito e della *dark current*. La corrente che circola su un eventuale carico è quindi data da:

$$I(V) = I_{PH} - I_{DARK}(V)$$

o analogamente, in funzione della densità di corrente:

$$J(V) = J_{PH} - J_{DARK}(V)$$

Approssimando il diodo come un dispositivo ideale quest'ultima formula diventa:

$$J(V) = J_{PH} - J_0(e^{qV/kBT} - 1)$$

Quando i contatti sono isolati, ovvero la cella è chiusa su un'impedenza infinita, la tensione assume il suo massimo valore *VOC*. Sempre ipotizzando il diodo come ideale, si ha quindi:

$$V_{OC} = kBT/q \ln(J_{PH} / J_0 + 1)$$

che evidenzia come la tensione di circuito aperto cresca in modo logaritmico con l'intensità della luce che incide sulla zona attiva della cella solare. Il prodotto tra corrente e tensione risulta positivo fin tanto che la tensione sta nel range tra 0 e *VOC*, e la cella genera effettivamente potenza. Se la tensione *V* diventa minore di zero, la cella illuminata invece di generare potenza la consuma; allo stesso modo per tensioni *V* maggiori di *VOC* la cella torna a consumare potenza anziché generarla (in quanto la corrente *I* diventa minore di 0). Il circuito elettrico equivalente di cella solare è allora assimilabile ad un generatore di corrente posto in parallelo ad un diodo (Figura 2.5). Quando la cella è illuminata, se ideale, produce una corrente proporzionale alla intensità della radiazione luminosa, e questa fotocorrente si divide tra il diodo e il carico, in un rapporto che dipende dal carico stesso e dalla intensità luminosa.

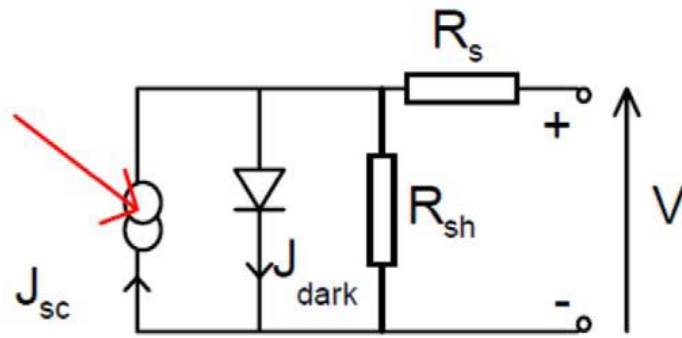


Figura 12: Modello equivalente di una cella solare reale, con resistenza serie  $R_s$  e resistenza parallelo  $R_{sh}$ .

Tuttavia in una cella solare reale la potenza generata viene però anche dissipata, in parte sulle resistenze di contatto ed in parte a causa di correnti perdita (*leakage current*). Questi effetti sono assimilabili all'effetto di due resistenze parassite applicate alla cella, una in serie (denominata  $R_S$ ) ed una in parallelo ( $R_{SH}$ ), come illustrato in Figura 2.6. La resistenza serie è legata alla resistenza del substrato ed alle resistenze di contatto che nascono tra le superfici dei vari materiali che compongono il dispositivo, e ha un effetto importante qualora vi fossero alte densità di corrente. La resistenza parallelo

(*shunt*) è legata alle correnti di perdita attorno al dispositivo e tiene conto del fatto che una parte dei portatori generati ricombina senza raggiungere i contatti. Questa diminuisce se sono presenti difetti nella struttura del semiconduttore, quali impurità o irregolarità. L'effetto della variazione della resistenza serie o parallelo sulla caratteristica IV sono illustrate nella Figura 2.7. Includendo gli effetti delle resistenze parassite, la densità di corrente erogata al carico diviene:

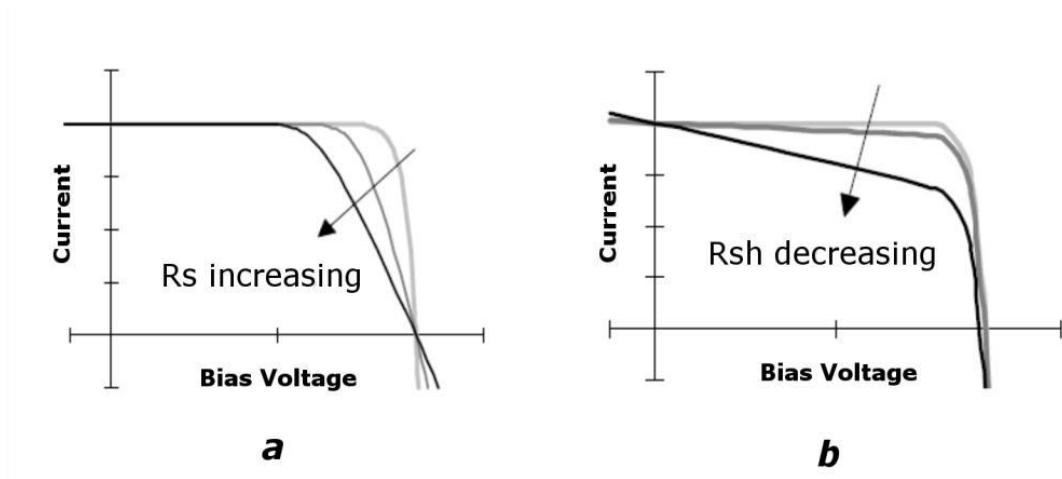


Figura 13: Effetto dell'aumento della resistenza parassita serie (a) e della diminuzione della resistenza parassita parallelo (b) sulle curve di caratterizzazione IV di una cella solare.

## 2.5 Figure di merito

Descriviamo brevemente i diversi parametri che caratterizzano una cella solare. Questi parametri (o *figure di merito*) stabiliscono quanto efficace è una cella solare a convertire la luce solare in elettricità. Indipendentemente dalla struttura dai materiali con cui sono composte, il fenomeno alla base del funzionamento delle celle solari è l'effetto fotovoltaico e si possono definire le stesse figure di merito per qualsiasi tipologia di questi dispositivi.

Come detto in precedenza, il range operativo di una cella solare, ossia l'intervallo di tensione nel quale essa fornisce potenza al carico, va da 0 a  $V_{OC}$ . Se la tensione risulta  $V < 0$  oppure  $V > V_{OC}$ , la cella illuminata assorbe potenza anziché generarla. La densità di potenza erogabile da una cella solare è definita come:

$$P = J \cdot V$$

dove  $J$  è la densità di corrente e  $V$  la tensione sulla cella, come già indicato.

La potenza generata raggiunge il suo valore massimo ( $P_{max}$ ) in corrispondenza di un determinato punto di lavoro della cella solare, a cui corrispondono dei valori ben precisi di tensione e densità di corrente, indicati con  $V_m$  e  $J_m$ . Per cui il carico ideale per cui la cella solare eroga la massima potenza è dato da  $V_m/J_m$  e di conseguenza il valore massimo di potenza raggiungibile è:

$$P_{max} = J_m \cdot V_m$$

Una figura di merito fondamentale per le celle solari è il cosiddetto *fattore di forma* o *Fill Factor (FF)*, che è definito dal rapporto

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Questo descrive la “quadratura” della caratteristica J-V, ovvero di quanto si discosta la caratteristica J-V dalla caratteristica ideale della cella operante al suo punto di lavoro (Figura 2.8).

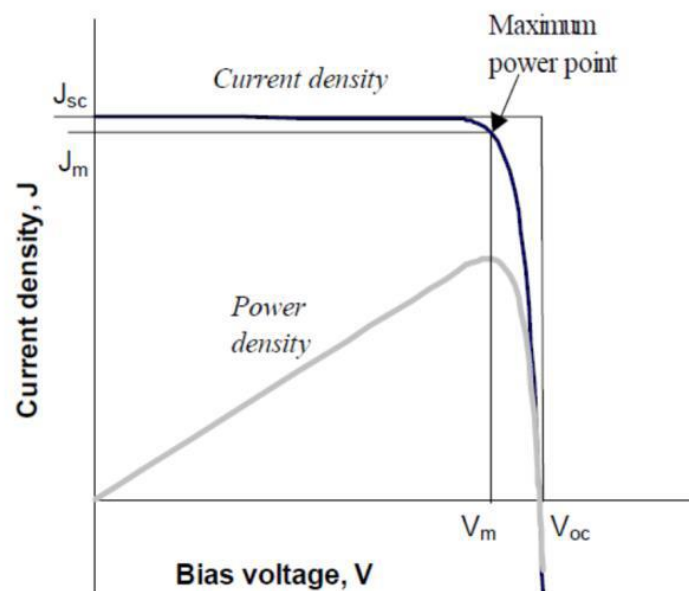


Figura 14: Caratteristica J-V e P-V di una cella solare. In figura sono evidenziati i valori operativi  $V_m$  e  $J_m$  del punto operativo ideale del dispositivo, il punto di massima potenza generata (mpp), la tensione di circuito aperto e la corrente di corto circuito.

Se la cella fosse ideale la corrente di uscita sarebbe costante, indipendentemente dal carico utilizzato, per  $V < VOC$ . In queste condizioni risulterebbe  $V_m = VOC$ ,  $J_m = J_{SC}$  e di conseguenza  $FF = 1$ . Essendo un indice di idealità, il  $FF$  è fortemente dipendente da elementi parassiti quali resistenze serie e/o parallelo.

Un'altra figura di merito importante è l'efficienza o rendimento della cella (indicata con la lettera  $\eta$ ), che corrisponde al rapporto tra la densità potenza generata al punto di lavoro ideale (massima densità di potenza erogabile) e la densità di potenza della radiazione incidente sulla cella (indicata con  $P_i$ ). L'efficienza  $\eta$  è quindi definita dal rapporto:

$$\eta = P_{max} / P_i$$

L'efficienza è legata evidentemente alla corrente di corto circuito e alla tensione di circuito aperto della cella mediante il Fill Factor ed è una misura della capacità della cella di convertire la radiazione incidente in corrente elettrica.

Oltre ad un rendimento elettrico è possibile definire un'efficienza quantica esterna o *EQE* (*External Quantum Efficiency*) definita dal rapporto tra il numero di coppie elettrone lacuna estratte ed il numero di fotoni incidenti sulla cella:

$$EQE = \frac{\text{numero coppie elettrone/lacuna estratte}}{\text{numero fotoni incidenti sulla cella}}$$

A questa è direttamente associata e l'efficienza quantica interna o *IQE* (*Internal Quantum Efficiency*), che misura l'efficienza del processo di generazione della carica ed è definita come il rapporto tra il numero di coppie elettrone lacuna estratte ed il numero di fotoni assorbiti dallo strato attivo della cella:

$$IQE = \frac{\text{numero coppie elettrone/lacuna estratte}}{\text{assorbiti dallo strato attivo}}$$

L'efficienza quantica esterna ed interna sono legate dalla semplice relazione  $EQE = \alpha \cdot IQE$  dove  $\alpha$  indica il rapporto tra la radiazione assorbita nello strato attivo e la radiazione totale incidente.

Tutti questi parametri sono fondamentali per comprendere ed analizzare le performance di una cella solare, e sono definiti in base a particolari condizioni: lo standard comunemente utilizzato per definire queste figure di merito (*Standard Test Condition – STC*) è lo spettro ottenuto con *Air Mass 1.5 G*, che corrisponde ad una densità di potenza incidente pari a  $P_i = 1kW/m^2 = 100mW/cm^2 = 1sun$ , ad una temperatura di  $25^\circ C$ .

## 2.6 Principali tipologie di celle solari

La maggior parte delle celle solari attualmente in commercio sono composte da silicio, ma nel corso degli anni sono stati sviluppati numerosi tipi di dispositivi fotovoltaici, realizzati con diversi materiali e con diverse proprietà. Al giorno d'oggi esiste una vasta gamma di tecnologie fotovoltaiche ed esse sono generalmente classificate in tre generazioni, a seconda del materiale di base utilizzato, del loro costo e del livello di maturità raggiunto (Figura 2.9).

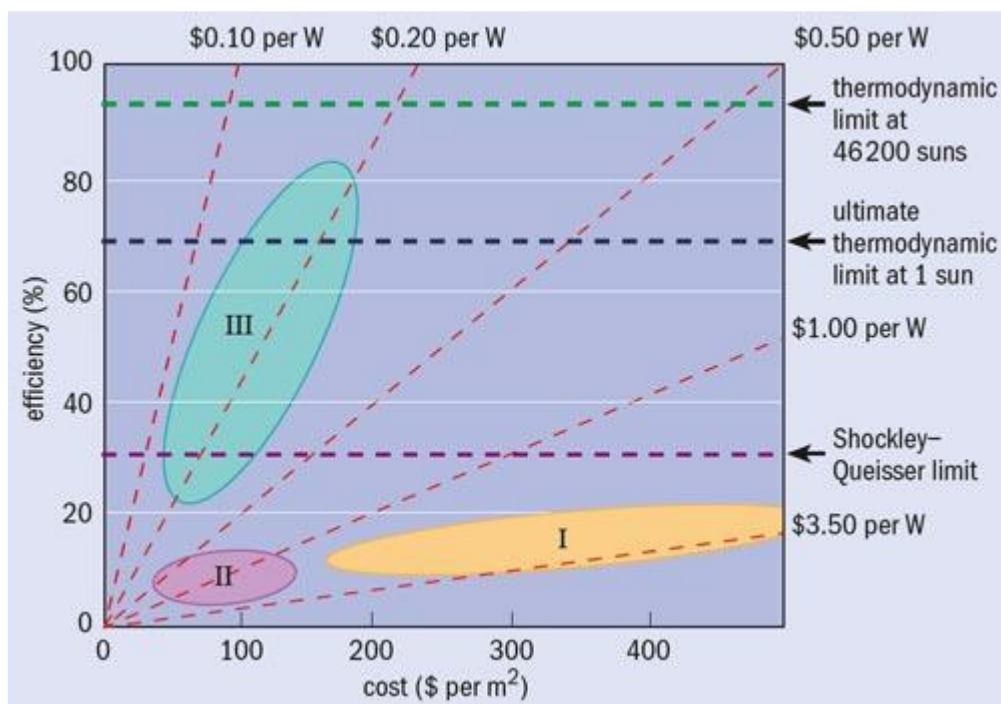


Figura 15: Efficienza e costi per le tre generazioni di celle fotovoltaiche.

### Prima generazione

La prima generazione di celle solari è basata su wafer in silicio monocristallino e policristallino. La sua commercializzazione iniziò nel 1963, quando la Sharp Corporation® produsse il primo modulo in silicio cristallino ed in Giappone venne installato il primo sistema fotovoltaico. Questi dispositivi utilizzano una singola giunzione tra due semiconduttori (uno di tipo n e uno di tipo p), che viene in seguito incapsulata e completata per realizzare il dispositivo fotovoltaico. Circa il 90% delle

celle solari nel mondo sono realizzate a partire da wafer di silicio cristallino (c-Si), tagliato da grandi lingotti: questi sono cresciuti in laboratori con un elevato grado di purezza e tramite processi che richiedono un gran dispendio energetico e molto tempo per essere completati.



*Figura 16: Diversi esempi di celle solari e pannelli di prima generazione basati principalmente su silicio di tipo monocristallino o policristallino.*

Le celle di prima generazione mostrano efficienze comprese tra il 15% e il 20% e sono attualmente le più diffuse e dominanti nel mercato fotovoltaico. I punti di forza di queste celle solari sono la loro grande stabilità e le buone prestazioni. Tuttavia questi dispositivi richiedono molta energia per la realizzazione e sono necessariamente installati su pannelli rigidi. Dopo più di venti anni di ricerca e sviluppo in questo campo con ottimi risultati, l'industria fotovoltaica dovette riconoscere che l'economia delle celle prodotte secondo queste metodologie era dominata principalmente dal costo delle materie prime. Non era più possibile abbattere le spese di produzione se non cambiando l'orizzonte tecnologico.

## **Seconda generazione**

Negli anni '70 si arrivò alla seconda generazione, la tecnologia dei materiali a film sottile. Le celle solari di prima generazione sono realizzate a partire da sottili wafer con spessore di circa 200 $\mu\text{m}$ , le celle solari a film sottile sono invece dispositivi circa 100 volte più sottili, costituite da strati di semiconduttore di circa 1-4 $\mu\text{m}$  di spessore, depositati su substrati economici.

La maggior parte di queste celle sono sempre realizzate in silicio, ma in una differente forma, conosciuta con il nome di silicio amorfo (a-Si), in cui gli atomi sono riarrangiati in modo casuale invece di essere ordinati secondo una precisa struttura cristallina. Altri dispositivi appartenenti a questa generazione sono realizzati con altri materiali: i principali sono le celle a base di Cd-Te (tellururo di cadmio), e le celle CIGS (di-seleniuro di rame indio gallio). Indipendentemente dal semiconduttore coinvolto, dal momento che vengono eliminati i wafer, questa tecnologia offre buone prospettive di una notevole riduzione nel costo dei materiali, a parità di assorbimento della luce a confronto con celle solari della generazione precedente.

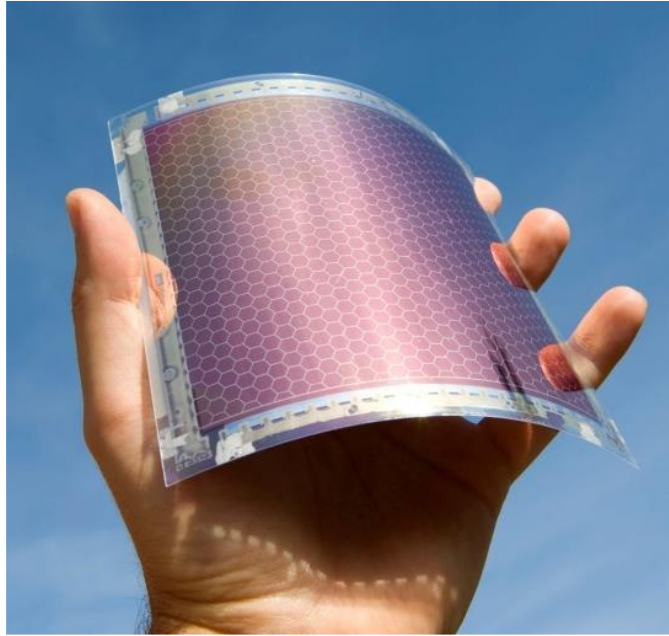


*Figura 17: Pannello solare a film sottile di seconda generazione, realizzato su un substrato in plastica flessibile.*

Grazie al loro spessore molto ridotto, della leggerezza e flessibilità, le celle di seconda generazione possono essere applicate facilmente su svariate superfici, come vetro, polimeri o metalli e possono essere assemblati su strutture flessibili e leggere. Tuttavia ciò che queste celle guadagnano in flessibilità lo perdono in prestazioni, infatti la loro efficienza si attesta attorno al 10%-15%: questo è uno dei motivi per cui, nonostante i vantaggi pratici, questo tipo di celle hanno avuto solo un piccolo impatto nel mercato dei dispositivi fotovoltaici. Inoltre la loro realizzazione include ancora processi sotto vuoto e trattamenti ad alte temperature, e quindi ad alto consumo energetico, e sono in parte basate su materiali non molto diffusi sulla superficie terrestre, il che risulta un fattore altamente limitante per la loro diffusione. Oggi le celle solari a film sottile cominciano ad essere distribuite sul mercato in quantità significative. Sul fronte dell'efficienza, con il tempo, ci si aspetta che la tecnologia di seconda generazione cresca costantemente per colmare il divario tra le sue prestazioni e quelle dei dispositivi di prima generazione.

### **Terza generazione**

Una classe di celle solari a film sottile emersa di recente è stata chiamata terza generazione: questa fa riferimento a dispositivi che hanno il potenziale di superare gli attuali limiti di efficienza e che sono basati su materiali innovativi. Le ultime tecnologie combinano le migliori caratteristiche della prima e seconda generazione di celle: promettono cioè un'alta efficienza, sono realizzate con materiali diversi dal silicio, come ad esempio polimeri organici, cristalli di perovskite, nanotubi e coloranti, e utilizzano processi e tecnologie per la realizzazione a basso costo, spesso ricavati dalle tecnologie tipiche della stampa. Idealmente scelte di questo tipo dovrebbero rendere queste celle meno costose e più facili da realizzare rispetto alla prima e seconda generazione. L'obiettivo è chiaramente migliorare le celle solari attualmente in commercio rendendole più efficienti e rendendo l'energia solare meno costosa in modo che possa essere utilizzata più facilmente e da più persone.



*Figura 18: Celle solari di terza generazione realizzate con materiali organici, trasparenti, colorate e su substrati in plastica o vetro.*

Una nuova classe di celle solari attualmente molto studiate sono le celle solari a base di perovskite, che mostrano un grande potenziale di efficienza, di oltre il 20% per dispositivi non stabilizzati e di area molto piccola (2). Altri dispositivi interessanti sono le celle polimeriche, che offrono molti vantaggi, come una produzione su larga scala semplice, veloce ed economica e l'utilizzo di materiali che sono poco costosi. Tuttavia le performance e la stabilità di queste nuove celle solari sono ancora limitate se confrontate con la prima generazione: la maggior parte del lavoro e dello sviluppo di questi dispositivi è quindi realizzato nei laboratori e non è ancora disponibile sul mercato.

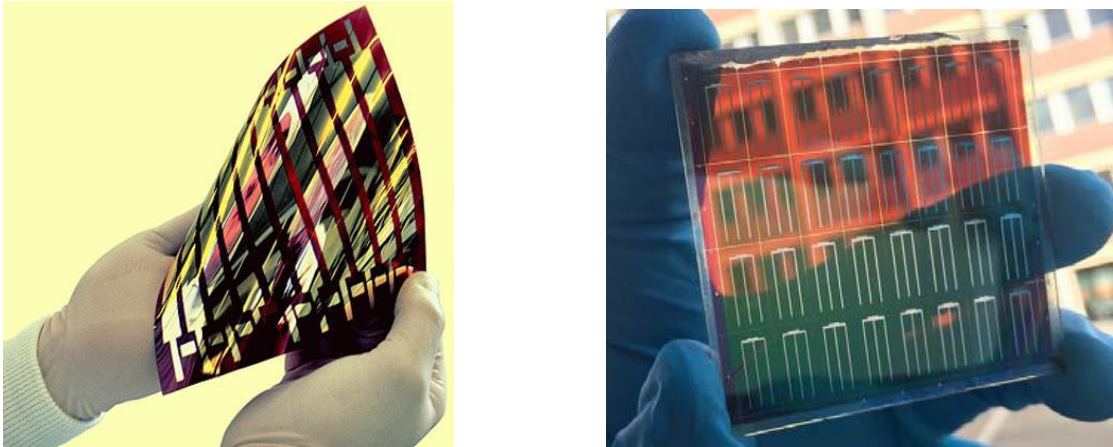
A questa categoria di celle appartengono anche le celle a multigiunzione (realizzate con diversi strati o diversi materiali semiconduttori), molto costose ma ad alte prestazioni (sono attualmente le celle con la maggior efficienza assoluta). Queste tuttavia hanno solo poche possibilità di applicazioni commerciali, in quanto hanno un costo di produzione elevatissimo, e sono quindi limitate a pochi utilizzi particolari.

## 2.7 Celle solari organiche

Negli ultimi anni c'è stato un grande interesse nella ricerca di celle solari fotovoltaiche realizzate con materiali più economici ma allo stesso tempo con buone prestazioni, appartenenti alla cosiddetta terza generazione. Tra queste rientrano anche le recenti celle fotovoltaiche organiche, ovvero tutti quei dispositivi la cui parte fotoattiva è basata (almeno in parte) su composti organici del carbonio. Nella realizzazione di questo tipo di celle fotovoltaiche risulta primaria la ricerca di materiali a basso costo, facilmente reperibili ed a basso impatto ambientale (sia nella produzione che nello smaltimento), tutte caratteristiche condivise dalle ultime celle solari sviluppate, di tipo organico o ibrido (organico-inorganico). La struttura e il funzionamento di questi dispositivi sono simili ma non uguali a quelli delle tradizionali celle al silicio: i materiali utilizzati (organici o ibridi) vengono tipicamente interposti tra due elettrodi conduttivi, uno dei quali almeno è in grado di far penetrare la luce dall'esterno garantendo un certo grado di trasparenza. Lo strato fotoattivo della cella, tipicamente molto sottile, assorbe la luce incidente e genera carica libera, che viene successivamente estratta dagli elettrodi. Il tutto è realizzato su un substrato tipicamente in vetro o plastica flessibile. A seconda del tipo di cella e dei materiali utilizzati cambia il tipo di assorbimento della luce e la separazione delle cariche nella cella. La gamma di celle solari organiche è ormai molto ampia e si ritrova in diversi stadi di ricerca e maturazione tecnologica. Questa categoria di dispositivi comprende: le celle organiche o polimeriche (bulk-heterojunction, la cui parte attiva è totalmente organica o polimerica), le celle sensibilizzate a colorante (DSSC, la cui regione attiva è costituita da un pigmento, da ossido di titanio e da un elettrolita), le celle ibride organiche/inorganiche (in particolare le celle solari a base di perovskite, PSC). Le tipologie più importanti di questo tipo di celle saranno descritte brevemente in questo e nel prossimo capitolo.

Tutti questi dispositivi sono molto interessanti, non solo per l'utilizzo di materiali organici, ma anche in quanto le tecniche di fabbricazione sono più semplici da attuare e con costi di produzione molto ridotti. Infatti, il grande vantaggio dei materiali organici o ibridi risiede nel fatto che questi possono essere depositati su larghe aree e a costi molto ridotti, spesso direttamente in soluzione liquida, come veri e propri inchiostri o paste. È possibile quindi usare metodi tipici dell'industria della

stampa e applicarli nel campo del solare organico, eliminando così gli alti costi di materiale e di processo tipici dell'industria a semiconduttore, in cui la purezza e le alte temperature richieste per la liquefazione, cristallizzazione e drogaggio dei materiali inorganici provocano un enorme dispendio energetico ed economico, oltre a causare inquinamento e scarichi nocivi per l'ambiente.



*Figura 19: Esempio di celle solari organiche su substrato in plastica flessibile o vetro. Si può notare la trasparenza e la particolare colorazione dei dispositivi.*

I materiali organici o ibridi, invece, una volta depositati assumono la forma di vere e proprie pellicole, che sono fino ad oltre mille volte più sottili dei wafer in silicio. I materiali sono anche compatibili con film o rotoli di plastica e depositabili su substrati trasparenti flessibili con sensibili vantaggi nei costi, nel trasporto, nel risparmio di materiale e nella facilità d'installazione. I processi di fabbricazione da impiegare sono facilmente estensibili alla produzione di pannelli su larghe aree e su substrati flessibili o film di plastica. In futuro, attraverso anche lo sviluppo di tecniche di incapsulamento efficaci per substrati flessibili, ciò può aprire una vasta serie di nuove possibilità di integrazione, di applicazioni e di mercati: un semplice esempio può essere la possibilità di rivestire, con delle pellicole fotovoltaiche, una gran varietà di superfici (non necessariamente piane) rendendole produttrici di energia al contatto con la luce.

Si prevede che lo sviluppo dei vantaggi esposti e i miglioramenti in efficienza e tempi di vita possano portare nel prossimo futuro il costo del fotovoltaico dai circa 6-

12€/Wp dei pannelli in silicio odierni a circa 2€/Wp o meno, rendendo finalmente competitivo il fotovoltaico con le fonti di energia odierne e aprendo un vasto numero di possibilità e applicazioni.

## 2.8 Celle solari polimeriche

Le celle solari polimeriche (Figura 20) possiedono la classica struttura a “pila” o “sandwich”, dove la zona attiva di materiale organico è composto dalla mescolanza (*blend*) di due polimeri (uno di tipo accettore e uno di tipo donatore), alla cui interfaccia, avviene la separazione dei portatori di carica. Questo strato organico è semplicemente compreso tra i due elettrodi di anodo e catodo (uno dei quali semitrasparente). L’evoluzione della chimica organica ha consentito lo sviluppo di una moltitudine di polimeri (tra i più importanti il *P3HT* e il *PCBM*) permettendo di ottenere innumerevoli modifiche alle proprietà ottiche ed elettriche della cella.

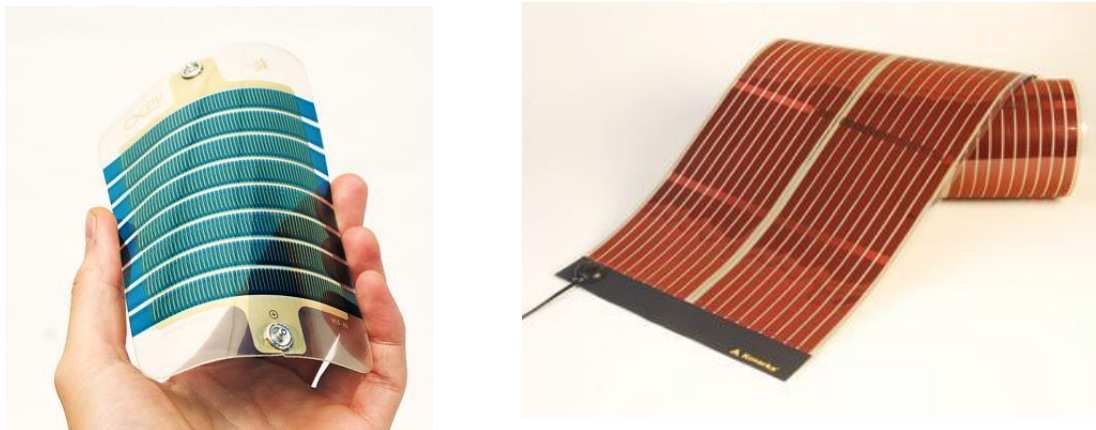
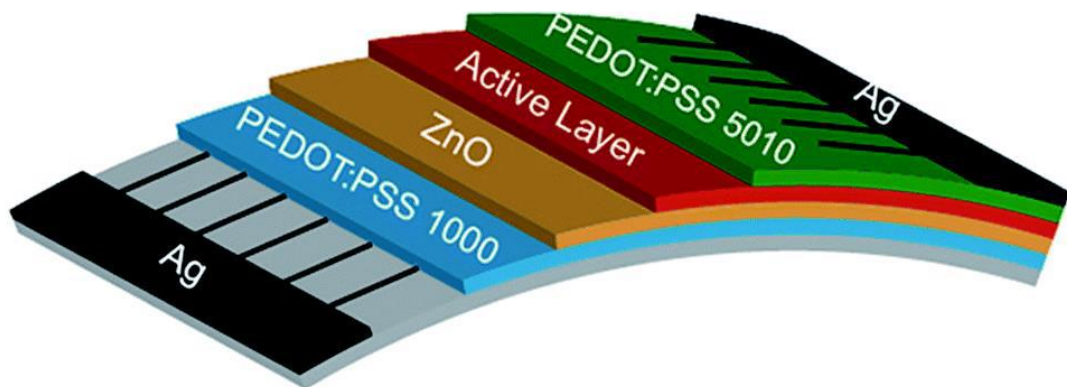


Figura 20: Una cella solare polimerica su substrato flessibile in plastica.

Una cella singola ha tipicamente una forma quadrata o rettangolare ed il suo incapsulamento è realizzato in vetro o plastica (a seconda del materiale il dispositivo è quindi rigido o pieghevole). La regione attiva è data dalla mescolanza (*blend*) di materiali polimerici, come ad esempio il *PCBM* e il *P3HT*, ed è spessa qualche centinaio di nanometri, a seconda dei materiali utilizzati. I due polimeri fanno da accettore e donatore per gli elettroni ed allo stesso tempo da strati di trasporto per la

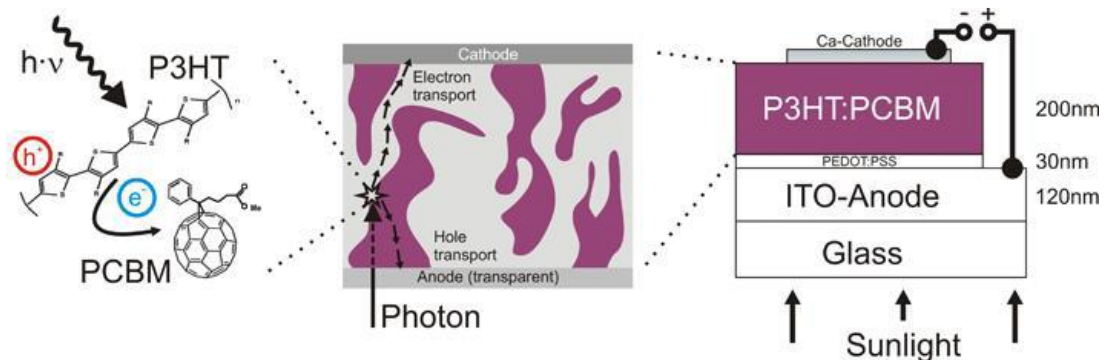
carica libera. La forma dei contatti è tale da ricoprire quasi tutta l'area della *blend*: l'anodo, esposto direttamente alla luce, è composto da una griglia tipicamente in argento, da *PEDOT:PSS* e da ossido di zinco (*ZnO*); analogamente il catodo (sul retro della cella) è composto da un materiale conduttore di lacune, da *PEDOT:PSS* e da una griglia di argento (*Ag*). La tipica struttura di questo tipo di celle è riportata in Figura 21.



*Figura 21: Schema generale di una cella solare polimerica realizzata con PEDOT:PSS, ossido di zinco (ZnO) e contatti in argento.*

Il funzionamento della cella è basato sullo scambio di portatori di carica tra accettore e donatore. Quando la cella polimerica è illuminata vengono fotogenerati degli eccitoni all'interno del blend. L'eccitone è una quasiparticella (ovvero un particolare stato fisico di più particelle interagenti, nello specifico è lo stato legato di un elettrone e una lacuna) che descrive lo stato eccitato di un solido, ovvero il passaggio di quanti di energia attraverso la materia a seguito di una stimolazione. Ogni singolo eccitone è posizionato all'interno di uno o dell'altro polimero: una volta fotogenerato questo si sposta, per diffusione, e per opera del campo elettrico interno alla cella viene separato, dando vita a una coppia di polaroni liberi. Il campo elettrico esercita la propria influenza su elettrone e lacuna, che vengono condotti verso gli elettrodi; la conduzione è ovviamente più efficace se i portatori risiedono nel polimero più adatto a trasportarli. La separazione degli eccitoni, prodotti all'interno della regione attiva è

più efficace se l'area di contatto tra i due polimeri è massimizzata: più quest'area è ampia e più è facile che gli elettroni e le lacune siano separati e correttamente trasportati ai rispettivi elettrodi. Per questo motivo si è incrementata la superficie di contatto tra le due tipologie di materiale rendendola una superficie frattale e ad elevata estensione realizzando la cosiddetta cella bulk-heterojunction, rappresentata in Figura 22.



*Figura 22: Struttura e composizione della regione attiva di una cella polimerica bulk-heterojunction (a base di P3HT e PCBM). Nella rappresentazione è riportato anche il funzionamento del dispositivo, con la separazione delle cariche nel blend.*

Lo strato attivo di questa cella consiste in un *blend* dei due materiali con dimensioni confrontabili con la lunghezza di diffusione dell'eccitone; in tal modo, dovunque sia fotogenerato l'eccitone, questo trova un'interfaccia capace di dissociarlo. Inoltre, se esiste un cammino continuo capace di trasportare la carica al rispettivo contatto, allora si otterrà una corrente. In questo modo, massimizzando l'estensione della superficie tra donatore e accettore è possibile incrementare la formazione di coppie elettrone/lacuna aumentando in maniera significativa l'efficienza della cella.

Con queste celle solari organiche oggi è possibile raggiungere un'efficienza di conversione pari a circa l'11.5%. ed una vita operativa di oltre cinque anni (2). Attualmente la vita di queste celle solari polimeriche è troppo breve per la completa commercializzazione, anche se vi sono già alcune interessanti applicazioni possibili. A lungo termine infatti questi dispositivi, basati su una miscela di semiconduttori organici, si deterioravano molto facilmente. Ciò avviene perché, a causa della forte sensibilità dei materiali organici ad acqua e ossigeno, nella miscela i composti tendono a separarsi in diverse fasi e, di conseguenza, si riduce l'efficienza di

conversione dei dispositivi. Per aumentarne l'efficienza e specialmente il tempo di vita, rendendole quindi appetibili per applicazioni in cui la durata è importante, sono in atto grossi sforzi di ricerca e sviluppo, comprese nuove tecniche raffinate di incapsulamento del dispositivo e strategie quali l'introduzione di nano-cristalli inorganici nella matrice polimerica.

## 2.9 Celle sensibilizzate a colorante

Il primo passo verso un nuovo tipo di celle, di tipo elettrochimico, introdurre nella struttura della cella solare un innovativo elemento sensibile per assorbire i fotoni e quindi generare coppie elettrone-lacuna: le prime celle fotovoltaiche di questo tipo sono state chiamate *DSC* o *DSSC* (*Dye-Sensitised Solar Cells*), ovvero celle solari sensibilizzate a colorante. Le *DSSC* furono inventate da Michael Gratzel nel 1991, e sono celle foto-elettrochimiche ibride che imitano il processo di fotosintesi clorofilliana delle piante: in questo tipo di dispositivi infatti il materiale fotosensibile è costituito da un colorante (*dye*) naturale o artificiale. La miscela utilizzata nella regione attiva, in cui un pigmento assorbe la radiazione solare e gli altri componenti estraggono la carica per produrre elettricità, è ancorata ad un semiconduttore (tipicamente biossido di titanio mesoporoso – *m-TiO<sub>2</sub>*) ed immerso in un elettrolita contenente una coppia redox (tipicamente *ioduro/tri-ioduro, I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>*). Lo strato di semiconduttore poroso è necessario per permettere al colorante di occupare una maggiore superficie e quindi rendere più efficiente il processo di assorbimento: per assorbire una gran parte della luce incidente la regione porosa di queste celle deve avere uno spessore superiore a  $10\mu\text{m}$ . La gamma di pigmenti che possono essere impiegati per realizzare la regione fotosensibile include quelli a base vegetale, come le antocianine, i polimeri e le molecole sintetizzate in modo da massimizzare l'assorbimento dello spettro solare.

Queste celle sono caratterizzate da una struttura stratificata con agli estremi gli elettrodi (di cui uno necessariamente trasparente) che oltre a permettere l'estrazione delle cariche generate realizzano il supporto fisico del dispositivo. Il catodo è quindi tipicamente in vetro o plastica e ha sulla superficie interna un sottile strato di materiale conduttivo, detto *TCO* (*Transparent Conducting Oxide*) che raccoglie le

cariche generate dal colorante e le trasferisce all'elettrodo. Allo stesso modo l'anodo (sempre in vetro o plastica), ha sulla superficie interna un materiale catalizzatore che ha lo scopo di accelerare la reazione di ossidoriduzione e quindi rendere il processo di trasferimento di carica più veloce ed efficiente: questo, insieme all'elettrodo posteriore, completa il circuito della cella.

In Figura 23 è riportato uno schema della struttura di una cella *DSSC*. Contrariamente a ciò che generalmente avviene nelle celle tradizionali, in cui tutti i semiconduttori che formano la hanno il compito di assorbire la radiazione luminosa e di provvedere al trasporto della carica generata ai rispettivi elettrodi, in questo tipo di celle le due funzioni sono separate. L'assorbimento della radiazione luminosa è infatti affidato al colorante, mentre il semiconduttore si occupa del trasporto della carica.

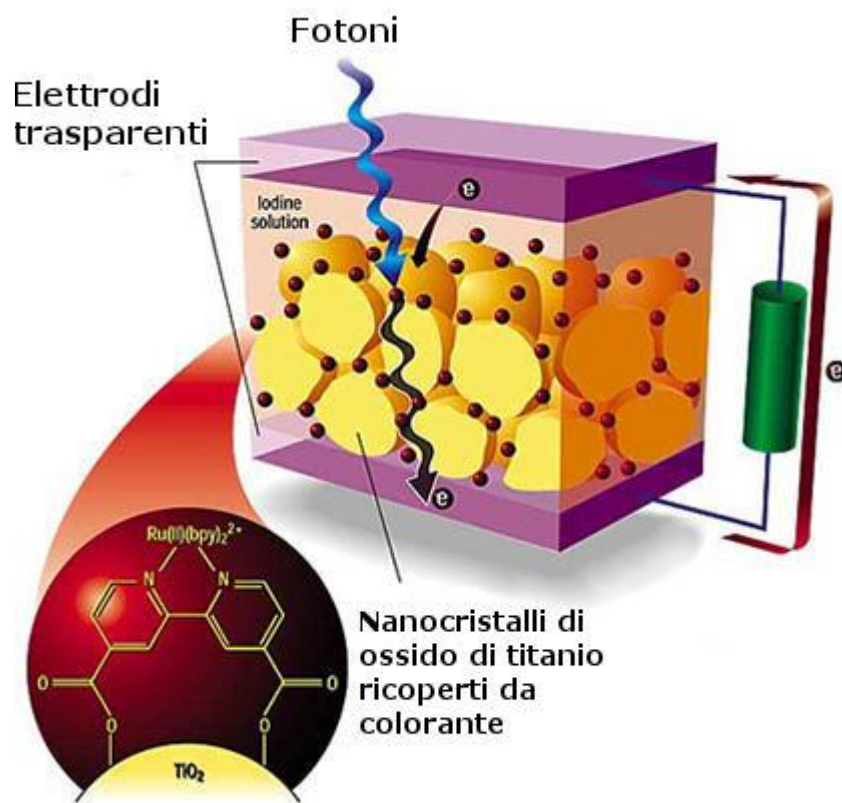


Figura 23: Struttura e principio di funzionamento di una DSSC (cella solare sensibilizzata a colorante) con ossido di titanio mesoporoso.

Un grande vantaggio di queste celle è che le loro prestazioni non dipendono dall'angolo della luce incidente, in quanto questi dispositivi assorbono molto bene anche la luce diffusa. Inoltre, possono essere realizzati su substrati semi-trasparenti e di vari colori, e sono quindi facilmente integrabili come elementi architettonici.

Le celle sensibilizzate a colorante più efficienti risultano essere quelle in cui il pigmento è stato sintetizzato attraverso i processi della chimica organica, con lo scopo di aumentarne il più possibile la fotostabilità e l'assorbimento totale dello spettro solare. L'efficienza di queste celle, partendo da valori estremamente bassi, ha raggiunto in poco tempo valori attorno al 10-14% (2) e tempi di vita di vari anni, consentendo a questi dispositivi di emergere tra le ultime tecnologie, ma i problemi relativi all'affidabilità e alla stabilità, e la recente scoperta delle celle solari a base di perovskite, ne hanno attualmente limitato la diffusione (7).

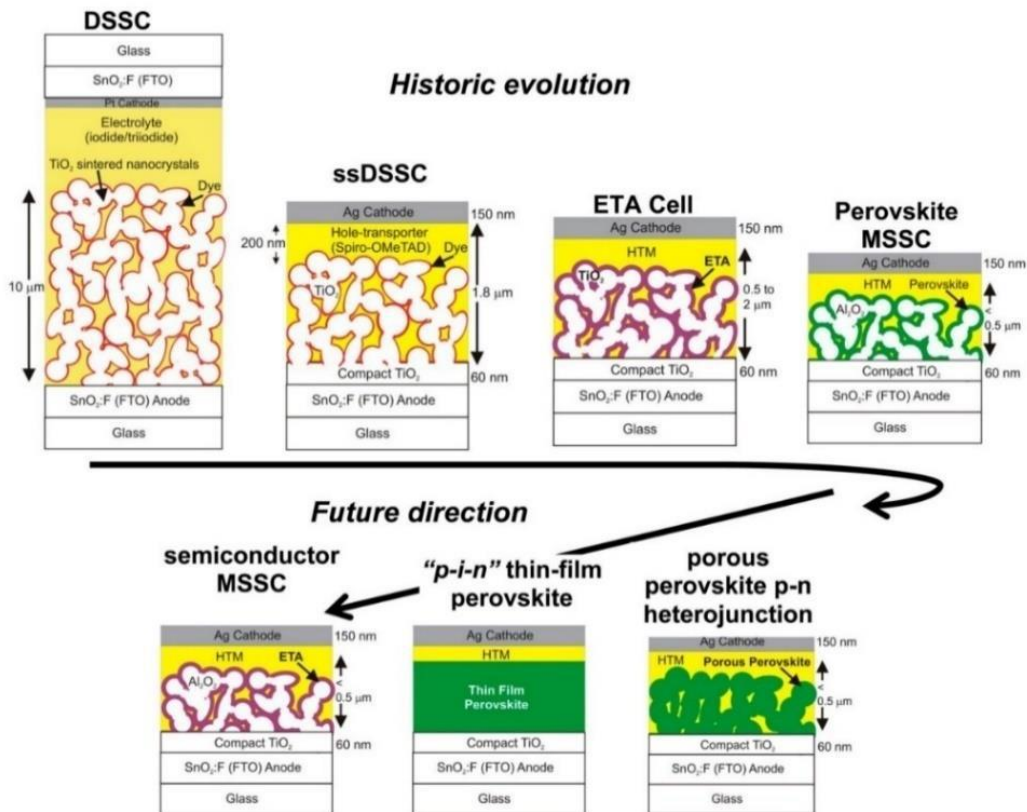


Figura 24: Evoluzione della tecnologia delle celle fotovoltaiche, dalle DSSC alle PSC e possibili sviluppi futuri (7).

Durante gli ultimi anni infatti un largo numero di differenti coloranti sono stati testati come elemento sensibile, ma la ricerca di una maggiore efficienza e stabilità ha portato allo sviluppo di celle a stato solido (*Solid State DSSC*), per motivi strutturali composte da una regione porosa spessa meno di  $2\mu\text{m}$ . Di conseguenza, l'interesse si è via via spostato nella ricerca di assorbitori più efficienti rispetto ai coloranti convenzionali, fino ad arrivare alla realizzazione delle celle solari a base di perovskite (*PSC = Perovskite Solar Cells*), che si sono affermate subito come naturale sviluppo di delle DSC, ma con migliori proprietà e maggiori potenzialità di sviluppo. Numerose ricerche hanno infatti evidenziato che, scegliendo i giusti componenti per le molecole che compongono la perovskite, era possibile creare un dispositivo stabile con una sorprendente capacità di convertire la luce in corrente elettrica. Di questo tipo di celle parleremo dettagliatamente nel prossimo paragrafo 2.10.

L'evoluzione dalle celle sensibilizzate a colorante alle celle solari a base di perovskite e possibili sviluppi futuri sono mostrati in Figura 24.

## **2.10 Celle solari a base di perovskite**

Nel corso di questi ultimi anni è stato sperimentato l'uso delle perovskiti nelle celle solari e nel 2006 è stato realizzato il primo dispositivo a base di perovskite ibrida organica-inorganica. Le PSC hanno ottenuto un grande interesse negli ultimi anni grazie ad una rapida crescita nell'efficienza di questi dispositivi: quest'ultima è infatti aumentata da un iniziale 2.2% fino ad oltre il 20% in pochi anni, un tasso di crescita senza precedenti nel campo fotovoltaico e non paragonabile con altri dispositivi. Il loro rapido sviluppo e miglioramento ha fatto in modo che diventassero, in breve tempo, di grande interesse per la comunità scientifica ed accademica, grazie anche alle numerose proprietà della perovskite e alla flessibilità data da questo materiale.

La struttura generale della perovskite è riportata in Figura 25: qui il catione *A* è tipicamente uno ione di metil-ammonio ( $MA = CH_3NH_3$ ), il catione *B* è Piombo (*Pb*) e l'anione *X* è uno ione alogeno (nella maggior parte dei casi I, ma anche Cl e Br

sono di grande interesse). Per le applicazioni fotovoltaiche i composti più utilizzati sono  $CH_3NH_3PbI_3$  o  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$

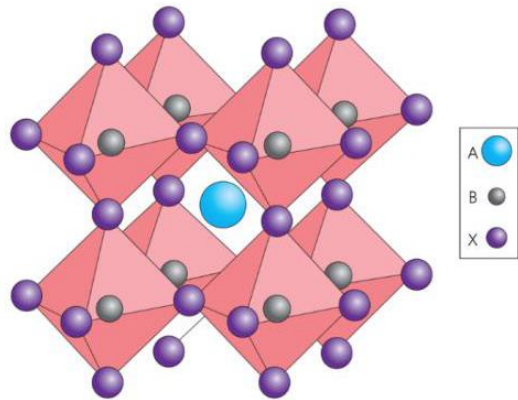


Figura 25: Struttura cubica di un generico cristallo di perovskite

Il grafico di Figura 26 mette a confronto l'efficienza di un gruppo ristretto di tecnologie, appartenenti alla terza generazione di celle solari, fino al 2014: la curva viola mostra l'andamento dell'efficienza delle PSC, che ha superato in breve tempo non solo le tecnologie più affermate (come ad esempio le celle in silicio amorfo) ma pure le più emergenti celle solari organiche (OPV).

Nonostante si possa sicuramente riconoscere che negli ultimi anni sono migliorate le strumentazioni e le risorse per la ricerca sui dispositivi fotovoltaici, il tasso di crescita dell'efficienza di queste celle è molto considerevole: ciò suggerisce che, con una continua ricerca e sviluppo, le PSC potrebbero continuare a migliorare nei prossimi anni e diventare competitive con le nuove tecnologie e con quelle più affermate.

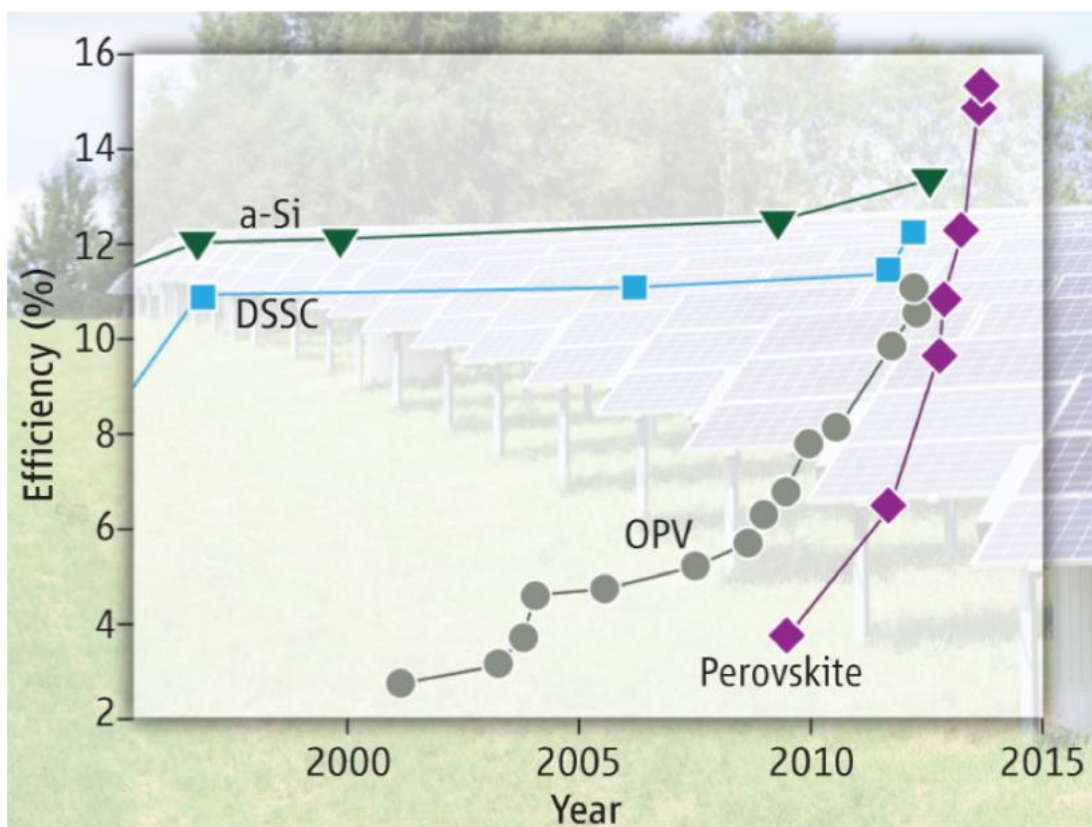
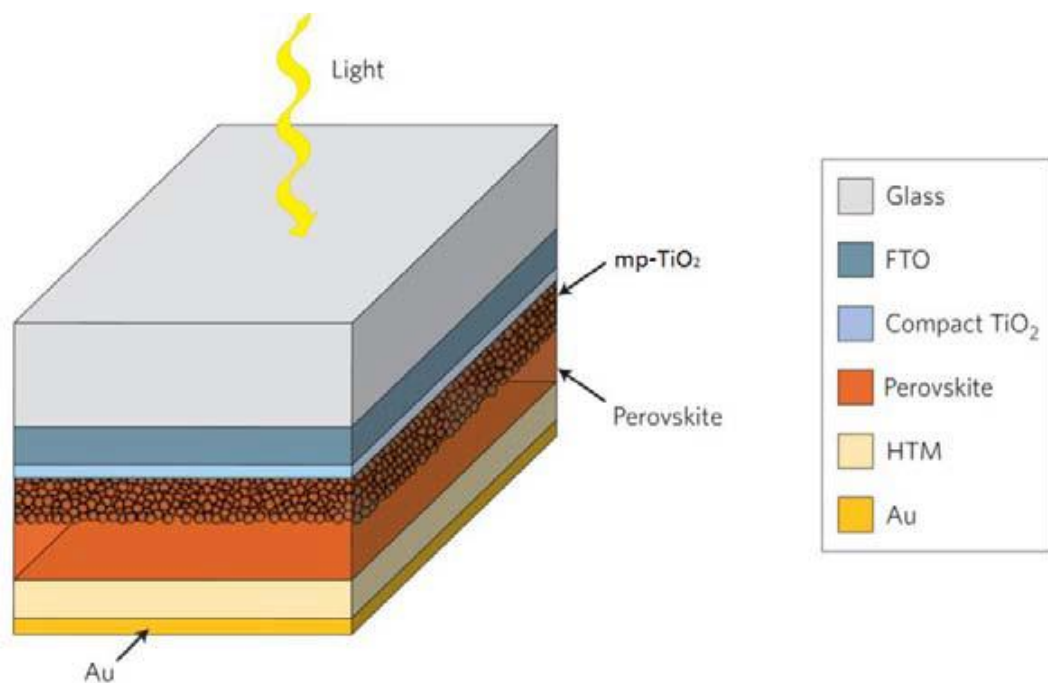


Figura 26: Progresso nell'efficienza delle celle di seconda e terza generazione in funzione del tempo a confronto tra loro. a-Si indica le celle in silicio amorfo, DSSC le celle sensibilizzate a colorante mentre OPV indica le più recenti celle polimeriche.

### 2.10.1 Struttura e fabbricazione

La composizione generale di una cella PSC è riportata in Figura 27: la struttura è riconducibile in prima approssimazione a quella delle recenti DSSC o a quella delle celle a film sottile, a seconda della configurazione. Gli elettrodi presenti alle estremità, oltre a permettere l'estrazione delle cariche generate, fanno da supporto fisico: l'elettrodo trasparente (catodo) è solitamente realizzato in vetro o plastica ed ha sulla superficie interna un sottile strato di TCO (*Transparent Conducting Oxide*), anch'esso trasparente. Poiché la presenza del TCO va a diminuire la trasparenza del vetro, su questo tipo di celle si cerca un compromesso tra trasparenza, spessore e resistenza di contatto: un ossido conduttore molto spesso ha infatti una resistenza minore, ma riduce la radiazione che effettivamente riesce a raggiungere la regione attiva della cella, e viceversa. Tipicamente questo strato è realizzato con ITO (Indium Tin Oxide) o FTO (Fluorine Tin Oxide). Sulla superficie del TCO è

tipicamente depositato uno strato di ossido di titanio compatto ( $c\text{-TiO}_2$ ), che realizza lo strato di ETL (Electron Transport Layer) del dispositivo: questo ha il compito di raccogliere le cariche generate nella regione fotoattiva e trasferirle in modo efficiente all'elettrodo (il TCO). Dopo lo strato compatto ci può essere un sottile strato mesoporoso di  $\text{TiO}_2$  ( $m\text{-TiO}_2$ ) su cui è ancorata la perovskite: questa rappresenta la parte fotosensibile della cella (sostituisce quindi la funzione del colorante nelle DSSC) e realizza la conversione della radiazione luminosa in coppie di portatori. Un ultimo strato di materiale, tipicamente un composto detto SpiroOMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9(spirobifluorene)) fa da HTL (Hole Transport Layer) per il dispositivo, prima dell'elettrodo posteriore (anodo), tipicamente in oro o argento. Entrambi gli elettrodi sono infine pressati assieme e la cella viene sigillata, in modo che non abbia perdite e venga contaminata il meno possibile dagli agenti esterni (l'umidità in particolare).



*Figura 27: Struttura generale di una cella solare a base di perovskite. Nella legenda sono riportati i vari strati con cui è composta, in particolare dall'alto: substrato in vetro ricoperto di FTO, strato compatto di  $\text{TiO}_2$  e strato mesoporoso di  $\text{TiO}_2$  su cui è ancorata ed infiltrata la perovskite, HTM e anodo in oro (8).*

È molto importante per realizzare un dispositivo funzionante che i due strati di interfaccia selettivi, rispettivamente per elettroni e lacune siano ottimizzati. Vi è un vasto numero di possibili materiali di interfaccia che si possono utilizzare e le possibilità sono molto varie: la comprensione e l'ottimizzazione dei livelli di energia e delle interazioni tra i diversi materiali offre ancora oggi un'area di ricerca molto interessante per migliorare questo tipo di celle. Una rappresentazione dei vari livelli di energia è riportata in Figura 28.

Ultimamente tuttavia sono state sviluppate delle celle solari a base di perovskite ad eterogiunzione planare e non distribuita, come quella appena descritta. In queste celle lo strato mesoporoso di  $TiO_2$  può essere rimosso, mentre lo strato solido di perovskite è spesso solo poche centinaia di nanometri ed inserito direttamente tra i due elementi selettivi di lacune ed elettroni. L'interfaccia tra le regioni piane (analoghe a quelle che si ritrovano nelle comuni celle p-i-n a film sottile) ha un certo livello di rugosità.

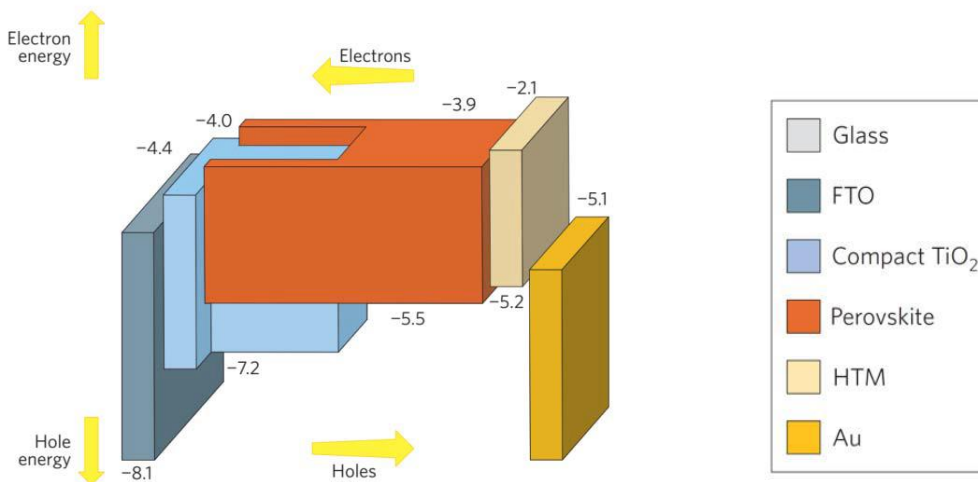


Figura 28: Schema generale e livelli di energia dal vuoto (in eV) di una cella solare organica-inorganica a base di perovskite (di tipo  $CH_3NH_3PbI_3$ ) con ossido di titanio compatto e mesoporoso (8).

La caratteristica principale di queste eterogiunzioni planari a base di perovskite è l'abilità di generare carica libera sotto illuminazione ed allo stesso tempo sostenere il trasporto sia di elettroni che di lacune nello strato solido di perovskite. Molti

ricercatori nella comunità del fotovoltaico organico stanno per questo motivo rimpiazzando lo strato fotoattivo delle celle solari con un film sottile di perovskite, ottenendo così questo tipo di eterogiunzione planare. Queste semplici strutture sono applicabili ad un numero molto ampio di approcci per la realizzazione: la stessa deposizione tramite evaporazione o da soluzione può essere applicata alle PSC e quindi gli assorbitori a base di perovskite possono essere considerati come alternative alle celle solari in *Cd-Te* o *CIGS*.

Le migliori strutture a base di perovskite sono depositate sotto vuoto per dare migliori qualità ed una maggiore uniformità: questo processo richiede però la co-evaporazione della componente organica in contemporanea a quella dei componenti inorganici ed è inevitabilmente più costoso. L'accurata co-evaporazione di questi materiali per formare la perovskite richiede infatti camere di evaporazione specializzate che non sono disponibili a molti ricercatori. Ciò può anche causare i problemi pratici di calibrazione e la contaminazione incrociata tra le fonti organiche e non organiche, molto difficile da eliminare a posteriori. Inoltre, anche se i processi per la produzione basati sul vuoto sono facili da adattare a celle di maggiori dimensioni, il costo di produzione e dell'attrezzatura necessaria per questo tipo di processo diventa molto alto.

Le celle basate su una deposizione da soluzione hanno ovviamente un minor costo di produzione: per questo motivo la maggior parte delle celle solari a base di perovskite sono dispositivi di questo tipo, dove la perovskite è depositata tramite *spin-coating* sulla cella. Lo sviluppo di percorsi di deposizione da soluzione a bassa temperatura offre un metodo molto semplice per realizzare le PSC. Sebbene le celle solari a base di perovskite siano originariamente emerse dalla ricerca sulle DSSC, il fatto che non richiedano necessariamente un ossido mesoporoso nella struttura, rende queste celle molto simili nell'architettura alle celle a film sottile. Ad oggi è stato sviluppato un sistema per depositare la perovskite come materiale solido, usando la deposizione ad evaporazione fisica. Ciò significa che il costo per la realizzazione della struttura delle PSC potrebbe essere simile a quella delle attuali tecnologie a film sottile, come le celle a Tellurio Cadmio (*CdTe*).

Il problema principale per la fabbricazione pratica di dispositivi a base di perovskite è quello della qualità e dello spessore dei film. Lo strato attivo di perovskite che assorbe la luce deve essere spesso alcune centinaia di nanometri in più che per il fotovoltaico organico standard. A meno che le condizioni di deposizione e la temperatura di *annealing* non siano ottimizzati, si formano superfici ruvide con copertura incompleta ed una notevole rugosità della superficie: di conseguenza sono spesso necessari degli strati di interfaccia tra i diversi composti utilizzati per la realizzazione delle PSC.

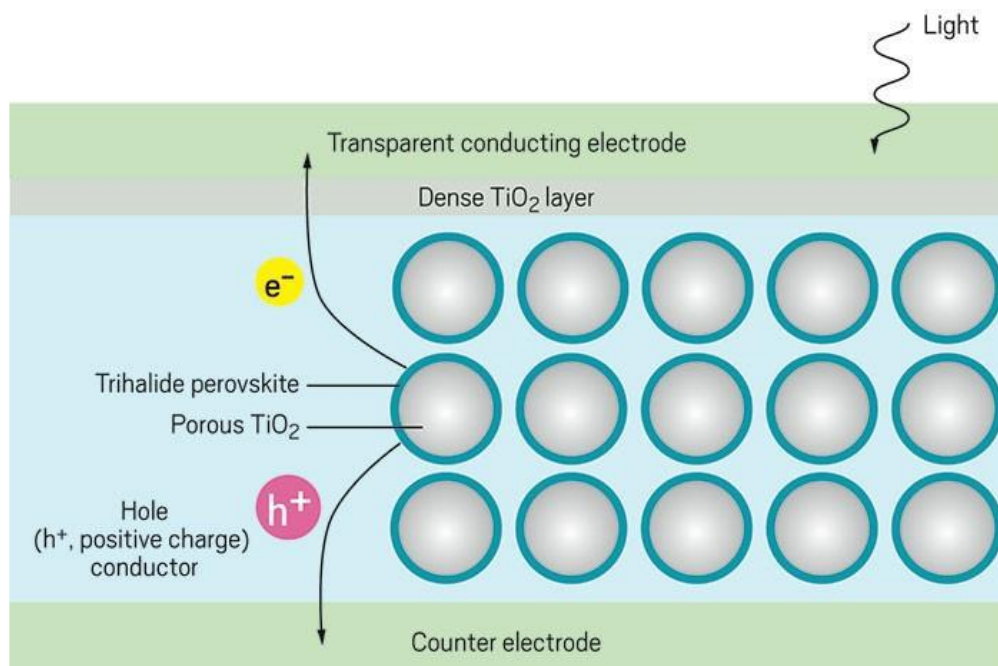
### **2.10.2 Principio di funzionamento**

Una comprensione dei processi e principi di funzionamento è necessario nella descrizione di questo tipo di celle. Ciò è inoltre fondamentale per comprendere meglio la configurazione e struttura complessiva dei dispositivi, le proprietà dei diversi materiali utilizzati e i fenomeni che li caratterizzano.

I nanocristalli di perovskite furono inizialmente impiegati come elementi sensibili ancorati sull'ossido di titanio mesoporoso (*m-TiO<sub>2</sub>*). Il loro funzionamento in questa configurazione è analogo a quello delle celle solari sensibilizzate a colorante. Come le celle DSC da cui hanno origine, si avvantaggiano di una morfologia nanostrutturata che permette la separazione rapida dei portatori fotogenerati nei diversi materiali. In questo caso la luce assorbita dai cristalli di perovskite promuove gli elettroni che sono naturalmente iniettati nella banda di conduzione del *TiO<sub>2</sub> mesoporoso*, e attraverso la quale sono trasportati fuori dalla cella solare. Le lacune rimanenti nel cristallo di perovskite sono quindi trasferite ad un elettrolita attivo di tipo redox o ad un materiale solido trasportatore di lacune (HTM o HTL) ed in seguito trasportate fuori dalla cella solare. La veloce iniezione di carica dall'assorbitore verso i materiali trasportatori di elettroni e lacune (ETL e HTL rispettivamente) impedisce la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e produce alte lunghezze di diffusione per la raccolta di carica.

Tuttavia l'osservazione di efficienze molto significative anche nelle PSC senza lo strato mesoporoso di *TiO<sub>2</sub>* dimostra che le perovskiti possono lavorare in una configurazione sostanzialmente differente da quella delle DSC. Infatti recenti

risultati hanno evidenziato che elettroni e lacune fotogenerate possono coesistere nel materiale assorbitore e, di conseguenza, la perovskite può sostenere sia la generazione che il trasporto di carica. Questo tipo di celle operano in modo analogo a quanto avviene in una cella solare a film sottile di tipo p-i-n, quindi il meccanismo e la dinamica della generazione di carica sono molto semplici: in seguito all'assorbimento di luce vengono generate spontaneamente cariche libere; queste diffondono quindi attraverso il film e selettivamente vengono trasferite attraverso i rispettivi elettrodi, realizzando così la corrente elettrica che scorre nel circuito esterno.



*Figura 29: Principio di funzionamento delle celle solari a base di perovskite ad eterogiunzione diffusa: la radiazione incidente sulla cella attraversa l'elettrodo trasparente e lo strato di ossido di titanio compatto (c-TiO<sub>2</sub>); vengono generate coppie elettrone/lacuna nella perovskite ancorata all'ossido di titanio mesoporoso (m-TiO<sub>2</sub>) ed in seguito i portatori vengono separati e trasportati agli elettrodi attraverso i rispettivi strati trasportatori (ETL e HTL).*

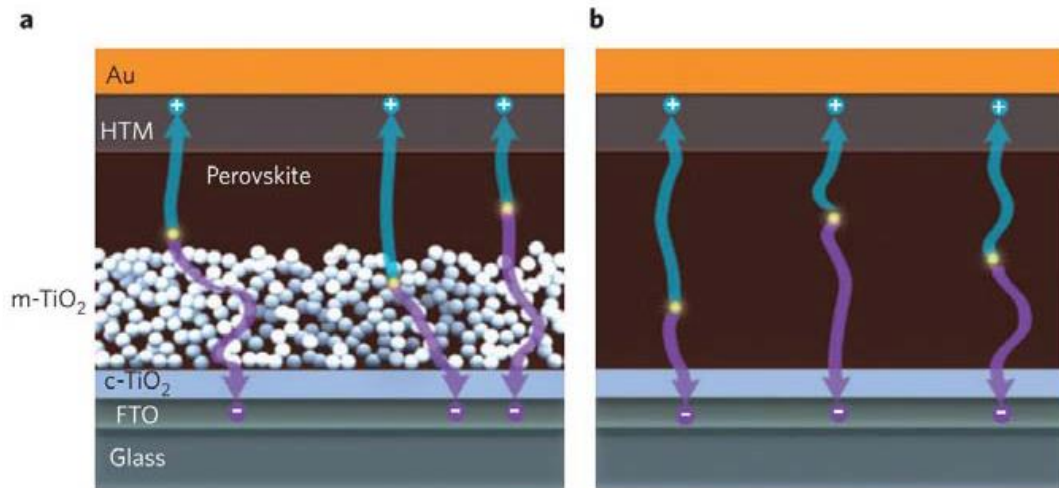


Figura 30: Principio di funzionamento delle celle solari a base di perovskite: illustrazione del processo di generazione di carica in una cella con ossido di titanio mesoporoso (a) e per un dispositivo ad eterogiunzione planare (b).  $m\text{-TiO}_2$  e  $c\text{-TiO}_2$  denotano rispettivamente gli strati di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso e compatto, HTM è lo strato trasportatore di lacune e FTO è lo strato di ossido conduttivo trasparente (TCO).

Il processo standard di funzionamento nelle perovskiti include, in seguito alla illuminazione della cella, i seguenti passi (Figura 31):

- 1) fotoeccitazione della perovskite, con l'assorbimento di un fotone ed il passaggio di elettroni alla banda di conduzione.
- 2) trasferimento degli elettroni all'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ );
- 3) trasferimento delle lacune al corrispondente materiale trasportatore (HTM, tipicamente *Spiro-OMeTAD*) o, equivalentemente, il trasferimento degli elettroni dall'HTM alla perovskite.

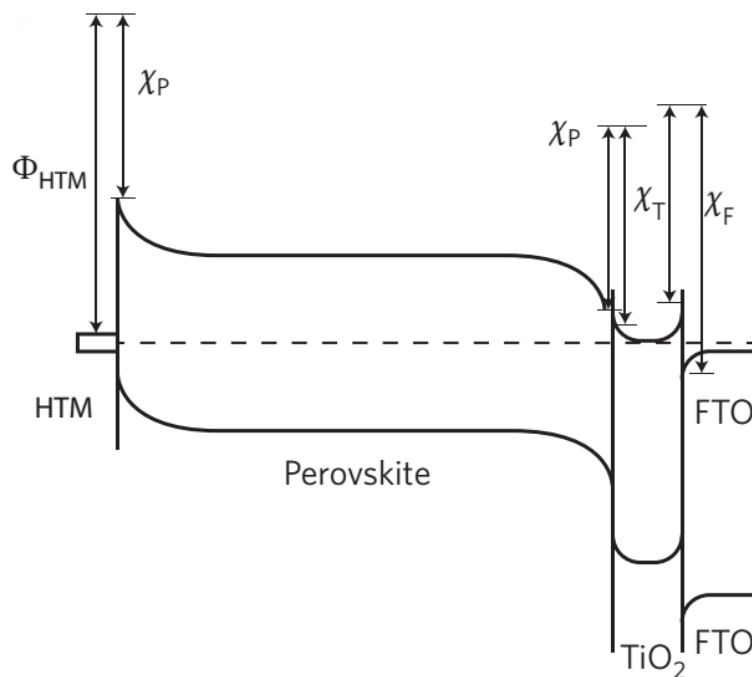
Vi sono tuttavia anche dei processi indesiderati all'interno del dispositivo, in particolare:

- 4) la ricombinazione delle cariche fotogenerate;
- 5) il passaggio di elettroni all'interfaccia, da  $\text{TiO}_2$  a perovskite;
- 6) il passaggio di elettroni all'interfaccia, da perovskite ad HTM;



possibile grazie all'uso combinato della regola di Anderson<sup>2</sup> per le eterogiunzioni di semiconduttori, e la relativa regola di Schottky-Mott<sup>3</sup> per le interfacce tra metalli e semiconduttori.

Questa approssimazione ha sicuramente delle limitazioni, ma ha il vantaggio di poter essere applicata universalmente a differenza di approcci più complicati: ciò ci permette di descrivere e comprendere facilmente il funzionamento di questo dispositivo tramite la teoria delle bande.



*Figura 32: Diagramma a bande derivato dai livelli di energia di  $\chi_P$ ,  $\chi_T$  e  $\chi_F$  rappresentano rispettivamente le affinità elettroniche della perovskite, del  $\text{TiO}_2$  e dello strato di FTO, e  $\Phi_{\text{HTM}}$  rappresenta la funzione lavoro dello strato di HTM. La linea tratteggiata lungo tutto il diagramma rappresenta invece il livello di Fermi.*

2 A Secondo la regola di Anderson quando si costruisce un diagramma a bande i livelli del vuoto dei due semiconduttori che compongono l'eterogiunzione devono essere allineati (ovvero essere alla stessa energia).

3 La regola di Schottky-Mott prevede l'altezza della barriera che si forma alla giunzione tra un metallo e un semiconduttore, basandosi sulla funzione lavoro del metallo ( $\Phi_{\text{metallo}}$ ) e sull'affinità elettronica del semiconduttore ( $\chi_{\text{semicond}}$ ), secondo la formula:  $\Phi_B(n) \approx \Phi_{\text{metallo}} - \chi_{\text{semicond}}$  dove  $\Phi_B(n)$  indica l'altezza della barriera Schottky tra metallo e semiconduttore

In entrambe le regole citate, si assume che il livello di riferimento del vuoto sia continuo attraverso le interfacce tra i materiali; per i semiconduttori ciò significa che l'allineamento relativo della banda di conduzione attraverso le interfacce dipende dalla differenza tra le affinità elettroniche dei due materiali (ovvero la differenza di energia tra il bordo della banda di conduzione ed il livello del vuoto). Per l'interfaccia metallo semiconduttore l'estremità della banda di conduzione starà al di sopra del livello di Fermi del metallo di una quantità di energia uguale alla differenza tra funzione lavoro del metallo e l'affinità elettronica del semiconduttore (secondo la regola di Schottky-Mott riportata nella nota a piè di pagina). Applicando queste due regole e pensando all'HTM come metallo si realizza il diagramma a bande mostrato in Figura 32, considerando il caso in cui lo strato di perovskite sia abbastanza spesso. Le grandi variazioni di potenziali lungo lo strato di perovskite sono dovute alla bassa funzione lavoro dello strato compatto di ossido di titanio (*c-TiO2*) in confronto allo strato di HTM. Questo porta alla raccolta di lacune vicino all'HTM e di elettroni vicino all'ETM. L'inclinazione delle bande nel diagramma definisce l'entità del campo elettrico locale all'interno della cella, che risulta molto forte vicino alle interfacce della perovskite con HTM e ETM. Per dispositivi spessi, queste regioni di alto campo elettrico possono essere indipendenti tra loro, mentre per celle con uno strato perovskite più sottile tendono a creare un campo uniforme lungo tutto il dispositivo. Per le celle ad eterogiunzione planare la richiesta critica per un funzionamento efficiente è che le lunghezze di diffusione di elettroni e lacune (ovvero la distanza media che le cariche possono percorrere prima di ricombinare con una carica del tipo opposto) devono essere più alte dello spessore del film richiesto, per poter garantire un completo assorbimento della radiazione solare. È stato osservato che per questo tipo di celle la lunghezza di diffusione ha tipicamente valori attorno al micrometro (sia per elettroni che lacune) nel caso di film di MAPbIX o MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> processati a partire da una soluzione. Valori tipici per questi dispositivi si aggirano attorno ad  $1-2\mu\text{m}$ , con una profondità di assorbimento<sup>4</sup> di circa  $400\text{nm}$  per una lunghezza d'onda  $\lambda = 700\text{nm}$ , questo valore di lunghezza di diffusione è adatto per un funzionamento efficiente nella configurazione a eterogiunzione planare.

---

<sup>4</sup> Si definisce *profondità di assorbimento* la profondità dalla superficie del materiale in cui si ha una attenuazione del 10% dell'intensità della radiazione incidente.

La grande lunghezza di diffusione deriva da un alto tempo di vita degli elettroni-lacune, tipicamente compreso nel range  $300ns-2\mu s$ .

Il tempo di vita dei portatori nella perovskite è anche fortemente dipendente dalla natura del film policristallino e dalla densità di difetti o di trappole presenti al suo interno. Nei film sottili di perovskite policristallina, realizzati utilizzando i più comuni metodi di produzione, vi è una densità di trappole pari a circa  $10^{16}cm^{-3}$ . Anche se questo valore non è molto elevato, gli stati di trappola influenzano significativamente le dinamiche di ricombinazione, le tensioni e l'efficienza dei dispositivi. Attualmente la ricerca su questo tipo di dispositivi si sta orientando anche verso il miglioramento dei materiali, per trovare dei metodi per prevenire la formazione di queste trappole, ad esempio riempiendole tramite doping selettivo o passivando chimicamente i materiali.

### **2.10.3 Caratteristiche**

La perovskite ha un determinato numero di proprietà uniche che lo rendono un materiale ideale per la realizzazione di celle solari e che offrono molti vantaggi. Innanzitutto i materiali utilizzati nelle PSC sono economici e i dispositivi sono relativamente semplici da realizzare: i film sottili di perovskite possono infatti essere depositati da una soluzione acquosa, rendendo il processo molto economico. Come già detto, la perovskite ha delle proprietà intrinseche molto interessanti: è caratterizzata infatti da una veloce separazione delle cariche, da una alta lunghezza di diffusione di elettroni e lacune; ha inoltre uno spettro della radiazione assorbita molto largo e che aumenta con la temperatura, il che la rende ideale per un utilizzo all'aperto. Una volta che la luce è assorbita e genera portatori nel materiale, solo pochi di questi sono persi, grazie ad un meccanismo di ricombinazione molto lento all'interno del materiale. Questo fenomeno ha la conseguenza di incrementare sia la corrente che la tensione estraibile dal dispositivo (parametri molto importanti per ottenere alte efficienze). Grazie a queste proprietà e alla bassa lunghezza di assorbimento di questi composti, si è potuto ridurre ulteriormente lo spessore della regione porosa a circa  $500nm$ , senza avere perdite nell'assorbimento. Per via dello

spessore raggiunto, questi dispositivi vengono anche chiamati celle solari meso-superstrutturate (MSSC). Un aspetto caratteristico delle celle a base di perovskite è la loro capacità di generare alte tensioni di circuito aperto sotto illuminazione solare. Questa tensione, moltiplicata per la carica dell'elettrone, dà una stima dell'energia massima che può essere estratta da ogni fotone assorbito. La differenza fra essa e l'energia di gap può essere considerata una semplice misura delle perdite fondamentali di energia in una cella solare. In Figura 33 e Figura 34 sono riportati dei grafici in cui è messo in evidenza il rapporto tra la tensione di circuito aperto e l'energy-gap di diverse celle realizzate con le più moderne tecnologie: il primo grafico in particolare indica in modo intuitivo quanta energia viene persa nel processo di conversione da luce a corrente elettrica. Per le celle solari organiche o le DSSC queste perdite sono pari a circa il 50% dell'energia assorbita, per le celle a base di perovskite invece le perdite sono molto minori (circa il 30%). Nonostante le PSC siano molto recenti, si può notare come le perdite fondamentali siano inferiori a quelle di tutti gli altri tipi di fotovoltaico di terza generazione, e superiori solo a quelle delle celle solari a base di *GaAs*, *Si* e *CIGS* (*di-seleniuro di rame indio gallio*). Dal secondo grafico a barre invece si può chiaramente vedere come le PSC sono molto vicine allo stesso livello conversione di energia delle attuali tecnologie predominanti nel settore fotovoltaico (come *Silicio* e *GaAs*), con il potenziale di avere però dei costi di realizzazione molto minori (7). A tutto ciò si aggiunge che le proprietà di questo materiale, come ad esempio il *band-gap* o lo spettro di assorbimento della radiazione solare, possono essere facilmente modificate cambiando gli elementi che compongono la struttura della perovskite (in un modo impossibile da ottenere con la stessa flessibilità nelle celle a base di silicio), potendo in questo modo realizzare delle PSC con determinate caratteristiche se richiesto dall'applicazione.

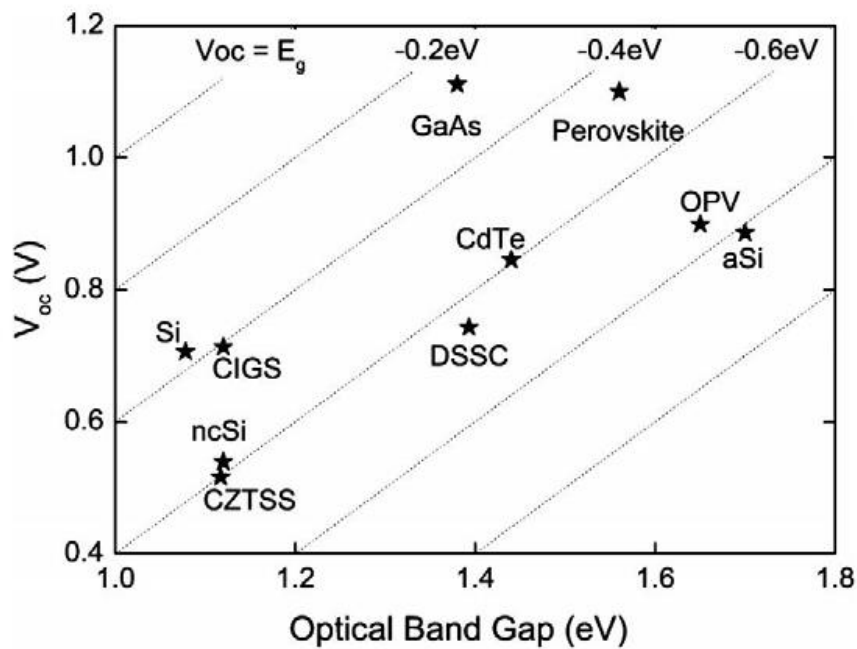


Figura 33: Tensione di circuito aperto ( $V_{oc}$ ) in funzione dell'energy-gap ( $E_g$ ) per le principali tipologie di celle fotovoltaiche. Le linee tratteggiate diagonali rappresentano differenti valori di perdite di energia (7).

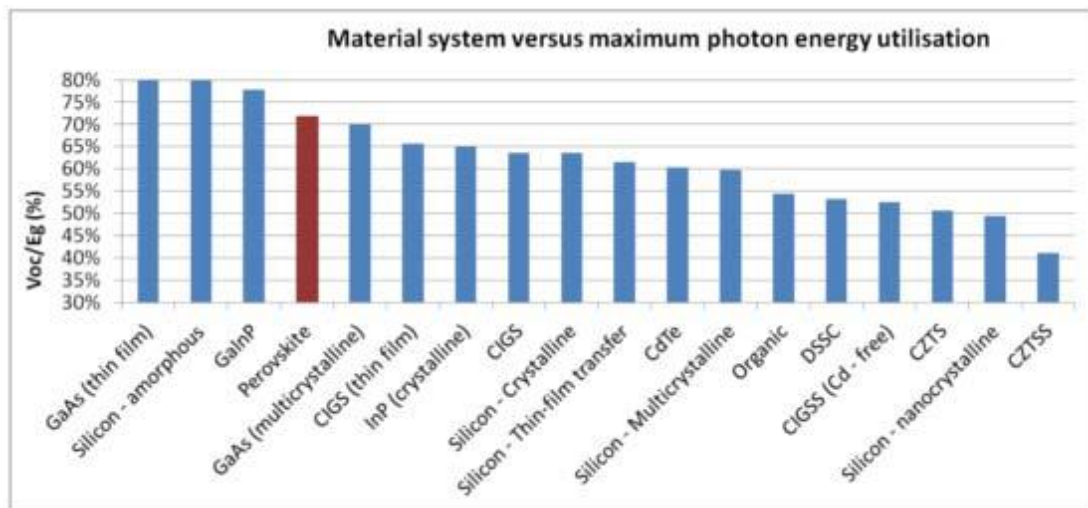


Figura 34: Il massimo utilizzo dell'energia fornita dai fotoni (definita dal rapporto tra la tensione di circuito aperto  $V_{oc}$  e l'energy-gap ottico dei dispositivi  $E_g$ ) per le più comuni celle solari a singola giunzione.

#### 2.10.4 Stabilità

Una questione problematica per le celle solari a base di perovskite è l'aspetto della stabilità a breve e lungo termine. La solubilità in acqua dei costituenti organici rende infatti questi dispositivi molto propensi alla degradazione in ambienti umidi e attualmente non è stata dimostrata nessuna tecnica di incapsulamento che eviti un degrado a lungo termine delle celle a base di perovskite (quando esposte all'aria e agli agenti esterni).

Nelle prime pubblicazioni emerse le PSC dimostravano una stabilità di molte centinaia di ore senza alcun incapsulamento. Tuttavia in quei casi le celle erano conservate al buio e solo misurate occasionalmente. Se queste celle solari vengono invece sottoposte ad una illuminazione solare continua, senza incapsulamento il risultato è che si deteriorano rapidamente; se invece sono incapsulate in un ambiente inerte, la stabilità delle celle è maggiore (9).

Si è visto, ad esempio, che i residui di *PbI2* nei film a base di perovskite hanno un effetto negativo sulla stabilità a lungo termine dei dispositivi (10). Oltre al deterioramento dovuta all'umidità, è stato anche dimostrato che la realizzazione di dispositivi con uno strato mesoporoso di *TiO2* a cui è ancorata la perovskite mostra anche un'instabilità ed una rapida diminuzione della fotocorrente, indotte dall'esposizione di questi materiali alla componente ultravioletta della radiazione solare. La causa della riduzione nelle performance di questi dispositivi è legata all'interazione tra le lacune fotogenerate nell'ossido di titanio e l'ossigeno presente sulla superficie del *TiO2* (9). Questo effetto può essere in parte risolto in parte con la rimozione dello strato mesoporoso di ossido di titanio, come ad esempio nelle celle mesostrutturate (*MSSC*) o nelle celle ad eterogiunzione planare, ma ciò non risolve completamente i problemi di instabilità di queste celle solari, che rimangono molto sensibili agli effetti dell'umidità. Inoltre le celle e i moduli a base di perovskite avranno comunque bisogno di essere incapsulate dagli agenti ambientali esterni, specialmente considerando le richieste tipiche per le celle solari. Per poter continuare a funzionare di fronte ad una prolungata esposizione alla luce solare è infatti richiesta la capacità di sopravvivere a tutte le temperature comprese nel range tra 85°C e -40°C e ad alti valori di umidità.

Ci sono ancora poche pubblicazioni e studi riguardanti la stabilità termica delle celle solari, a causa della facile degradazione a cui vanno incontro i composti a base di  $MAPbX_3$  quando sottoposti ad alte temperature. È ancora difficile capire con precisione il meccanismo della degradazione di tipo termica e causata dall'umidità negli assorbitori a perovskite, e ancora molti studi sono necessari per raggiungere e dimostrare una lunga durata di stabilità termica per una cella solare completa o un modulo. Si pensa che una soluzione per la stabilità a breve termine dei dispositivi risieda nella sostituzione dello strato trasportatore organico con uno strato di ossido metallico (11), ma molti studi devono ancora essere fatti.

### **2.10.5 Fenomeni di isteresi**

Le celle solari a base di perovskite mostrano spesso una anomala isteresi nelle caratteristiche tensione corrente e per questo motivo in alcuni casi sono riportati dei valori di efficienza che possono essere considerati ambigui o poco affidabili (12) (13). L'efficienza delle celle solari è infatti ottenuta realizzando la caratteristica IV sotto illuminazione solare simulata dei dispositivi ed estraendo i parametri fondamentali da questa. In contrasto con altre celle, si è osservato che le curve IV delle celle solari a base di perovskite mostrano un fenomeno di isteresi: a seconda delle condizioni di scansione infatti (come ad esempio la direzione, la velocità, il *bias* di tensione o di luce applicato) c'è una notevole differenza tra la curva IV di tipo *forward* (da *bias* di tensione negativo o nullo, fino a tensioni positive) e la curva IV *reverse* (dalla polarizzazione positiva a quella negativa) (12). Un numero di possibili cause che provocano questo fenomeno sono state proposte, come la presenza di specie ioniche mobili, la particolare polarizzazione applicata, la natura ferroelettrica del materiale utilizzato o il riempimento di stati trappola (14), tuttavia l'esatta origine di questo comportamento deve ancora essere determinata con precisione. Sembra che la principale responsabile di questo fenomeno sia la presenza di specie ioniche. Infatti sotto applicazione di un campo elettrico le specie ioniche negative migrano verso un elettrodo e le positive verso l'altro: questo fa in modo che si stabilisca una carica spaziale positiva vicino ad un elettrodo e negativa vicino all'altro elettrodo provocando i fenomeni di isteresi indicati (15) (16). Per un *bias*

positivo ciò provoca una estrazione della carica favorita ai contatti, ma per un *bias* negativo (o in corto circuito) questo va a creare dei contatti sfavorevoli all'estrazione della carica. Si è anche notato che dispositivi che utilizzano ossido di titanio mesoporoso mostrano un fenomeno di isteresi molto più ridotto: ciò è in accordo con la maggiore superficie di iniezione e di conseguenza la maggiore area di trasferimento disponibile per il passaggio dei portatori.

Determinare il valore dell'efficienza di queste celle dalle caratteristiche IV è accompagnato dal rischio di generare risultati sbagliati o sovradimensionati, se i parametri utilizzati per la misura non permettono alla cella di raggiungere uno stato stazionario. Due possibili soluzioni sono state proposte per ovviare a questo problema: la prima è utilizzare rampe di scansione in tensione molto lente, in modo tale da permettere al sistema di raggiungere uno stato stazionario (ovvero di stabilizzarsi) e quindi di eliminare qualsiasi differenza tra le due caratteristiche in forward e reverse (13). Una seconda soluzione proposta è l'utilizzo del *punto di massima potenza* (o *MPP = Maximum Power Point*) come metro per valutare l'efficienza della cella. Questo valore è ottenuto mantenendo il dispositivo ad una tensione costante vicino al punto di massima potenza (ovvero il punto in cui il prodotto tra la tensione e la fotocorrente raggiunge il massimo valore) e tracciare l'output di potenza finché questo non raggiunge un valore costante. È stato dimostrato che entrambi i metodi portano a valori di efficienza più affidabili e sicuramente più bassi rispetto a quelli ottenuti da IV effettuate con scansioni più rapide. Nell'analisi dei nostri dispositivi è stato utilizzato il primo metodo proposto, ovvero l'utilizzo di rampe di tensione molto lente nella caratterizzazione IV, per permettere alla cella di stabilizzarsi prima di ciascun campionamento della corrente in uscita dal dispositivo. Il secondo metodo è invece in fase di sviluppo nel laboratorio MOSLAB, per permettere una misura alternativa e più rapida di misura dell'efficienza delle PSC, e avere un metodo di confronto aggiuntivo nella verifica dei valori di rendimento delle celle.

L'osservazione del fenomeno di isteresi è stato, nonostante tutto, poco riportato fino ad oggi: solo una piccola parte delle pubblicazioni riconoscono questo comportamento nei dispositivi descritti, e pochi articoli mostrano caratteristiche IV realizzate lentamente e senza fenomeni di isteresi, oppure misure di efficienza

realizzate tramite il tracking del punto di massima potenza. È ormai noto che le efficienze riportate, basate su scansioni IV relativamente rapide, devono essere considerate come “non stabilizzate”. Questa ambiguità nella determinazione delle caratteristiche tensione-corrente, dovute agli effetti di isteresi osservati, ha coinvolto anche le certificazioni effettuate da laboratori accreditati (come *NREL*) che infatti riporta le efficienze record degli ultimi anni classificate come “non stabilizzate” (2).

### 2.10.6 Efficienza di conversione

L'interesse nelle perovskiti alogene organiche-inorganiche risale ad oltre un secolo fa, ma i risultati più significativi sono stati ottenuti solo da recenti studi su di esse, nel campo dei transistor a film sottile e dei *LED (Light Emitting Diodes)*, effettuati da Mitzi ed i suoi collaboratori (17). Già da allora il possibile utilizzo delle perovskiti nelle celle solari fu anticipato, ma a causa della tossicità del piombo utilizzato al loro interno questa possibilità non fu esplorata. Miyasaka e il suo gruppo di ricerca furono apparentemente i primi a riportare dei risultati fotovoltaici per le perovskiti: nel 2006 usarono un misto di materiali organici e inorganici per creare la prima cella solare a base di *CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>* e con una efficienza pari al 2.2% (18).

Rimpiazzando il bromo con lo iodio gli stessi ricercatori in Giappone riuscirono nel 2009 ad incrementare l'efficienza fino al 3.8% (1), tuttavia questi dispositivi erano ancora instabili. Fu comunque immediatamente chiaro che questo valore poteva essere notevolmente aumentato perfezionando ancora il dispositivo. Applicando un trattamento alla superficie prima della deposizione dell'ossido di titanio (*TiO<sub>2</sub>*) fu realizzata nel 2011 una cella con efficienza del 6.5% (19). Queste prime celle usavano un elettrolita liquido (un materiale organico contenente litio e il corrispondente alogeno) come materiale trasportatore di lacune (HTM) ed erano molto simili nella struttura alle DSSC. Le nanoparticelle di perovskite dimostrarono fin da subito un miglior assorbimento rispetto ai sensibilizzatori a coloranti, ma si dissolvevano nell'elettrolita provocando un rapido degrado delle performance dei dispositivi. Ciò portò in breve tempo alla sostituzione dell'elettrolita con un trasportatore a stato solido: Park e Grätzel introdussero per primi lo *Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9(spirobifluorene)*. Utilizzato come HTM (era già stato sviluppato e testato per i LED di tipo organico) si dimostrò

molto efficiente in questo tipo di celle solari, e non solo ne incrementò la stabilità (come ci si aspettava) ma ne aumentò anche l'efficienza fino al 9.7% (20).

Miglioramenti nella struttura e nei materiali, come l'introduzione dello *Spiro-OMeTAD*, l'uso dell'argento o dell'oro come contatto di anodo, l'utilizzo di vetro trattato con biossido di stagno drogato con fluoro (*FTO – Fluorine Tin Oxide*) e la deposizione di *TiO2* compatta al catodo hanno in breve tempo portato le celle ad efficienze superiori al 10%. Sempre nel 2012 Snaith e collaboratori hanno riportato celle funzionanti con *Spiro-OMeTAD* e con diverse variazioni strutturali (21). Una di queste fu l'utilizzo di un composto ad alogeni misti come assorbitore, il  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ , che portò ad una maggiore stabilità e migliorò il trasporto di carica nel materiale. Un'altra innovazione fu l'eliminazione della struttura a nanoparticelle ancorate al *TiO2* e l'introduzione di uno strato sottile di perovskite, realizzando per la prima volta delle PSC a film sottile (dette *ETA cells – Extremely Thin Absorber cells*). Si dimostrò anche il grande potenziale delle perovskiti, potendo queste essere sia assorbitori di luce che capaci di trasportare elettroni e lacune tra i terminali delle celle.

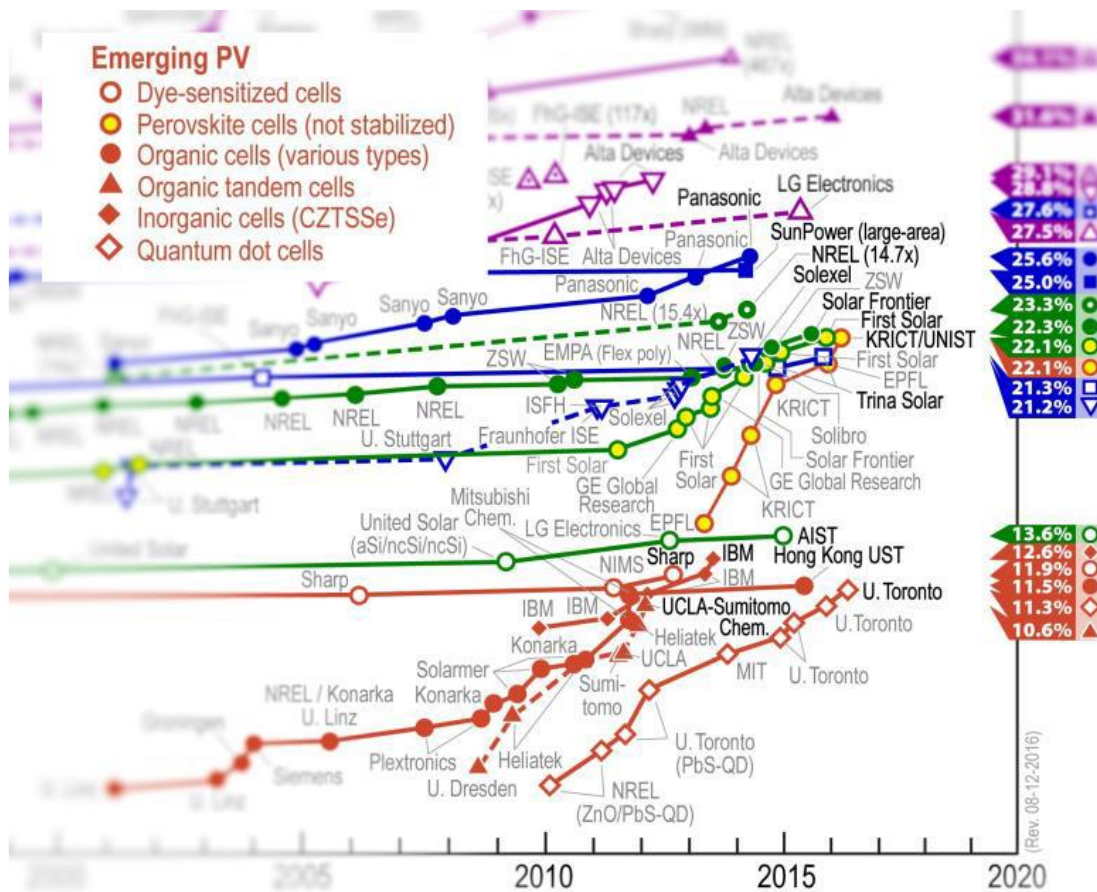


Figura 35: Incremento dell'efficienza nelle celle solari a base di perovskite nel corso degli ultimi anni: questa è cresciuta ad un rate molto elevato in confronto ad altri tipi di fotovoltaico e, nonostante questa carta riporti solo celle ottimizzate "da laboratorio", apre uno scenario molto promettente per questo tipo di celle (2).

Un salto ad efficienze attorno al 12% arrivò grazie agli sforzi combinati dei gruppi di ricerca di Seok e Grätzel, tramite l'utilizzo uno strato di perovskite ancorato all'ossido di titanio mesoporoso ( $m\text{-TiO}_2$ ). Un ulteriore progresso fu riportato nel 2013 con efficienze oltre il 15.4%, riportate dal gruppo di ricerca guidato da Grätzel (22) grazie all'utilizzo di una semplice struttura a base di  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x$  ottenuta tramite evaporazione termale (23). Alla fine del 2013 il gruppo di Seok ha invece ottenuto un'efficienza del 16.2% utilizzando una perovskite ad alogeni misti utilizzando il bromo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Br}_x$ , con 10-15% di Br), incrementata fino al 17.9% già all'inizio del 2014.

Nel seguito del 2014 sono state ottenute efficienze attorno al 20% e ad oggi l'efficienza è senza dubbio superiore all'alternativa con colorante (tecnologia ormai abbandonata in favore della perovskite), con valori record del 22,1% certificati nel 2016 (2), per celle da laboratorio non stabilizzate (come riportato nella carta NREL di Figura 35). Queste ultime efficienze record sono state riportate con diverse configurazioni, utilizzando sia la perovskite  $CH_3NH_3PbI_3$  cresciuta tramite un metodo di soluzioni sequenziali basati sull'ossido di titanio nanostrutturato, oppure utilizzando una configurazione di film sottile con una perovskite  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  cresciuta da una deposizione ad evaporazione.

Tuttavia le ultime certificazioni sono basate su caratterizzazioni di celle PSC non stabilizzate (2), come descritto nel precedente paragrafo. Il grafico delle efficienze di NREL (Figura 35) mette in evidenza la crescita molto rapida dell'efficienza delle PSC rispetto alla maggioranza delle altre tecnologie, in un brevissimo periodo di tempo. La semplicità di fabbricazione combinata alle somiglianze con le celle solari organiche e sensibilizzate a colorante hanno fatto in modo che il numero di lavori di ricerca crescesse notevolmente negli ultimi anni, da solo pochi articoli pubblicati prima del 2013 a numerosi articoli di grande rilevanza in uscita ogni mese. Attualmente la ricerca sulle celle a base di perovskite sta continuando ad aumentare a ritmi molto alti e la loro efficienza sembra essere in continuo aumento.

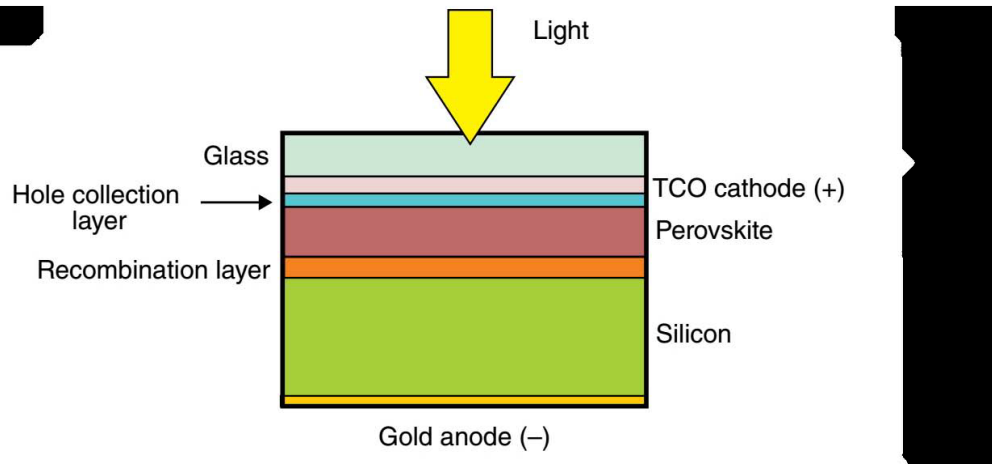
### **2.10.7 Sviluppi futuri**

Data l'alta flessibilità permessa da questo materiale molte modifiche sono ancora possibili e molte cose devono in particolare essere migliorate: gli strati di perovskite sono infatti molto sensibili al vapore acqueo e il cambio di umidità nell'aria è causa di una degradazione nelle proprietà e performance delle celle. È importante quindi che queste celle vengano sigillate al meglio contro l'umidità affinché possano avere una maggiore stabilità ed un tempo di vita più lungo. In quest'ottica lo sviluppo di un buon materiale precursore per la deposizione di perovskite in soluzione, associato ad avanzate tecniche di *coating*, porterebbe dei miglioramenti e un abbattimento dei costi nelle PSC. Ci si aspetta che in futuro le celle a base di perovskite risultino

molto facili da realizzare e che avranno dei costi per i materiali e per la realizzazione molto bassi. Come per le altre tecnologie a film sottile, incrementare l'efficienza delle celle è la soluzione primaria per diminuire i costi della tecnologia.

Senza dubbio futuri studi porteranno ad una ottimizzazione delle celle anche per quanto riguarda la conversione a specifiche lunghezze d'onda: già si è visto che la sovrapposizione di differenti tipi di celle solari permette di avere performance migliori. Una prospettiva interessante è l'utilizzo delle perovskiti combinate ad altri materiali per creare delle celle a multigiunzione, caratterizzate dalle proprietà migliori delle diverse tecnologie. La facile selezione del valore di *band-gap* e l'alta tensione di circuito aperto, che caratterizzano le PSC, le rendono ideali per essere combinate con il silicio in celle ad architettura tandem a multigiunzione. Questo tipo di celle potranno probabilmente raggiungere efficienze attorno al 30% nel prossimo futuro. Un esempio di struttura per una cella solare tandem perovskite/silicio è riportato in Figura 36.

Ci sono tuttavia alcuni svantaggi e problemi riguardanti questi nuovi materiali, che limitano ancora la diffusione e la commercializzazione di queste celle solari. Attualmente le PSC hanno un tempo di vita abbastanza limitato: infatti questi dispositivi si deteriorano molto rapidamente in presenza di umidità e i prodotti deteriorati attaccano gli elettrodi in metallo; un migliore incapsulamento potrebbe migliorare il tempo di vita, ma come già detto farebbe inevitabilmente lievitare il costo e il peso totale delle celle, e non risulta quindi conveniente. Anche l'uso dell'oro come elettrodo di catodo (attualmente presente nella maggior parte delle PSC) mantiene il costo totale per la loro realizzazione abbastanza alto, mentre la presenza del piombo nei composti non è la soluzione ideale, nonostante questo venga utilizzato solo in piccole quantità (è infatti un prodotto molto inquinante). Aumentare le dimensioni delle PSC è un altro problema: attualmente gli alti valori di efficienza riportati riguardano piccoli campioni adatti per i laboratori, ma inadatti ad un utilizzo su un grande pannello solare.



*Figura 36: Schema di una cella solare a multigiunzione a base di perovskite e silicio (architettura tandem).*

Per fare in modo che queste celle diventino una buona alternativa a basso costo è necessario quindi aumentare la loro efficienza di conversione, aumentarne le dimensioni, il tempo di vita e diminuirne i costi di realizzazione. Tutto ciò non è ancora stato ottenuto, ma le celle solari a base di perovskite hanno dimostrato un enorme potenziale per poter soddisfare queste richieste.

La sfida principale risiede nel realizzare delle celle di grande scala e di lunga durata, ovvero dei moduli che sopravvivano per almeno 25 anni in un ambiente esterno senza la necessità di metodi di incapsulamento troppo costosi. Il miglioramento dei materiali utilizzati e la passivazione delle superfici e dei difetti sembrano essere gli elementi chiave per portare ad un ulteriore avanzamento per queste celle.

## 2.11 Silicio Cristallino

Questo tipo di cella è la più diffusa nel mercato (copre oltre l'85% del mercato). La tecnologia è ormai consolidata ma è comunque piuttosto dispendiosa energeticamente per via delle alte temperature in gioco per cristallizzare il silicio. Inoltre il processo ha dei limiti nella scalabilità industriale dovuta al taglio e all'etching dei wafer.

A questo proposito si va diffondendo un nuovo metodo per produrre celle a silicio, la tecnologia a nastro di silicio ("ribbon"), che evita questi passaggi e che permette di produrre direttamente wafer dello spessore desiderato "tirando" il silicio in forma liquida lungo due bordi in metallo e facendolo solidificare, esistono già impianti produttivi di una certa portata come nel caso della Evergreen Solar.

Spesso parlando di moduli al silicio si sottolinea il fatto che la gran parte costituente il dispositivo è a base di silicio, un materiale diffusissimo in natura e assolutamente non tossico. Questo tipo di moduli contribuisce a circa il 90% dei sistemi fotovoltaici installati. In realtà bisogna fare alcune considerazioni, intanto il silicio che viene utilizzato per queste applicazioni è un materiale estremamente purificato e necessita, come accennato nell'introduzione, di impianti di produzione dedicati. Inoltre per quanto riguarda i materiali dobbiamo tenere in considerazione che nel metodo di preparazione dei moduli vengono utilizzati una serie di gas e materiali che invece sono tossici. In particolare si utilizzano: acidi come acido fluoridrico, acido nitrico e idrossido di sodio; silano ( $\text{SiH}_4$ ) altamente infiammabile e altri gas tossici usati come droganti quali bromuro di idrogeno, cloro,  $\text{POCl}_3$ . Inoltre alcune di queste sostanze e i loro sotto-prodotti sono gas serra ben più potenti del biossido di carbonio. Analogamente bisogna considerare anche l'utilizzo di saldanti a base di piombo, così come l'utilizzo di grandi quantità di agenti di lavaggio e solventi per quanto riguarda il taglio, l'etching e la lappatura delle celle. Questo per quanto riguarda i rischi di tossicità legati ai materiali utilizzati nell'ambiente produttivo. Come menzionato nell'introduzione bisogna considerare però le emissioni legate all'energia impiegata nel processo produttivo a questo fattore è strettamente collegato anche il pay-back time. Questi fattori vanno periodicamente aggiornati in virtù del fatto che le tecnologie produttive sono continuamente in miglioramento come il riciclaggio del liquido utilizzato nel taglio dei wafer (riciclaggio dell'80-90% del carburo di silicio e

del polietilene glicole). Un altro notevole miglioramento è legato all'uso di minore energia nel processo Czochralski per i lingotti monocristallini e alla riduzione dello spessore dei wafer. Nuovi dati sono stati collezionati da 11 aziende europee e americane, rappresentativi dello stato corrente della tecnologia produttiva per moduli di silicio cristallino. Questi dati coprono tutte le tecnologie di wafer commerciali (cioè mono e multi-cristallino e tecnologia "ribbon") e sono stati utilizzati per fare un'analisi dell'impatto ambientale per la generazione elettrica da fotovoltaico. I risultati mostrano energy pay-back time, di 1,6, 1,8 e 2,1 anni per silicio ribbon, multi- e monocristallino. Le emissioni per ciclo di vita sono di solo 35g/kWh di CO<sub>2</sub> per un impianto residenziale in sud-europa (1700 kWh/m<sup>2</sup>-yr di illuminazione e grado di performance di 0.75) di silicio monocristallino. Per il silicio a nastro e silicio multicristallino siamo, rispettivamente, su 30 e 32 grammi per kWh. Per tecnologie che evolvono velocemente come il fotovoltaico è possibile prevedere una ulteriore riduzione delle emissioni. Alsema e de Wild prevedono abbattimenti del 40-50% delle emissioni relative al ciclo di vita del fotovoltaico a silicio cristallino nei prossimi 5 anni basati sulla riduzione dello spessore del wafer e sull'aumento dell'efficienza della conversione elettrica (progetto Crystal Clear). Ci si aspettano grossi miglioramenti in termini di spessore dei wafer e di efficienza delle celle, anche spinti dai target prefissati sulle riduzioni di costo e dalle attuali scarse quantità di silicio. Tutto ciò assumendo una riduzione degli spessori tale da avere 150 micron per le future celle a silicio mono e policristallino e 200 micron per il silicio a nastro e, sempre secondo il progetto Crystal Clear, assumendo efficienze di 15%, 17% e 19% per i moduli a nastro, silicio multi cristallino e mono cristallino rispettivamente.

Ulteriori sviluppi della tecnologia che influenzeranno sensibilmente l'impatto ambientale nella produzione sono:

- Processi nuovi per la produzione del silicio fotovoltaico, specialmente riguardo la deposizione di silicio policristallino che potrebbero abbattere oltre il 70% del consumo di elettricità rispetto al processo Siemens che è quello attualmente più usato.
- Possibili miglioramenti nella efficienza energetica della cristallizzazione dei lingotti: questa considerazione è dovuta al fatto che monitorando mano a mano diversi tipi di impianti produttivi si è visto come ci possano essere differenze di efficienza energetica fino ad un fattore 3 e che negli impianti più recenti l'energia utilizzata va man mano riducendosi. Tutte e tre le tecnologie al silicio cristallino potranno avere energie di pay back time al di sotto di un anno ed emissioni gas serra di solo 15 g/kWh. La riduzione va di pari passo con l'abbattimento dell'energia impiegata nella produzione, con l'aumento dell'efficienza sia dell'impianto produttivo che della conversione energetica l'energia si riduce di quasi la metà.

## **2.12 II BOS**

Il BOS (Balance of System) corrisponde alla parte legata all'installazione e ai dispositivi accessori (come l'inverter, i dispositivi di controllo ecc...). Studi di qualche anno fa sul BOS che hanno peraltro preso in considerazione anche l'analisi di un grande impianto produttivo a Serre (I) mostrano che per un impianto fotovoltaico di produzione energetica l'energia impiegata era di circa 1900 MJ/m<sup>2</sup> mentre per i sistemi integrati nei palazzi l'energia scendeva a 600 MJ/m<sup>2</sup>. La differenza è data dall'impiego di grandi quantità di cemento e acciaio per queste applicazioni in spazi aperti, mentre per quanto riguarda l'applicazione nei palazzi viene sfruttata la struttura già esistente. Inoltre si calcola che l'energia per i moduli integrati nei palazzi verrà ridotta a 400 MJ/m<sup>2</sup> per i tetti e 200 MJ/m<sup>2</sup> per le facciate. Questi miglioramenti saranno dati dall'utilizzo di materiali di riciclo e di riduzione delle quantità di materiali. Un grosso contributo al consumo energetico nel BOS è dovuto all'applicazione della cornice sui moduli:

esso può oscillare a seconda della quantità di alluminio tra i 300 ed i 770 MJ/m<sup>2</sup>. I moduli a film sottile non fanno uso di cornice ed in futuro anche quelli a silicio cristallino ne saranno esenti.

### **2.13 Riciclaggio dei wafer**

Un ultimo parametro da tenere in considerazione per le celle solari a silicio cristallino è la possibilità di riciclare i wafer di silicio, risparmiando quindi molta energia ed abbattendo sia i costi sia l'impatto ambientale. Mueller, Wambach ed Alsema analizzano il processo di riciclaggio della Deuschte Solar. Il processo consiste nello smantellare il modulo per arrivare alle singole celle, che vengono trattate chimicamente per rimuovere la metallizzazione, il rivestimento anti-riflesso e la giunzione p/n. Il wafer completamente ripulito può essere quindi riutilizzato in un impianto di produzione. C'è chiaramente una certa quantità di energia consumata per il processo di riciclaggio, dovuto principalmente alla fornace, ai bruciatori e al sistema di pulizia. Quest'ultimo consuma acqua e sostanze chimiche, queste ultime sono usate anche per il trattamento di rimozione, vengono poi ritratte e gli scarti vengono immagazzinati.

In ogni caso per quanto ci sia una certa quota di impatto ambientale data dal processo di riciclaggio questo è diversi ordini di grandezza minore rispetto all'impatto dato da processi come l'incenerimento o trattamenti chimici. Con un processo di riciclaggio due terzi dell'energia necessaria per la produzione di wafer possono essere risparmiati, per cui il tempo di pay-back energetico di un modulo di wafer riciclati è molto più basso. Con queste assunzioni, l'energy pay-back time arriva a 1,6 anni in confronto con i 3,5 anni per un modulo standard della Deuschte Solar.

### **2.14 Silicio amorfo**

Le celle di silicio amorfo possono essere realizzate con diversi processi, inclusa la "glow discharge", chemical vapor deposition e reactive sputtering. Nei sistemi glow discharge il silicio amorfo viene depositato da silano o da misture silano/idrogeno. È un processo abbastanza inefficiente con efficienze di deposizione tipiche del 10% per cui vengono usati una gran quantità di questi gas pericolosi. Il maggior problema di

sicurezza per questa tecnologia è l'uso del silano, che è piroforico ed esplosivo e si infiamma con concentrazioni già del 4,5%. Questo comporta la necessità di istituire una zona perimetrale di sicurezza dai 15 ai 100 metri attorno all'impianto produttivo. Inoltre c'è l'idrogeno che viene usato sia per quanto riguarda il silicio amorfo e in quantità minori anche per il silicio cristallino. Infine ci sono i gas droganti come arsina e fosfina, usati per la verità in quantità molto basse, che possono creare problemi per la sicurezza dell'impianto di produzione. In ogni caso perdite di questi gas possono causare rischi significativi per i lavoratori e ci devono essere adeguati controlli e precauzioni sull'impianto.

Le tecnologie a film sottile per la fabbricazione di moduli fotovoltaici hanno comunque l'indubbio vantaggio di prestarsi a produzioni su larga scala, in cui il modulo rappresenta lo stato finale di processi in linea e non l'assemblaggio di celle di minor dimensioni come nel caso dei moduli basati sui wafer di silicio cristallino o policristallino. I più elevati tassi di produzione (in termini di metri quadri di moduli al minuto), insieme alle piccole quantità di materiale attivo necessarie fanno ritenere questo tipo di moduli come un passo importante nella strada della riduzione dei costi e della competitività con i combustibili fossili. La tecnologia al silicio amorfo ha però avuto un forte rallentamento dovuto alla degradazione delle celle nel tempo immediatamente successivo alla produzione. I moduli stabilizzati hanno quindi efficienze tendenzialmente più basse rispetto alle altre tecnologie. Le migliori efficienze stabilizzate sono dell'ordine del 9% in laboratorio (oltre 11% per dispositivi multigiunzione) e del 10% per il modulo (per quanto riguarda però solo i dispositivi multigiunzione) ma generalmente sul mercato si trovano dispositivi con efficienze attorno al 6%.

Studi approfonditi e aggiornati sull'energy pay-back time e sull'impatto dei gas serra per quanto riguarda i moduli a silicio amorfo sono pochi. Risultati interessanti si possono trovare nei dati riportati dal progetto europeo SENSE dove sono stati considerati i cicli di vita e l'energy pay-back time di diverse tecnologie a film sottile tra cui anche il silicio amorfo.

Da questi dati si evince che l'energy pay-back time per il silicio amorfo è molto più basso rispetto a quello del silicio cristallino (pur considerando la bassa efficienza delle celle). L'energia impiegata nella produzione può essere molto differente a seconda degli impianti produttivi, secondo Alsema è attorno ai 1200 MJIm<sup>2</sup>.

### **2.15 Altre tecnologie a film sottile**

I dispositivi fotovoltaici a film sottile che ora andiamo a considerare sono due: il CIS/CIGS (CuInSe<sub>2</sub>-CuInGaSe<sub>2</sub> JcDs) ed il CTS (CdTe/CdS). Questi tipi di moduli fotovoltaici hanno uno sviluppo tecnico- scientifico di poco più di 20 anni (contro i 50 del silicio cristallino) e sono entrati in produzione da meno di dieci anni. Il loro vantaggio rispetto alla così detta prima generazione (silicio) è il fatto di poter essere prodotti utilizzando processi altamente scalati con produzioni in serie, di utilizzare temperature di processo notevolmente più basse e di usare quantità di materiale irrisoria (per via dell'alto coefficiente di assorbimento di questi materiali anche solo qualche micron può bastare per catturare tutta la luce disponibile). Le efficienze record in laboratorio di questi dispositivi sono del 19.5% per il CIGS e del 16.5% per il CdTe, efficienze inferiori rispetto ai valori del silicio cristallino ma il divario si assottiglia quando si parla di moduli (11.5% per il CIGS e 9% per il CdTe) per via della maggiore scalabilità.

### **2.16 CIS-CIGS**

I film sottili di seleniuro di rame indio (CIS) e seleniuro di rame, indio e gallio (CIGS) possono essere formati da diversi processi compresi la co-evaporazione (physical vapor deposition) di rame, gallio indio e selenio e la selenizzazione di rame indio in atmosfera di H<sub>2</sub>S. Inoltre la giunzione viene formata con un film sottile di CdS. La maggiore preoccupazione per la sicurezza nella produzione di questo tipo di celle è relativa all'alta tossicità del seleniuro di idrogeno usato specialmente nello sputtering reattivo del CIS. Le tossicità di rame, indio e selenio vengono considerate moderate, il selenio può essere tollerato dall'organismo se rimane in quantità minori delle centinaia di microgrammi al giorno.

In ogni caso, fatto salvo la presenza di CdS di cui discuteremo nel paragrafo seguente, non ci sono particolari controindicazioni per la salute. I risultati di una ricerca di Steinberger di qualche anno fa in cui si considera il caso più sciagurato e molto improbabile, cioè la rottura del modulo in piccole frazioni (un incidente più comune come una frattura dovuta ad un impatto o ad uno stress meccanico danneggerebbe il modulo in modo molto più limitato). Ci sono pochi dati aggiornati relativi all'energia di pay-back e le emissioni di gas serra per i moduli di CIGS, in ogni caso alcuni studi (come il progetto SENSE) dimostrano che queste sono più contenute rispetto ai convenzionali moduli di silicio cristallino e analogo a quella del silicio amorfo. Anche in questo caso vale la regola che l'efficienza del processo di produzione (analogamente al silicio amorfo) abbatte notevolmente questi valori.

### **2.17 CTS (CdTe/CdS)**

Celle solari di tellururo di cadmio possono essere fabbricate con diverse tecniche di deposizione, come close-spaced sublimation, elettrodeposizione, sputtering, physical vapor deposition e spray pirolisi mentre il solfuro di cadmio viene depositato per bagno chimico, sputtering o semplice evaporazione. L'efficienza di utilizzo dei materiali per questi tipi di processi va dal 90% dell'elettrodeposizione fino a 5-10% per spray pirolisi. Attualmente la grande potenzialità nella scalabilità industriale e nel basso costo di produzione è dimostrata dalla forte crescita di First Solar che è il più grande produttore attuale di moduli CTS e che in pochi anni sta passando da una produzione pilota di 25 MWp per anno a nuovi impianti per complessivi 275 MWp per anno. Questo tipo di tecnologia è indubbiamente la più semplice e la più scalabile tra quelle a film sottile e questo comporta da una parte un forte abbattimento di costi e dall'altra risparmio energetico nella produzione e quindi, come vedremo, abbattimento dell'impatto ambientale.

Spesso l'obiezione maggiore che viene posta riguardo ai moduli CTS è l'uso del cadmio nel processo di produzione e la presenza di questo metallo nei dispositivi. È noto che il cadmio metallico sia un materiale tossico e cancerogeno e che tende, essendo un metallo pesante, ad accumularsi nella catena alimentare. In ogni caso va detto che il tellururo di cadmio non è tossico finché rimane nella forma di composto,

inoltre è un materiale stabile ed insolubile in acqua. La concentrazione di cadmio rimane sempre nei limiti consentiti di legge per l'acqua potabile e stiamo parlando di una situazione estrema, quindi generalmente si può parlare di un pericolo insignificante per quanto riguarda la salute umana. Un esperimento condotto da Steinberger è stato quello di porre il modulo danneggiato sul terreno e assumendo i seguenti parametri ha calcolato la quantità di elementi e li ha paragonati con la loro concentrazione naturale nella terra:

1. Il modulo difettoso rimane nello stesso posto in giardino per un anno intero;
2. Le sostanze che colano si distribuiscono nella terra fino a una profondità di 25 cm per un'area corrispondente a quella del modulo;
3. La densità del terreno è di  $1,2 \text{ kg l}^{-1}$ .

Un altro dei problemi spesso presentati riguardo i moduli CTS sono i potenziali effetti di eventuali altissime temperature sui moduli, come in caso di incendio. In realtà il punto di fusione del CdTe è di  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , quindi più elevato delle temperature normalmente raggiunte negli incendi di stabili residenziali. Queste temperature sono quindi insufficienti perché ci sia rilascio di cadmio nell'atmosfera. La situazione è un po' più critica nel caso di incendi in stabilimenti industriali dove anche altri combustibili sono presenti. In quel caso le temperature in gioco potrebbero essere più elevate, tanto da far rilasciare CdTe (notevolmente meno tossico del cadmio metallico) nell'atmosfera. Comunque in test dove i moduli sono stati sottoposti a temperature di  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  è stato rilevato da Fthenakis che il tellururo di cadmio liquido viene catturato nel vetro sciolto del modulo, rendendolo innocuo.

In ogni caso la presenza di qualunque forma di cadmio sarebbe comunque molto meno grave di un incendio di tali proporzioni. Inoltre la quantità di cadmio utilizzata nei moduli è comunque bassissima. Un sistema da un 1kW conterrebbe tanto Cd come sette batterie C. Sulla base dei kW possiamo dire che siccome una batteria Ni-Cd può essere ricaricata da 700 a 1.200 volte nella sua vita produrrebbe in media  $0,046 \text{ kWh}$  per grammo del suo peso, che corrisponde a  $0,306 \text{ kWh}$  per grammo di Cd contenuto nella batteria. Questo risulta essere 2.500 volte meno di un modulo

fotovoltaico di CdTe a parità di energia prodotta. Inoltre le batterie contengono, a differenza dei moduli, cadmio in forma metallica.

È importante considerare, quando si parla di moduli contenenti cadmio, che il cadmio usato non viene mai prodotto specificatamente per il fotovoltaico ma è facilmente disponibile come scarto dall'industria mineraria (principalmente dalle miniere di zinco). Quindi se il cadmio non viene usato nell'industria fotovoltaica viene comunque prodotto e immagazzinato o addirittura utilizzato in modi che lo disseminano nell'ambiente come i pesticidi (che sono la prima fonte di dispersione di cadmio nell'ambiente seguita a ruota dai combustibili fossili). Ecco quindi che si può parlare di "sequestro del cadmio" cioè del meccanismo in base al quale il cadmio metallico viene tolto dall'ambiente ed il suo potenziale tossico viene notevolmente ridotto trasformandolo in CdTe.

Un'analisi dettagliata del ciclo di vita del CdTe è stata condotta basandosi sui dati di materiali ed energia dell'impianto di produzione di First Solar da 25 MWp per anno in Perrysburg, Ohio. L'energy pay-back time di un modulo di CdTe è di 0,8 anni e le emissioni relative al ciclo di vita totale sono 19 g di CO<sub>2</sub>-eq./kWh basata sulla attuale efficienza dei moduli del 9%, un grado di performance dell'80%, una illuminazione relativa alle condizioni dell'Europa del Sud ed un tempo di vita del sistema di 30 anni. Queste stime sono in effetti più alte di quelle presentate da Raugei et al. che erano basate sulla produzione di moduli di Antec Solar in Germania, con una EPBT di 0,6 anni ed emissioni di 12 g CO<sub>2</sub>-eq/kWh. Da una parte questi dati sono destinati a migliorare con l'ottimizzazione dell'impianto di deposizione del CdTe (specialmente nei successivi più grandi impianti). Il pay back time sale a 1-1,25 anni e le emissioni a 19 -25 g CO<sub>2</sub>-eq/kWh considerando anche il montaggio, il sistema integrato, ecc. La stima più bassa è relativa all'impianto tedesco mentre quella più alta all'impianto statunitense.

I rischi per i lavoratori concernenti l'uso di composti di Cd e Te in diversi step di processo variano con le tossicità dei composti, il loro stato fisico e i modi di esposizione. Processi in cui i composti di cadmio sono usati o prodotti sotto forma di fumi o particelle sono i più pericolosi. Allo stesso modo processi in cui sono

coinvolti composti di cadmio solubili o volatili (come  $\text{CdCl}_2$ ) devono essere più strettamente controllati. Altri tipi di rischi possono venire dalla preparazione dei materiali, da eventuali perdite nell'impianto, etching chimici e trattamento dei materiali di scarto.

Processi più innovativi dove etching chimici e l'uso di  $\text{CdCl}_2$  sono stati completamente eliminati, come propone Arendi S.r.L., comportano un forte abbattimento dei rischi per gli operai.

Va comunque detto che se nell'impianto produttivo si utilizzano i composti del cadmio, escludendo quindi cadmio metallico, i rischi per gli operatori sono molto bassi, anche considerando la totale assenza di materiali piroforici, e in linea con quelli di molti altri processi dell'industria elettronica.

Se andiamo a confrontare le emissioni di cadmio per ciclo di vita dei moduli di CdTe, con altri tipi di tecnologie energetiche compresi moduli fotovoltaici più tradizionali, abbiamo il sorprendente risultato che le emissioni di cadmio per il CTS sono più basse di quelle al silicio cristallino e tra le più basse in assoluto (solo l'idroelettrico ed il gas naturale fanno meglio) nucleare compreso. Questo è il risultato del fatto che le emissioni di cadmio sono strettamente dipendente dalla quantità di energia necessaria per la produzione dei moduli che per i moduli CTS è la più bassa.

Per quanto riguarda il riciclaggio dei moduli a film sottile ci sono diversi studi a proposito e alcuni processi pilota come quelli di First Solar. Anche recentemente sono stati presentati lavori che analizzano la possibilità di riciclare i moduli attraverso la separazione e l'estrazione dei singoli elementi attraverso l'uso di reagenti chimici come presentato da Fthenakis e Wang all'ultimo PVSEC. Il riciclaggio ha tre scopi principali: forte riduzione degli scarti pericolosi, recupero dei metalli rari (come Te per il CTS e In per il CIGS), riduzione dei costi di produzione. I risultati preliminari su questo tipo di tecnologia di riciclaggio con reagenti chimici ha dimostrato la possibilità di recuperare il 99,99% del cadmio. Considerando tutte le possibili situazioni di rischio e l'uso di materiali potenzialmente tossici, il fotovoltaico rimane una tecnologia estremamente sicura e pulita, sia per le celle più convenzionali sia soprattutto per le celle a film sottile. I moduli possono essere

facilmente nei dati e questo comporta un ulteriore risparmio energetico che abbatterebbe ulteriormente l'energy pay back time. Dal punto di vista ambientale i moduli CTS sono attualmente comparabili con le tecnologie più pulite per la produzione energetica, i dispositivi al silicio cristallino pur essendo un po' più inquinanti rimangono comunque ai livelli più bassi e hanno un grosso margine di miglioramento legato alle future riduzioni di energia impiegata nel processo di fabbricazione.

## CAPITOLO 3

### I CONCETTI CLASSICI PER L'ALTA EFFICIENZA

Lo scopo principale per chi studia, sperimenta e realizza celle fotovoltaiche è quello di migliorare sempre di più l'efficienza dei dispositivi nel convertire la radiazione solare in energia elettrica. Vediamo velocemente quali sono i concetti classici che vengono utilizzati per ottenere efficienze elevate.

#### 3.1 Beam splitting

La conversione fotovoltaica è fortemente dipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione solare e dell'energia posseduta dai fotoni. I fotoni caratterizzati da un'energia minore del gap passano attraverso l'area attiva della cella senza essere assorbiti, quindi senza dare un contributo alla corrente generata, e dissipano la loro energia sottoforma di calore. I fotoni che possiedono un'energia superiore a quella del gap di banda, concorrono alla formazione della corrente di cella, ma il loro utilizzo è solo che parziale, infatti, l'energia in sovrabbondanza viene dissipata sempre sottoforma di calore.

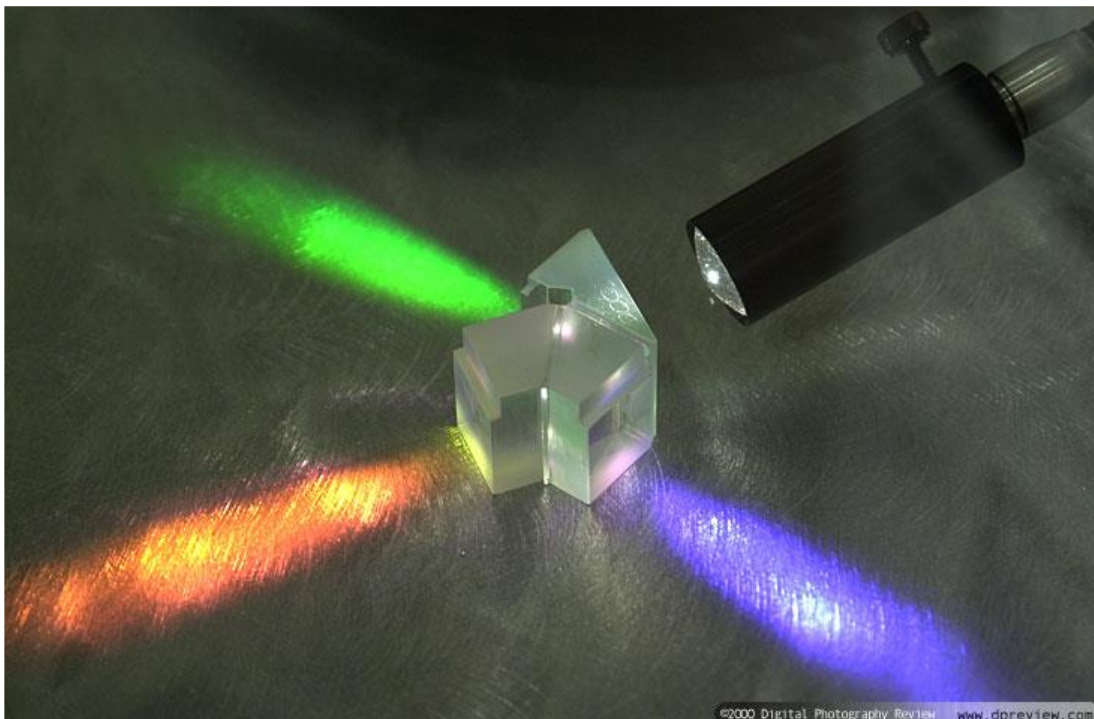


Figura 37: Dispositivo ottico di separazione dei raggi nei diversi colori [S]

Concettualmente, lo spettro solare può essere fatto passare attraverso un sistema ottico (ad esempio attraverso un prisma di vetro) che sia in grado di separare i raggi di diverso colore e inviare ciascun colore su una cella fotovoltaica fatta con un materiale semiconduttore particolarmente sensibile, in modo che la risposta della cella sia al massimo della sua efficienza. Così facendo sono in grado di sfruttare tutto lo spettro solare ai fini della conversione fotovoltaica e sopperire a quel difetto, in precedenza descritto, dovuto all'utilizzo di un solo materiale semiconduttore nella costruzione della cella. L'efficienza teorica complessiva calcolata per questa tecnica può raggiungere un valore superiore al 60%. Sono stati realizzati dispositivi di beam splitting che suddividono lo spettro solare in tre componenti indirizzate a una cella al germanio (0,6 eV) per catturare la componente rossa, a una cella con arseniuro d'indio-gallio (1,4 eV) per la componente verde e infine a una cella con fosforo d'indio-gallio (1,8 eV) per la componente blu - violetta. In questo modo è possibile ottenere efficienze di conversione del 30% circa, nettamente inferiori al limite teorico calcolato. Sono stati fatti, e sono ancora in corso, diversi studi in questo campo, sia per migliorare lo splitting dello spettro della radiazione solare sia per aumentare l'efficienza complessiva del sistema [16]. Gli esperimenti in laboratorio hanno dimostrato la validità della teoria che sta alla base di questa tecnologia, ma contemporaneamente hanno evidenziato grossi problemi realizzativi dei sistemi ottici di concentrazione e di beam splitting con un conseguente aggravio dei costi di realizzazione. Proprio per questi motivi c'è stato un forte rallentamento della diffusione di questa tecnologia che comunque continua a rappresentare uno dei concetti classici per l'alta efficienza. In pratica, anche se ho un incremento notevole dell'efficienza, esso non ripaga i maggiori costi che devo sostenere per realizzare un dispositivo che sfrutta questa tecnologia.

### **3.2 Celle a giunzioni multiple**

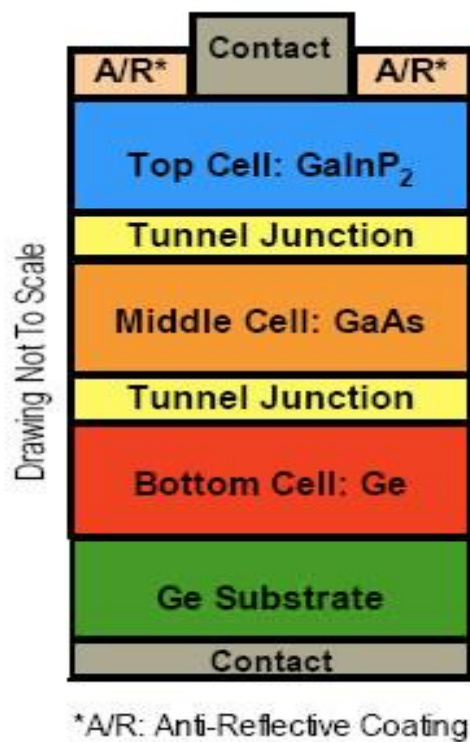
Come per il beam splitting, la teoria che sta alla base di quest'approccio per migliorare l'efficienza di conversione delle celle fotovoltaiche risiede nel concetto di riuscire a raccogliere e utilizzare l'energia dei fotoni dell'intero spettro solare. Le celle multigiunzione hanno trovato nel solare a concentrazione il modo per

aumentare notevolmente l'efficienza. In questi sistemi la luce solare viene raccolta da lenti o specchi e poi viene indirizzata a una cella di dimensione molto piccola, dove viene sfruttata la sua elevata efficienza. Questo tipo di celle sono state sviluppate per i pannelli fotovoltaici dei satelliti spaziali e hanno raggiunto i migliori risultati in termini di efficienza. L'unica cosa che cambia rispetto alla tecnica di beam splitting in questo caso è che non divido più lo spettro solare per dopo indirizzare i vari fasci di colore su tre celle, ma cerco di creare un dispositivo unico capace di massimizzare al massimo la conversione della radiazione solare attraverso più strati sensibili. Molto semplicemente si è pensato di formare un dispositivo composto da più giunzioni in grado di assorbire lo spettro di emissione del Sole sull'intero intervallo di luce visibile (350 – 800 nm).

Attraverso la deposizione di diversi strati di film sottili di materiali diversi, in modo che ciascuno strato assorba una determinata quota della radiazione solare incidente, determinata da una precisa banda di frequenza. La sovrapposizione dei vari strati viene realizzata in maniera tale che i fotoni che non sono assorbiti dal primo strato, attraversano la cella, che appare loro abbastanza trasparente, e per cui senza grosse perdite di energia vengono assorbiti dalla cella sottostante. In questo modo vado ad alterare, ampliando, la risposta spettrale della cella e di conseguenza la corrente generata risulta superiore al caso in cui avessi una singola giunzione. In questo modo vado a sfruttare in maniera più completa lo spettro solare.

La struttura classica con cui vengono realizzati questo tipo di dispositivi è costituito da tre celle sovrapposte:

- Cella “*bottom*“ in germanio;
- Cella “*middle*” in arseniuro di gallio ;
- Cella “*top*” in arseniuro di gallio, indio e fosforo



**Figura 38: Esempio di cella multigiunzione [A]**

In quest'unico dispositivo, le diverse giunzioni vengono eccitate soltanto da una parte dello spettro solare convertendo una frazione dei raggi in elettroni. Il modo tradizionale, e forse più elegante, per realizzare questa configurazione è quello di impilare le celle con la giunzione avente il più elevato gap energetico posta in alto seguendo un ordine decrescente. Lo spettro viene via via assorbito dalle diverse giunzioni con un procedimento a cascata, i fotoni più energetici vengono assorbiti dalla prima cella mentre le altre due celle assorbono fotoni a minore energia. Il dispositivo è pensato per riuscire a raccogliere nel circuito elettrico esterno tutti gli elettroni prodotti da ogni singola giunzione. Solitamente, non si usano più di tre o quattro strati perché a ogni passaggio vi è una perdita di efficienza. L'industria spaziale fa uso di germanio monocristallino come materiale di partenza e ottiene celle di efficienza di conversione superiore al 37% usando tre strati. Purtroppo il germanio esiste in piccole quantità ed è molto costoso. Dal punto di vista teorico questa tecnologia potrebbe far pensare di riuscire a utilizzare tutta la radiazione solare nel caso avessimo a disposizione un elevato numero di materiali semiconduttori in grado di accoppiare tutte le componenti dello spettro solare. Ragionando in questi termini, la conversione fotovoltaica raggiungerebbe un valore

pari all'86,8%. Questo valore, ovviamente, non ha trovato riscontro nei risultati sperimentali i quali però hanno evidenziato notevoli progressi negli ultimi anni.

Per quanto riguarda le efficienze di conversione possiamo dire che l'efficienza massima certificata per una cella a singola giunzione, è quasi del 30%. Per le celle a multigiunzione, l'efficienza supera abbondantemente il 35% fino ad arrivare al valore record di 42,3% per una cella a giunzione tripla realizzata nel 2010 dalla Spire Semiconductor con fosforo d'indio-gallio, arseniuro di gallio e arseniuro d'indio-gallio sotto condizioni di concentrazione della luce solare pari a 406 volte [1]. È evidente come questo straordinario risultato sia stato possibile attraverso l'utilizzo di un sistema ottico di concentrazione della luce che però ha la colpa di appesantire ulteriormente la già complessa tecnologia necessaria per la realizzazione di celle a giunzioni triple. Teoricamente sembra che il superamento della soglia del 40% di efficienza permetta a questa tecnologia di conseguire la competitività, sul costo del kWh prodotto, rispetto le altre tecnologie avendo da una parte elevati costi dovuti alla realizzazione del dispositivo a tripla giunzione a concentratore e dall'altra un elevato valore dell'efficienza di conversione [16]. Nella realizzazione pratica di questi dispositivi, riesce molto difficile mantenere l'omogeneità delle caratteristiche chimico-fisiche dei diversi strati di materiale su superfici superiori al cm<sup>2</sup> e pertanto le celle hanno dimensione di quest'ordine. Questo impone il loro uso soltanto in connessione con i concentratori solari ad alta concentrazione e questo, a sua volta, costituisce un'effettiva limitazione per pensare a un uso diffuso su larga scala di tali dispositivi. Alla fine degli anni novanta erano state avviate ricerche sulla realizzazione di celle a quattro giunzioni sovrapposte proprio con lo scopo di ottenere efficienze di 40%, ma le difficoltà pratiche incontrate nella realizzazione di tale dispositivo, e i successi ottenuti con le celle a triple giunzione, sembrano aver fatto arenare definitivamente questo tipo d'ipotesi [11]. Resta il fatto che i risultati sperimentali ottenuti rappresentano un'ottima spinta allo sviluppo del fotovoltaico rafforzando la fiducia in questa tecnologia come fonte rinnovabile di energia elettrica.

## CAPITOLO 4

### I NUOVI CONCETTI PER L'ALTA EFFICIENZA

Una volta visti i concetti classici, vediamo quali sono le nuove teorie con le quali si pensa di raggiungere livelli di efficienza sempre maggiori.

#### 4.1 Super reticoli

Per super reticoli s'intendono strutture cristalline che non esistono in natura, formate da molti strati sottili di semiconduttori sovrapposti a formare una pila. In questo modo si va a creare un nuovo semiconduttore cristallino con proprietà completamente diverse da quelle possedute dai materiali con cui è stato formato. Questa particolarità è dovuta al fatto che i semiconduttori, una volta che vengono depositi in strati molto sottili di spessore dei nanometri, evidenziano caratteristiche elettriche e ottiche diverse da quelle che avevano prima della deposizione. Ed è proprio grazie a questa particolarità che nasce l'interesse per queste particolari strutture della materia e delle loro possibili applicazioni nel campo della conversione fotovoltaica.

Concettualmente, l'unico modo per riuscire a sfruttare a pieno la radiazione solare, è quello di avere un dispositivo sensibile a tutto lo spettro solare: la cosiddetta cella multicolore.

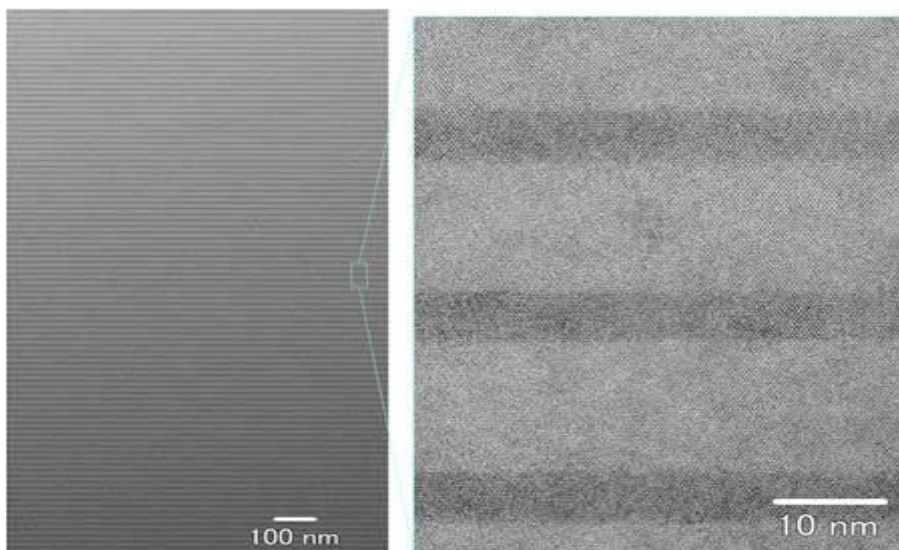


Figura 39: Ingrandimento al microscopio elettronico di un super reticolo [N]

Per creare una cella di questo tipo si è pensato di utilizzare i super reticoli in modo da creare nuovi semiconduttori aventi caratteristiche non possedute da quelli presenti in natura, e grazie a essi realizzare l'assorbimento completo della radiazione solare che inizialmente era sembrato impossibile a causa della limitatezza dei semiconduttori naturali utilizzabili per le celle multigiunzione, e per le difficoltà tecnologiche incontrate nel realizzare più di tre giunzioni sovrapposte. Dal punto di vista dell'implementazione pratica questa tecnologia non è andata oltre le prove in laboratorio, dove si è raggiunta un'efficienza del 10% circa.

Negli anni non si è stati in grado di realizzare un dispositivo monolitico con le caratteristiche auspiccate dall'avvento di questa tecnologia. Il fallimento di questo filone tecnologico è imputabile prevalentemente alle difficoltà tecniche nel realizzare fisicamente un elevato numero di strati nanometrici necessari ad assorbire, in tutto il suo spettro, la radiazione solare.

Ciò ha rappresentato, ovviamente, un ostacolo insormontabile all'implementazione dei processi produttivi necessari alla produzione su larga scala.

## **4.2 Nanocristalli**

Mentre l'interesse per i super reticoli è andato scemando verso la fine degli anni ottanta, proprio in quel periodo si sono intensificati gli studi sulle nanotecnologie dei materiali e delle loro possibili applicazioni sul campo della conversione fotovoltaica. Fin dagli anni Settanta, i ricercatori avevano individuato nelle celle polimeriche (o plastiche), grazie all'avvento dei polimeri conduttori, una valida alternativa alle celle solari tradizionali. Dagli esperimenti si notò che le caratteristiche optoelettroniche di questi polimeri erano inferiori a quelle dei classici materiali semiconduttori cristallini utilizzati nelle comuni celle fotovoltaiche. Grazie agli studi di ricerca sulle nanostrutture, e sui nanocristalli in particolare, le celle solari polimeriche attuali rappresentano un'ottima alternativa alle classiche celle al silicio. Come per i super reticoli, le aspettative per questa tecnologia riguardano lo sfruttamento completo dello spettro della radiazione solare unito all'utilizzo di tecniche di realizzazione più semplici in grado di abbassare i costi al fine di raggiungere la competitività con i sistemi tradizionali.

Per capire come nascono e cosa sono i nanocristalli bisogna avere chiare alcune nozioni di fisica dello stato solido:

- In tutti gli atomi, gli elettroni ruotano intorno al nucleo su delle orbite alle quali corrispondono livelli energetici discreti crescenti al crescere del raggio dell'orbita.
- Nei solidi, essendoci molti atomi si hanno un numero elevato di orbitali molecolari con livelli energetici molto prossimi tra loro tali che si formano delle vere e proprie bande continue di energia.
- Nei materiali solidi esistono tre bande di energia ben distinte: la banda di valenza, la banda di conduzione e la banda proibita.
- In un isolante o un semiconduttore, si definisce come banda di valenza quella a più bassa energia tra quelle occupate da elettroni.
- Si definisce banda di conduzione quella a più alta energia tra quelle che non sono occupate da elettroni.
- La banda proibita (gap o band gap) di un isolante o di un semiconduttore è l'intervallo di energia interdetto agli elettroni.

Una volta chiari questi semplici concetti, consideriamo una particella di un semiconduttore cristallino di forma sferica avente un diametro di misura nanometrica.

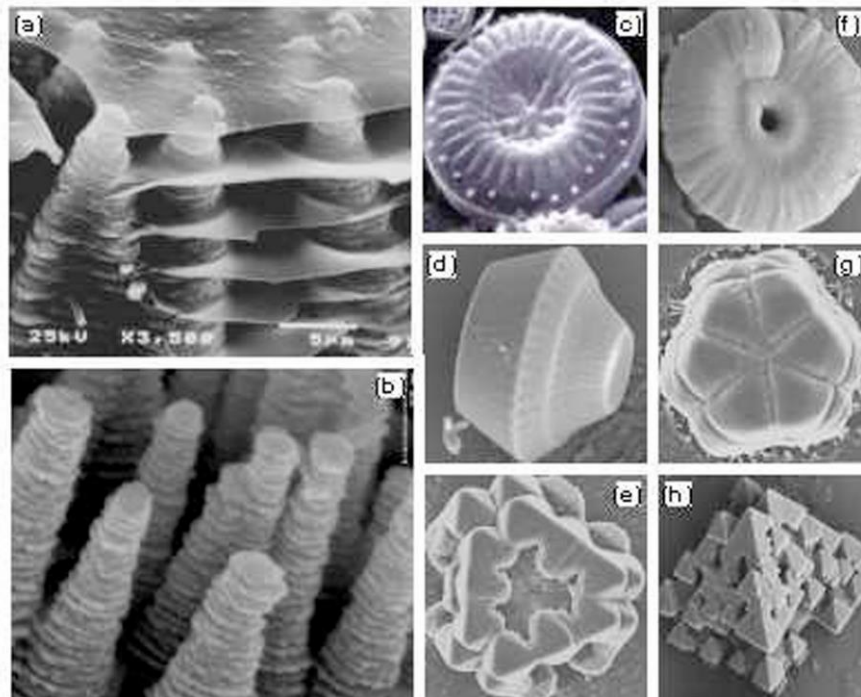


Figura 40: Ingrandimenti al microscopio elettronico di alcuni tipi di nanocristalli [D]

Al suo interno ipotizziamo siano contenuti da 10 a 100 atomi; a questo livello di dimensione esistono ancora le tre bande di energia. Esiste però, una sostanziale differenza tra le due strutture del semiconduttore: nella struttura nanoscopica i livelli all'interno delle bande sono associati a valori discreti di energia e la distanza tra i singoli livelli dipende dal numero di atomi presenti nell'aggregato. In pratica, anche se siamo sempre alla presenza di un semiconduttore allo stato solido, non ho più bande continue di energia ma torno ad avere una discretizzazione dei livelli energetici. In questo modo ho una modifica delle caratteristiche fisiche e optoelettroniche del semiconduttore che mi permettono di andare a settare i diversi livelli energetici e di conseguenza impostare le energie associate alle diverse bande. Infatti, a partire dal materiale di partenza e andando a settare le dimensioni dei nanocristalli, è possibile determinare diversi valori della banda proibita in modo da realizzare con lo stesso materiale diverse possibilità d'accoppiamento fotoelettrico con le varie frequenze dello spettro solare.

Teoricamente i nanocristalli possono essere disposti su strati all'interno di una giunzione n-i-p al posto della zona intrinseca i in modo da favorire la raccolta della corrente che essi generano quando vengono colpiti dalla radiazione solare.

Gli esperimenti svolti in quest'ambito hanno evidenziato un comportamento fotovoltaico molto deludente da parte di alcuni semiconduttori, mostrando un elevato numero di livelli di ricombinazione delle cariche fotogenerate. Questo problema è dovuto proprio alla condizione nanocristallina del sistema e per cui rappresenta un limite intrinseco della tecnologia [Figura 41].

Questo però non ha fermato gli studi di settore, portando a dei risultati molto interessanti e che sembrano presentare una buona prospettiva per il futuro di questo filone di ricerca. A testimoniare ciò, è di non molto tempo fa la notizia che la società norvegese EnSol AS ha brevettato delle celle fotovoltaiche "spalmabili" a film sottile, basate sulla tecnologia dei nanocristalli. Questo tipo di cella è stata realizzata grazie ad uno speciale materiale formato da nanoparticelle metalliche, "spalmabile" su tutte le superfici lisce e piate. Obiettivo del progetto è di arrivare alla fase di commercializzazione entro il 2016.

### 4.3 Quantum dots

In parole povere, il quantum dot (o punto quantico) è una nanostruttura formata da un'inclusione di un materiale semiconduttore, con una certa banda proibita, all'interno di un altro semiconduttore con banda proibita più grande. Questa struttura genera un pozzo di potenziale tridimensionale che confina i portatori di carica, elettroni e lacune, in una piccola regione di spazio in cui i livelli energetici divengono discreti. Si sono dimostrati di notevole interesse applicativo per la possibilità di sviluppare nanodispositivi il cui funzionamento è basato interamente sulla fisica quantistica. Avanti una grandezza che varia da 2 a 10 nanometri rappresentano una delle scoperte più sorprendenti fatte nel campo della nanotecnologia. Come per i nanocristalli, di cui è stato parlato in precedenza, le loro caratteristiche dipendono molto dalle loro dimensioni; infatti, sono in grado di intrappolare un certo numero di elettroni secondo la configurazione che assumono. In pratica, i quantum dots possiedono un energy gap la cui ampiezza è modulabile in funzione del numero di atomi che li compongono. In questo modo, dai vari semiconduttori esistenti in natura, ci viene data la possibilità pratica di ampliare, quasi a piacere, la gamma dei materiali disponibili per l'effetto fotoelettrico.

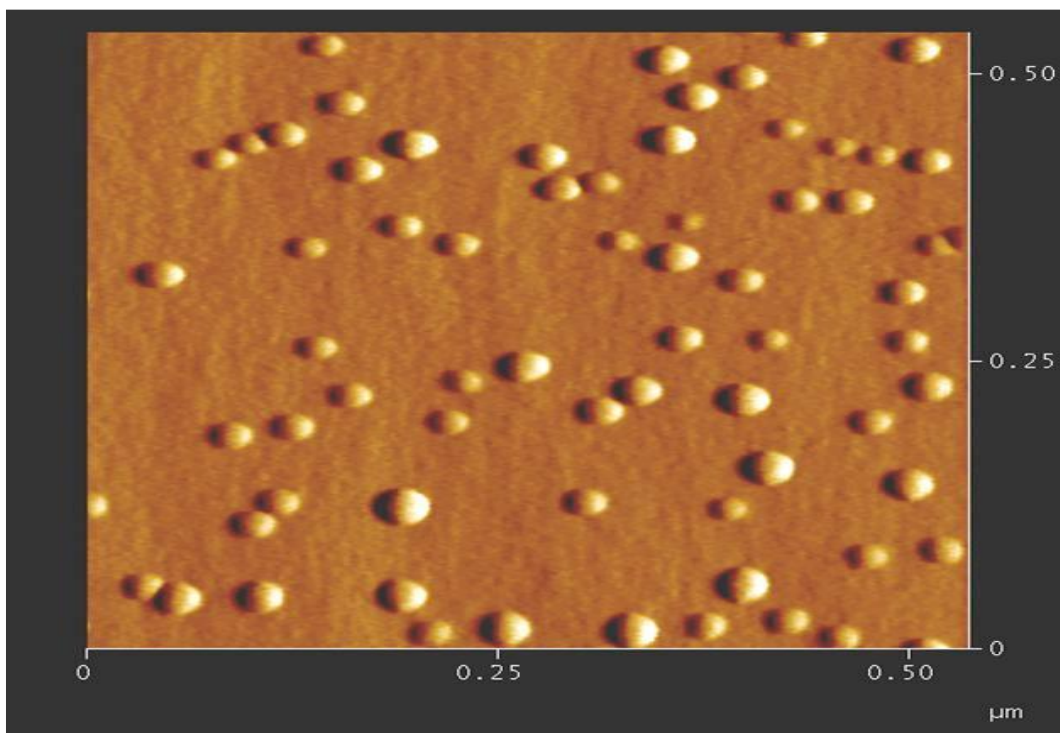


Figura 41: Immagine ad alta definizione di un quantum dots di InAs [T]

Con ciò diventa possibile progettare il materiale fotosensibile in funzione delle varie componenti dello spettro solare in modo da convertire l'energia solare in elettroni con la massima efficienza possibile. Da studi condotti di recente si è stimato che grazie a questa tecnologia si potrebbe portare l'efficienza delle celle solari convenzionali, fino addirittura al valore eccezionale del 66%. Ciò sarebbe possibile sfruttando gli "elettroni caldi" derivanti dalla luce solare ad alta energia: è risaputo che una parte dell'energia si presenta troppo calda per essere convertita in elettricità, e quindi viene smaltita come calore. Questa tecnica sarebbe in grado di condurre gli elettroni a caldo, con l'ausilio di punti quantici in grado di controllare la velocità con cui gli elettroni caldi si raffreddano. Esistono già delle celle solari a quantum dots, sono dispositivi che, nella loro forma più semplice, si basano su una struttura avente un substrato di silicio ricoperto da un sottilissimo strato di nanocristalli quantistici con lo scopo di assorbire la luce. Bisogna dire che, un dispositivo di questo tipo rappresenta una vera e propria rivoluzione dal punto di vista concettuale. I diversi studi sui quantum dots e sulle loro particolari caratteristiche optoelettroniche, hanno evidenziato un meccanismo di funzionamento molto particolare e che può essere suddiviso in due fasi temporali distinte. Ho una prima fase, dove avviene l'effetto fotoelettrico all'interno dei quantum dots: la radiazione solare è trasformata istantaneamente in cariche elettriche. In un secondo momento, avviene la raccolta delle cariche elettriche formatesi in precedenza, da parte del campo elettrico. Il fatto che queste due operazioni, che stanno alla base della conversione fotovoltaica, avvengano in due tempi diversi e non vincolati uno rispetto all'altro, rappresenta un enorme vantaggio nei confronti dei dispositivi a giunzione tradizionali. Si pensa che in futuro, il fotovoltaico basato sui nanocristalli potrà portare vantaggi sia in termini strutturali, dal punto di vista della flessibilità meccanica, sia in termini economici oltre a un miglioramento dell'efficienza fino a un valore superiore al 50% [Figura 39].

## **CAPITOLO 5**

### **NUOVE SOLUZIONI: CELLE SOLARI IN MATERIALI PLASTICI**

La principale barriera alla penetrazione nel mercato da parte del fotovoltaico è, attualmente, il suo costo elevato. L'energia fotovoltaica può diventare più competitiva attraverso lo sviluppo di nuovi materiali e tecnologie di processo per la produzione su ampia scala di moduli a bassissimo costo e dotati, possibilmente, di proprietà innovative, quali flessibilità e leggerezza. Oggi, tra le tecnologie emergenti, destano notevole interesse le celle solari a base di semiconduttori organici, cioè costituite da composti che si trovano negli organismi viventi, animali o vegetali (per definizione, un composto è detto organico se contiene atomi di carbonio con numero di ossidazione inferiore a 4). L'interesse, anche non scientifico, di questi materiali nasce dal rapido incremento delle loro prestazioni: da efficienze di conversione fv dell'ordine di  $10^{-3}$ -  $10^{-2}\%$ , tipiche degli anni '70-'80, si è passati agli attuali valori prossimi al 5%.

#### **5.1 Nuova classe di materiali**

I semiconduttori organici costituiscono una nuova classe di materiali, che combinano le proprietà meccaniche delle plastiche (sono materiali "plastici", dunque flessibili e leggeri) con quelle elettroniche dei semiconduttori inorganici, come il silicio. I semiconduttori organici possono essere facilmente depositati da soluzione su qualsiasi tipo di substrato, in forma di film ultra-sottile. Sono dunque candidati ideali per la realizzazione di dispositivi elettronici flessibili e leggeri e, per questa ragione, sono stati intensivamente studiati, soprattutto nell'ultimo decennio, per applicazioni nell'ambito dei pannelli di visualizzazione (display), delle celle solari, dei dispositivi laser e dei transistor. In effetti, display a base di materiali organici sono in commercio già da qualche anno.

Le proprietà ottiche ed elettriche dei materiali organici con proprietà di semiconduttori derivano dal caratteristico sistema di legami chimici che legano tra di loro gli atomi delle molecole, il cosiddetto sistema coniugativo. Tra i materiali organici

coniugati, i polimeri coniugati rivestono particolare rilievo, tanto da essere considerati i semiconduttori organici per eccellenza. I polimeri convenzionali sono da lungo tempo presenti nella nostra vita quotidiana: costituiscono i materiali plastici più comuni, caratterizzati dalle loro speciali proprietà meccaniche, dalla facilità di lavorazione e dal loro elevato grado d'isolamento elettrico.

Al contrario, i polimeri coniugati sono in grado di condurre corrente elettrica (per questo sono anche noti come polimeri conduttori), pur conservando le proprietà meccaniche tipiche dei polimeri convenzionali. La conducibilità elettrica nei polimeri coniugati può essere variata mediante processi di drogaggio, come nel caso del silicio. Un'ulteriore analogia con i semiconduttori inorganici si rintraccia nella struttura elettronica, caratterizzata da una banda di energia proibita (bandgap), la cui ampiezza dipende a sua volta dalla composizione chimica. Di conseguenza i polimeri coniugati possono emettere luce sotto l'effetto di un campo elettrico, oppure possono dare origine a una corrente elettrica qualora assorbano luce di lunghezza d'onda opportuna. La scoperta delle plastiche in grado di condurre corrente elettrica è stata ritenuta di tale rilevanza da attribuire il premio Nobel per la Chimica nell'anno 2000 ad Alan I. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, per i primi studi sui polimeri conduttori risalenti alla fine degli anni '70.

## **5.2 Eccitoni e cariche libere**

Una differenza fondamentale tra semi- conduttori inorganici e organici è nel meccanismo della generazione di cariche elettriche indotta dall'assorbimento di radiazione luminosa: mentre nei primi l'assorbimento di luce genera direttamente coppie libere elettrone-lacuna, nei materiali organici sono invece generate coppie elettrone-lacuna fortemente legate, chiamate eccitoni. Ciò avviene a causa della forte interazione coulombiana tra cariche di segno opposto, tipica dei materiali organici. Gli eccitoni fotogenerati, cioè prodotti quando i fotoni di opportuna energia colpiscono il materiale, possono muoversi in qualsiasi direzione, con un percorso medio (lunghezza di diffusione) che può variare tra i 10 e i 70 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-12} \text{ m}$ ). Affinché l'assorbimento di luce possa generare una corrente elettrica, gli eccitoni,

mobili ed elettricamente neutri, devono comunque dissociarsi in coppie elettrone-lacuna libere di muoversi.

In relazione a questo, i differenti materiali sono classificati in elettrone-donatori (D) ed elettrone-accettori (A): i primi donano gli elettroni ai secondi allorché gli eccitoni si dissociano all'interfaccia *D/A*. Particolare attenzione, tra gli accettori, merita il fullerene  $C_{60}$  con i suoi derivati, solubili nei comuni solventi organici. Il  $C_{60}$  ha la forma di una gabbia "sferica" cava, formata da 60 atomi di carbonio uniti a formare una rete chiusa di 12 pentagoni e 20 esagoni, esattamente come un pallone da calcio. Questa struttura costituisce la molecola più simmetrica possibile nello spazio euclideo tridimensionale, essendo "la più rotonda" delle molecole rotonde. L'elevatissima simmetria conferisce al fullerene eccezionali proprietà nell'ambito dei materiali organici coniugati.

Fin dai primi studi condotti su miscele polimero elettrone-donatore/fullerene è stato chiaro come la scoperta del  $C_{60}$  abbia determinato una svolta decisiva nello sviluppo del fotovoltaico organico: per tale tipo di giunzione, infatti, la dissociazione degli eccitoni ha un'efficienza prossima al 100%, come dimostrato all'inizio degli anni '90. – I ricercatori che hanno scoperto i fullereni (Harold Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley) sono stati insigniti del premio Nobel per la Chimica nel 1996.

### **5.3 Eterogiunzione interpenetrata**

La fotogenerazione di cariche libere è dunque confinata all'interfaccia tra il materiale donatore e quello accettore: maggiore è la superficie d'interazione *DIA*, maggiore il numero di coppie di cariche libere generate. Il modo migliore di combinare i due materiali è quello di ottenere una superficie d'interazione più elevata possibile. Di qui nasce il concetto, semplice ma efficace, di eterogiunzione interpenetrata, che, a partire dalla metà degli anni '90, ha rimpiazzato la struttura a doppio strato organico, adottata in precedenza per le celle.

Nelle nuove celle a eterogiunzione interpenetrata è presente un singolo strato (film) organico, interposto tra due contatti elettrici, costituito da una miscela tra due

materiali, uno donatore, l'altro accettore, La miscelanza deve essere realizzata su scala nanometrica, cioè su una scala comparabile alla lunghezza di diffusione degli eccitoni. In tal caso, infatti, la probabilità che ciascun eccitone foto-generato si dissocia, raggiungendo l'interfaccia D/A, è molto elevata. La miscela tra i materiali elettron-donatore ed elettron-accettore, oltre a essere necessaria per la dissociazione degli eccitoni fotogenerati, ha una seconda funzione fondamentale: il trasporto delle cariche ai contatti elettrici della cella (anodo e catodo). Infatti le lacune devono essere trasportate nel materiale donatore e raccolte all'anodo della cella, mentre gli elettroni, trasportati all'interno del materiale accettore, sono raccolti al catodo. Per una raccolta efficace delle cariche agli elettrodi è necessario che, all'interno della miscela D/A, per ciascuno dei due materiali esistano dei percorsi continui (percolativi) fino ai rispettivi elettrodi. L'esistenza di domini isolati dei due materiali causa l'intrappolamento delle cariche e la loro ricombinazione con quelle di segno opposto: in definitiva si ha un calo dell'efficienza delle celle. È chiaro a questo punto che la scelta di una coppia di materiali, oltre a dover soddisfare determinati requisiti in termini di livelli energetici, è condizionata dall'obiettivo di ottenere un buon trasporto sia delle lacune (tramite il componente donatore) sia degli elettroni (da parte del componente accettore). La miscela D/A può essere realizzata mediante complesse tecniche di evaporazione sotto vuoto di molecole a basso peso molecolare (ad esempio, ZnPc come donatore, C<sub>60</sub> o MePtdi come accettore) oppure mescolando tra di loro due materiali solubili nel medesimo solvente. Questa seconda soluzione è ritenuta quella più interessante dal punto di vista tecnologico: è più semplice e consente la deposizione da soluzione su superfici estese, quindi presenta un costo molto più basso rispetto ad altre tecniche più sofisticate.

Sono state proposte sia miscele (blende) tra un polimero donatore e uno accettore (ad esempio PFB: F8BT o MDMOPPV: CN-MEH-PPV) sia tra un polimero donatore e un derivato fullerenico solubile (MDMO-PPV:PCBM, P3HT:PCBM, P3HT:FPYE). I risultati più promettenti sono stati ottenuti con le blende fullereniche, in particolare con quella P3HT:PCBM. Lo spessore dei film semiconduttori è tipicamente di circa 100 nm, essendo condizionato dalla bassa mobilità delle cariche nei materiali organici. Peraltro, la sottigliezza dello strato semiconduttore non pone una reale

limitazione alla quantità di luce assorbita, grazie agli elevati coefficienti di assorbimento (circa  $10^{-7}$  /cm) che caratterizzano i materiali organici. La morfologia delle blende è di fondamentale importanza per la fotogenerazione e per il trasporto delle cariche e può essere controllata mediante le condizioni di deposizione: solvente, atmosfera, temperatura del substrato, etc. Negli ultimi anni, i ricercatori di tutto il mondo si sono prevalentemente dedicati all'ottimizzazione della morfologia di blende a base di P3HT e di derivati fullerenici, mediante trattamenti termici eseguiti direttamente sulle celle finite (trattamenti di post-produzione). I primi studi sull'effetto di tali trattamenti sulle prestazioni di celle a base di polimero/fullerene sono stati condotti presso l'Istituto CNR-ISOF di Bologna: hanno dimostrato come un trattamento termico a soli 55 °C per 30 minuti possa aumentare drasticamente, anche di 4-5 volte, l'efficienza di conversione delle celle. L'intensa attività di ricerca a livello internazionale, avviata da tali studi, ha portato a una costante crescita dell'efficienza fino all'attuale valore record, prossimo al 5% .

#### **5.4 Prospettive di sviluppo**

I progressi conseguiti negli ultimi anni nel campo delle celle solari plastiche sono indubbiamente significativi, nonostante la comprensione dei meccanismi chimico-fisici che governano il funzionamento di questi dispositivi sia ben lungi dall'essere completa. Lo stato dell'arte attuale vede un'efficienza di conversione fotovoltaica intorno al 5%, valore dimostrato in laboratorio per piccoli prototipi. Molti ricercatori sono coinvolti in un'intensa attività di ricerca, con l'obiettivo di raggiungere efficienze dell'8-10% nel giro di pochi anni. L'attenzione sugli sviluppi del fotovoltaico organico è dimostrata peraltro dall'impegno di alcune compagnie (Nanosys, Konarka, Cambridge Display Technology, per citarne solo alcune) che stanno tentando di sviluppare un nuovo prodotto fotovoltaico leggero e flessibile, realizzato mediante i processi convenzionali di fabbricazione dei film plastici.

Le prime applicazioni dei moduli fotovoltaici plastici potrebbero essere nel settore dei prodotti di consumo a bassa potenza (elettronica portatile), ma sono attese

opportunità di mercato completamente nuove e finora inesplorate per il nuovo potenziale prodotto, che sarebbe estremamente più versatile delle celle solari convenzionali.

### **5.5 Vetro e fotovoltaico**

Il mondo del solare elettrico (fotovoltaico, FV) è stato fino ad oggi dominato dal silicio (Si). La ragione principale, oltre alla sua abbondanza nella crosta terrestre e alla sua non tossicità, fattore che ne facilita la lavorazione, è che la tecnologia del Si è già stata interamente sviluppata dall'industria microelettronica.

Un wafer di silicio (mono o multicristallino), ottenuto con gli scarti dell'industria elettronica, costituisce infatti il cuore di oltre il 90 % dei moduli fotovoltaici venduti oggi. Questa forte dipendenza dall'industria dei semiconduttori, insieme alla forte espansione del fotovoltaico a livello mondiale, ha fatto sì che la disponibilità di silicio sia oggi inferiore rispetto agli anni scorsi. Dopo un lungo periodo in cui il prezzo dell'energia fotovoltaica si è progressivamente ridotto, negli ultimi tempi si è verificato un temporaneo rialzo del prezzo della materia prima che si riflette sul prezzo finale dei dispositivi FV. Al fine di evitare un ulteriore rialzo del prezzo, è quindi importante trovare nuove soluzioni in grado di rivoluzionare le tecniche di produzione dei *wafer* di Si.

### **5.6 I vantaggi del FV a film sottile**

Una grossa potenzialità di riduzione dei costi del FV, risiede in quella che viene definita la *seconda generazione* del fotovoltaico: le tecnologie *a film sottile*. Le tecnologie fotovoltaiche a film sottile (a-Si, a-Si/ $\mu$ -Si, CIS, CdTe) presentano essenzialmente due vantaggi rispetto alla tradizionale tecnologia *wafer-based* (silicio, arseniuro di gallio, etc.). Il primo è la possibilità di realizzare dispositivi con spessori estremamente sottili di materiale attivo, tipicamente un paio di  $\mu\text{m}$  di materiale assorbitore, rispetto agli spessori di 200-300  $\mu\text{m}$  di un wafer di silicio. Ciò permette di risparmiare notevolmente sulla quantità di materiale impiegato e quindi potenzialmente di ridurre il costo finale del dispositivo.

L'altro grosso vantaggio è rappresentato dal fatto che tale tecnologia consente di ridurre le fasi di lavorazione, realizzando ed integrando tra loro più celle durante un unico processo su di un unico substrato (tipicamente vetro). Ciò permette di evitare i costosi processi di assemblaggio meccanico ed elettrico delle celle in un modulo, tipici della tecnologia basata sui *wafer*. Nell'ottica di una produzione su scala industriale, tale tecnologia si presta quindi ad un elevato grado di automazione con un conseguente risparmio dell'intero processo di produzione.

Inoltre tali dispositivi vengono realizzati su substrati a basso costo (tipicamente vetro, ma anche fogli di plastica e metallo) e hanno un più rapido tempo di restituzione dell'energia utilizzata per la loro produzione (*energy pay-back time*) rispetto al Si. Per poterne effettivamente ridurre il prezzo, è però necessario che tali tecnologie beneficino di una economia di scala con produzioni di almeno alcune decine di MWp all'anno, un obiettivo che potrebbe venire raggiunto nell'arco dei prossimi 5 - 10 anni.

### **5.7 Celle e moduli a film sottile**

Le tecnologie fotovoltaiche a film sottile ormai mature a livello di produzione industriale sono principalmente quelle del silicio amorfo (a-Si), le giunzioni *ibride* tra silicio amorfo e microcristallino (a-Si/ji-Si), il diseleniuro di indio e rame (CIS), e il telluriuro di cadmio (CdTe). Esistono quindi differenti materiali semi-conduttori e numerosi processi di deposizione di questi materiali, tuttavia la struttura di una cella o un modulo a film sottile è molto simile indipendentemente dalla tecnologia utilizzata. La tipica struttura di una cella a film sottile è composta da un substrato, generalmente del vetro sul quale vengono depositati in successione, nel caso di una struttura a *substrato*: 1) un contano posteriore metallico, 2) il materiale assorbitore, 3) uno strato *buffer*, 4) un contatto superiore trasparente, generalmente un ossido trasparente e conduttivo TCO (transparent conductive oxide). Lo spessore complessivo del dispositivo finale realizzato sul vetro è di pochi micron (generalmente 2 - 5  $\mu\text{m}$ ). Inoltre, durante un unico processo possono essere realizzate più celle sullo stesso substrato. Le celle vengono prima disegnate rimuovendo meccanicamente o mediante un laser parte dei

materiali precedentemente depositati e poi collegate in serie dallo strato di TCO. Tale processo, che prende il nome di *integrazione monolitica* delle celle, si presta ad un elevato grado di automazione nell'ottica di una produzione industriale (*nel riquadro in alto è mostrata la tipica struttura di una cella solare di CIS e la connessione in serie di due celle adiacenti in un modulo*).

Un aspetto notevolmente interessante di questo metodo è la possibilità di sviluppare sinergie tra le aziende produttrici di vetro e le aziende produttrici di macchinari per la deposizione su larga scala di strati semi- conduttori. Questo genere di macchinari è stato in alcuni casi già ampiamente sviluppato, per esempio nel caso del silicio amorfo per la fabbricazione di schermi piatti, un mercato attualmente in rapidissima espansione. Testimonianza di queste sinergie sono alcune recenti fusioni sul mercato europeo di aziende produttrici di vetro e aziende attive nell'ambito del FV a film sottile.

## **5.8 Tecnologie del film sottile**

Un notevole contributo nella riduzione dei costi del fotovoltaico risiede in quella che oggi viene definita la seconda generazione del fotovoltaico: la tecnologia a film sottile (thin film).

La tecnologia a film sottile presenta essenzialmente due vantaggi rispetto alla tradizionale tecnologia wafer-based.

Il primo è la possibilità di creare dispositivi con spessori molto sottili di materiale attivo, dell'ordine del  $\mu\text{m}$ . Il secondo è rappresentato dalla reale possibilità di ridurre il costo finale del dispositivo risparmiando sia sulla quantità di materiale attivo impiegato, che sulla riduzione delle fasi di lavorazione.

La realizzazione e quindi la successiva integrazione di più celle sun di un unico substrato a basso costo (tipicamente vetro, plastica o metallo) permette di ottenere una riduzione dei costi relativi all'assemblaggio elettrico e meccanico. Per ottenere un'effettiva riduzione del prezzo di mercato, è necessario che tali tecnologie beneficino di una vera e propria economia di scala con produzioni dell'ordine delle migliaia di MWp all'anno, in modo tale che sia un obiettivo raggiungibile nei prossimi 5-10 anni.

E principali tecnologie a film sottile che oramai sono mature a livello di produzione industriale sono le seguenti:

- Silicio amorfo (a-Si)
- CIS (diseleniuro di rame e indio)
- CGIS (diseleniuro di rame indio e gallio)
- CdTe (telluriuro di cadmio)
- Giunzioni ibride (a-Si/ $\mu$ -Si)
- Celle a eterogiunzione.

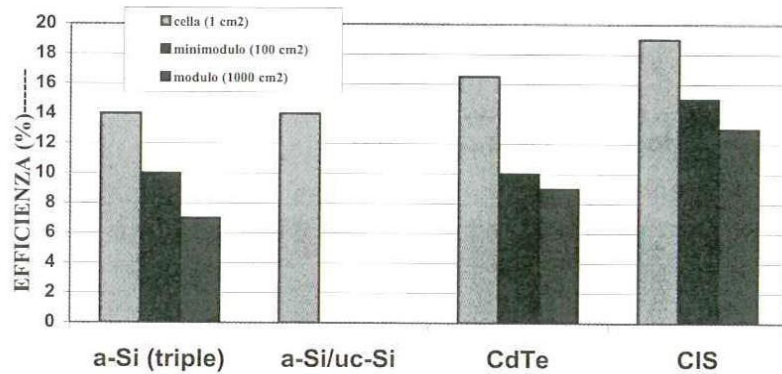
La tipica struttura di una cella fotovoltaica a film sottile, indipendentemente dalla tecnologia utilizzata è costituita essenzialmente da un substrato di vetro dello spessore di 3-4 mm sul quale vengono depositati in successione i vari strati di semiconduttori costituenti la cella, come il contatto metallico posteriore, lo strato di buffer e un contatto superiore realizzato con ossido trasparente e conduttivo (TCO).

Lo spessore complessivo del dispositivo realizzato sul vetro è compreso tra 2-5  $\mu$ m. A livello indicativo, un confronto tra la tecnologia convenzionale wafer-based e film sottile in termini di efficienze attuali e previste nel prossimo futuro, energy pay-back time e costi dei moduli, è riportato nella tabella seguente:

**Tab. 1** - Confronto tra tecnologie

	WAFER - BASED	FILM SOTTILE
<b>Efficienza</b>	oggi 11-17%,,	oggi 5-11%
<b>Energy pay-back</b>	3-8 anni	1-3 anni
<b>Costi</b>	oggi 3,1-5 €/Wp	oggi 2,2-11 €/Wp

**Tab. 2** – Efficienze a confronto tra le varie tecnologie a film sottile



## 5.9 Silicio Amorfo sue caratteristiche

Il silicio amorfo rappresenta la prima tecnologia a film sottile ad essere stata impiegata per ottenere dispositivi fotovoltaici. La peculiarità di non avere una struttura cristallina definita, fece intuire a molti ricercatori la possibilità di creare dispositivi fotovoltaici modificando la struttura atomica mediante deposizione controllata.

In genere il processo di produzione avviene integrando al silicio di partenza materiali come idrogeno, carbonio e ossigeno, in grado di aumentare l'assorbimento della radiazione luminosa e ottenere efficienze fino all'8%. V'è detto che nell'ambito della ricerca tecnologica, si punta a risolvere per la maggior parte due problemi, di cui uno legato al decadimento delle prestazioni nel breve periodo dovuto al cosiddetto effetto Staebler-Wronski (è un fenomeno questo che dà una marcata alterazione e degrado della struttura reticolare, che interviene nella fase di esposizione iniziale alla radiazione solare, dopo circa 200h), e sia lo sviluppo di nuovi moduli che consentano di facilitare l'integrazione da un punto di vista architettonico.

Il confronto che si evince dalle curve di "sensibilità" solare tra una cella in silicio cristallino ed una cella realizzata in silicio amorfo, mette subito in evidenza come le due tecnologie abbiano assorbimenti diversi al variare della lunghezza d'onda della radiazione. Si nota come il silicio amorfo sia più sensibile alle basse lunghezze

d'onda, tipiche della radiazione diffusa, mentre il cristallino sia più produttivo alle lunghezze d'onda più elevate, tipiche della radiazione diretta.

Al fine di aumentare l'efficienza complessiva della giunzione, alcuni produttori hanno commercializzato da poco le prime celle fotovoltaiche ottenute accoppiando ad una cella di silicio cristallino uno strato di silicio amorfo. Di seguito viene indicato nel grafico il confronto tra silicio cristallino e silicio amorfo in termini di sensibilità alle diverse lunghezze d'onda.

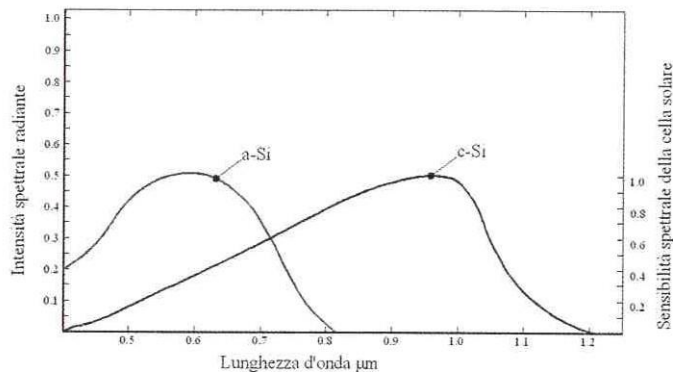


Figura 42

### 5.10 Quali tecnologie per il futuro dei film sottili?

È più che legittimo domandarsi quale tra le principali tecnologie a film sottile abbia le maggiori opportunità di affermarsi nel medio e lungo periodo in un mercato che diventa sempre più competitivo e che continua e continuerà ancora per molto ad essere dominato dal silicio cristallino.

Molto dipende dalle efficienze di conversione massime (stabili) raggiunte dalle principali tecnologie FV a film sottile: a-Si (tripla giunzione), *a-Si/μ-Si*, CIS e CdTe. Le efficienze sono espresse in funzione della dimensione del dispositivo (celle di piccole dimensioni, minimoduli e moduli provenienti da linee pilota). Le

informazioni relative a moduli e minimoduli *ibridi* o *micromorfi* non sono espresse, in quanto è difficile recuperare informazioni relative a dispositivi stabilizzati. Inoltre, si noti che le efficienze relative a moduli FV effettivamente presenti sul mercato corrispondono a valori in assoluto più bassi di circa l'1-3 %, se paragonati ai valori riportati nel riquadro. Da questi dati si conclude che generalmente le tecnologie del CIS e del CdTe hanno prestazioni maggiori sia in laboratorio che su scala industriale rispetto alle prestazioni stabilizzate dei dispositivi realizzati con gli altri materiali. Tuttavia la tecnologia del silicio amorfo nel suo complesso (singola, tripla giunzione e micromorfo) potrebbe risultare particolarmente promettente per il FV terrestre a basso costo. Nell'ottica di una produzione di massa, i potenziali vantaggi di questa tecnologia sulle altre tecnologie a film sottili sono costituiti principalmente dall'abbondanza della materia prima (il silicio) e dalla sua non tossicità, e dalla possibilità di utilizzare processi di fabbricazione a temperature generalmente più basse, con un conseguente consumo ridotto di energia per la produzione del dispositivo. È tuttavia difficile al momento fare delle previsioni affidabili su quale tra le principali tecnologie a film sottile ha maggiori opportunità di penetrare nel mercato del fotovoltaico, dominato dalla tecnologia wafer-based del silicio cristallino, e affermarsi nel medio e lungo periodo (10-20 anni). Il tutto dipende dalla capacità di queste "nuove" tecnologie di riuscire effettivamente a passare dalla realtà odierna, costituita da volumi di produzioni modesti, se non ancora in fase di produzione pilota, e ad adattarsi alle economie di scala con produzioni dell'ordine di alcune decine o centinaia di MWp all'anno.

### **5.11 La scommessa del futuro**

Il costo del silicio copre quasi la metà dei costi di produzione delle celle solari industriali in silicio attualmente in commercio. Per ridurre la quantità di silicio utilizzato l'industria fotovoltaica sta puntando su una serie di opzioni alternative attualmente in corso di sviluppo nei laboratori di ricerca. La soluzione più ovvia è adottare strati di silicio più sottili. Attualmente lo spessore del substrato di silicio per la produzione di celle solari è di poco superiore ai 200 pm ma sono in via di sviluppo tecnologie che possono coesistere con spessori di poco inferiori ai 100µm. Per fare in modo che si raggiunga uno spessore di silicio da 5 a 20 pm, è possibile depositare uno strato di silicio attivo al di sopra di un substrato a basso costo. Questo tipo di

approccio è definito come celle solari a film sottile di silicio cristallino. Per fare in modo che sia fattibile a livello industriale la sfida è trovare il compromesso ideale tra l'efficienza e la riduzione dei costi in un processo concepito per la produzione su larga scala. Per produrre strati attivi di silicio esistono varie possibilità. Tre sono attualmente in studio da parte dell'Imec, un centro di ricerca indipendente in nanoelettronica e nanotecnologie con sede a Lovanio in Belgio.

### **5.12 L'Abc dell'FV a film sottile**

La prima via da seguire è creare celle solari a film sottile epitassiali. L'idea è utilizzare wafer altamente dopati di silicio cristallino a basso costo (ad esempio dalla purificazione di silicio di grado metallurgico o da materiale di scarto). Su questi wafer viene depositato uno strato epitassiale con il procedimento della deposizione chimica da fase vapore (Cvd). Oltre al vantaggio del costo e della disponibilità, questo approccio consente una transizione graduale dalla tecnologia basata sui wafer a quella a film sottile. Dal momento che il processo è simile a quello classico per il bulk di silicio, questa tecnologia è più facile da implementare sulle linee esistenti di qualsiasi altra tecnologia a film sottile.

Inoltre nelle celle solari a film sottile basate sul trasferimento di strato è possibile depositare con processo epitassiale uno strato monocristallino su un film di silicio poroso che, a un certo punto del processo, viene separato dal substrato. L'idea è di riutilizzare molte volte il substrato di origine, in modo da ridurre il costo finale del wafer per cella solare. Un'interessante opzione in esame è la possibilità di processare il film freestanding separandolo dal film di silicio poroso prima dell'epitassia. Infine, per le celle solari a film sottile in polisilicio, si deposita uno strato di pochi  $\mu\text{m}$  di silicio cristallino su un substrato a basso costo di materiale diverso, come un vetro ceramico o un vetro ad alta temperatura. Il migliore candidato per questo tipo di applicazione sembra il film di silicio policristallino con una grana di dimensioni tra i e 100  $\mu\text{m}$ . Ricerche condotte all'Imec hanno dimostrato che celle solari in silicio policristallino di buona qualità si possono ottenere usando una cristallizzazione di silicio amorfo indotta con alluminio. Questo processo produce strati molto sottili, con una grana media di circa 5  $\mu\text{m}$ . Questi strati di partenza sono poi resi più spessi con epitassia e trasformati in strati assorbitori con uno spessore di svariati  $\mu\text{m}$  attraverso

un processo di deposizione chimica da fase vapore ad alta temperatura, con un tasso di deposizione che supera  $1\mu\text{m}$  al minuto. Come substrati si utilizzano alluminio ceramico e vetro ceramiche. Per la deposizione Imec ha scelto il processo di Cvd termico per l'elevata velocità di crescita e per l'elevata qualità dei cristalli che si può ottenere. Questa scelta però richiede a sua volta l'impiego di un materiale per il substrato esistente al calore, come la ceramica. Questa tecnologia non è ancora matura come le altre utilizzate per la produzione di film sottile, ma mostra un elevato potenziale di riduzione dei costi. Risultati di ricerche condotte sul film sottile, e non soltanto all'Imec, hanno già portato alla realizzazione di celle solari ad alta efficienza oppure più facili da produrre con conseguenti riduzioni dei costi. Per il momento nessuno è riuscito a combinare questi due aspetti. Ma alcuni recenti risultati hanno avvicinato i ricercatori a questo risultato.

### **5.13 Celle epitassiali migliorate**

Per quanto riguarda le celle solari in silicio a film sottile, la loro efficienza ridotta (circa il 12% per le celle semi industriali prodotte con stampa serigrafia) finora ha limitato l'attenzione riservata a questo tipo di celle da parte della comunità fotovoltaica. Rispetto alle celle in bulk di silicio si possono ottenere livelli simili di voltaggio a circuito aperto e di fattore di riempimento (77,8% per le celle in silicio monocristallino). La corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) è tenuta bassa dal sottile strato otticamente attivo (con spessore inferiore ai 20  $\mu\text{m}$ ). La luce che attraversa lo strato epitassiale si disperde nel substrato di bassa qualità altamente drogato. Come conseguenza è normale registrare una differenza in  $J_{sc}$  di  $\text{mA}/\text{cm}^2$  tra le celle prodotte con le due tecnologie. Le celle solari di silicio cristallino hanno valori di  $J_{sc}$  intorno a  $33 \text{ mA}/\text{cm}^2$  quelle epitassiali a film sottile valori medi intorno a  $26 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Due nuovi e diversi sviluppi a livello della cella hanno però modificato positivamente questa situazione. Aumentando la lunghezza del percorso ottico nello strato sottile attivo, Imec ha misurato celle epitassiali serigrafate con valori di  $J_{sc}$  vicini a  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  e con efficienze del 13,8%. Il primo miglioramento che ha contribuito ad ottenere questi risultati è un adattamento della riflessione della luce in

superficie attraverso un procedimento di texturing con plasma a base di fluoro. Idealmente la superficie testurizzata dello strato attivo dovrebbe essere diffusiva al 100% (come un riflettore di Lambert). Questa situazione fa sì che i fotoni si muovano all'interno dello strato attivo a un angolo medio di  $60^\circ$ , che risulta nel miglioramento di un fattore due della lunghezza del percorso ottico. In altre parole uno strato di  $20\ \mu\text{m}$  si comporterebbe otticamente come se avesse uno spessore di  $40\ \mu\text{m}$ . Si è scoperto che questa situazione di rifrazione totale della luce si può ottenere rimuovendo uno strato di silicio di appena  $1,75\ \mu\text{m}$ . La texture al plasma produce non pochi vantaggi a livello della cella: riflessione minore (sotto il 10% partendo dal 35% prima della tesaurizzazione), accoppiamento della luce obliqua e resistenza di contatto inferiore (dovuta alla maggiore area di contatto tra il substrato in silicio e gli elettrodi in argento) È stato osservato un miglioramento assoluto da 1 a 1,5 Jsc, con un miglioramento dell'efficienza dallo 0,5 all'1%.

Un secondo miglioramento è stato ottenuto incorporando un riflettore di Bragg in silicio poroso per intrappolare la luce all'interno della cella. Per ridurre la trasmittanza all'interno del substrato di luce con ampia lunghezza d'onda, è stato posizionato un riflettore intermedio nel punto di interfaccia tra il substrato e lo strato epitassiale. I fotoni che raggiungono questa interfaccia possono ora essere riflessi e passare una seconda volta all'interno dello strato attivo. Siccome la luce è diffusa dal momento del suo ingresso nella cella (per la natura lambertiana della texture al plasma) gran parte dei fotoni colpirà la superficie frontale al di fuori dell'angolo di fuga. Per questo motivo la maggior parte dei fotoni sarà riflessa internamente una terza volta. La storia si ripete da questo momento in avanti tanto da rendere possibili passaggi multipli dei fotoni attraverso lo strato epitassiale. In pratica, il riflettore è realizzato con una crescita elettrochimica di strati alternati di silicone poroso sovrapposti gli uni sugli altri e caratterizzati da porosità diverse, alta e bassa (ottenendo così un riflettore di Bragg multiplo). Durante la crescita epitassiale dello strato attivo, lo stack di silicio poroso si trasforma automaticamente in una serie di strati alternati caratterizzati da vuoti grandi e piccoli. Questa struttura si è dimostrata ideale per realizzare un riflettore basato sul concetto di interferenza costruttiva. Per uno stack di silicio poroso costituito da 15 strati, i calcoli hanno dimostrato un

miglioramento della lunghezza del percorso ottico di 14. In altre parole uno strato di 15µm si comporterebbe otticamente come una piastra di silicio di 210 µm.

#### **5.14 Miglioramento del film sottile policristallino**

Per un altro tipo di celle solari, precisamente le celle solari policristalline a film sottile ottenute con cristallizzazione indotta da alluminio, l'Imec ha da poco ottenuto il record mondiale di efficienza con un valore del 7%, che è di gran lunga l'efficienza più elevata mai ottenuta con questo tipo di celle. Le celle sono state prodotte su substrati ad alta temperatura usando strati di crescita basati sulla cristallizzazione di silicio amorfo indotta da alluminio. Strati che sono stati ispessiti con epitassia alla temperatura di 1.130°C per ottenere strati assorbitori. È importante notare come in questo processo non si faccia uso della (ri)fusione del silicio. Fondere una seconda volta il silicio su un substrato ceramico è un approccio alternativo per ottenere celle solari policristalline. Ma a causa delle temperature estremamente elevate necessarie per questo metodo (oltre 1.400 °C) richiede substrati con una stabilità termica straordinaria e non mancano inoltre i rischi di contaminazione. Il segreto che sta dietro al risultato ottenuto dall'Imec è la progettazione dedicata e l'implementazione dei contatti delle celle combinata con una tesaurizzazione al plasma della superficie. Dal momento che gran parte dei substrati ad alta temperatura indicati per le celle solari a silicio policristallino sono isolanti è stato necessario sviluppare nuovi schemi per i contatti metallici evitando l'impiego di contatti sul retro della cella. Tenendo in considerazione l'obiettivo di costi bassi di produzione, l'approccio più conveniente sarebbe di integrare il processo di interconnessione della cella con quello della fabbricazione. L'approccio dell'Imec è un processo monolitico in cui l'interconnessione della cella è combinata con la realizzazione dei contatti. Tutti i contatti sono realizzati sulla parte superiore della cella secondo un pattern interdigitato. Per ottenere questa nuova struttura dei contatti possono essere utilizzate sequenze differenti. In questo momento viene utilizzato un processo di laboratorio semplice in due fasi, che combina la fotolitografia con l'evaporazione dei metalli. In vista di una produzione di massa, la metallizzazione dovrebbe invece essere condotta in una sola fase, ad esempio con serigrafia o mediante evaporazione attraverso una maschera d'ombra.

Il progetto dedicato dei contatti è stato implementato a livello della cella su celle con area attiva di  $i \text{ cm}^2$  e confrontato con celle che avevano i contatti con la base in periferia. I voltaggi di circuito aperto (Voc) erano paragonabili per entrambi i tipi di celle, ma le celle interdigitate si sono comportate molto meglio in termini di densità di corto circuito (Jsc) e di fattori di riempimento (FF). A seconda della dimensione della grana e dello spessore degli strati, sono state ottenute efficienze fino al 5,6% (3). Il lavoro è stato parzialmente finanziato dai programmi europei di ricerca Athlet, Meteor e Latecs.

Per migliorare ulteriormente la densità di corrente e, di conseguenza, l'efficienza delle celle, è stato applicato un concetto di cella innovativo, basato sulla testurizzazione al plasma. Finora le celle solari in silicio policristallino sono state prodotte configurando il substrato in modo tale da farlo funzionare come riflettore posteriore. Tesaurizzare la faccia anteriore della cella produce un sistema migliore di cattura della luce, riducendone la riflettività frontale e ottenendo un migliore accoppiamento della luce all'interno della cella. Il risultato è stato un aumento della densità di corrente di circa il 15% (risultato ottenuto per un substrato in alluminio). Questo aumento della densità di corrente ha fatto crescere l'efficienza della cella al risultato record del 7%.

Va comunque detto che mentre la Voc ottenuta (506 mV) e il fattore di riempimento (71%) sono in linea con lo stato dell'arte, le densità di corrente ( $19,7 \text{ mA/cm}^2$ ) e l'efficienza delle celle sono ancora troppo basse per pensare a una commercializzazione. Imec si aspetta però di aumentare l'efficienza ben al di sopra del 7% ottimizzando il processo di testurizzazione al plasma e riducendo lo spessore dello strato di campo di superficie posteriore (Bsf). Entro il 2010 le celle solari a film sottile di silicio cristallino su substrati non di silicio dovrebbero raggiungere, secondo le previsioni, costi di fabbricazione inferiori a 1 euro per  $W_p$ . A questo punto è difficile prevedere quale delle soluzioni di fabbricazione in sperimentazione condurrà a un processo industriale. Ognuno ha i suoi pro e contro. Per le celle solari epitassiali a film di silicio molti risultati recenti sono promettenti e incoraggianti, ma prima di pensare a una produzione di massa occorre raggiungere efficienze nell'ambito del 14-15%. Altri requisiti per uno sviluppo industriale sono il

miglioramento della strumentazione per la crescita degli strati epitassiali e lo sviluppo di sistemi a basso costo per la produzione di substrati in silicio. Anche per le celle solari policristalline a film sottile le efficienze prospettate del 7% vanno nella direzione della commercializzazione soprattutto per il costo veramente basso del substrato. I problemi principali da superare rimangono l'ottimizzazione dei processi produttivi e la loro conversione verso step di produzione più standardizzati.

## **CAPITOLO 6**

### **MODULI FOTOVOLTAICI**

La limitata potenza delle celle e la necessità di garantire loro una protezione dalle sollecitazioni esterne (in particolar modo dagli agenti atmosferici), sono le ragioni che conducono all'utilizzo dei pannelli fotovoltaici.

Un pannello fotovoltaico altro non è che l'insieme di più moduli assemblati tra loro al suo interno. Il modulo è costituito da più celle collegate elettricamente tra loro, mentre il pannello fotovoltaico è il risultato di un assemblaggio meccanico di uno o più moduli in un'unica struttura adatta ad essere esposta agli agenti atmosferici.

I moduli fotovoltaici in commercio si configurano esternamente come componenti a due terminali, con curva caratteristica I-V avente un andamento analogo a quello delle celle che lo compongono.

Le differenze tra i moduli in silicio cristallino e dei moduli a film sottile viene indicata in seguito.

#### **6.1 Moduli in silicio cristallino**

Da un punto di vista meccanico la struttura di un modulo fotovoltaico in silicio cristallino è mostrata nella figura 12.

E possiamo individuare nella struttura le seguenti parti costituenti:

- **Vetro anteriore** (spessore 3-4 mm): è un vetro a basso contenuto di ferro che assolve al duplice scopo di proteggere le celle aumentandone la resistenza meccanica del modulo.
- **E.V.A.:** è il dielettrico in acetato vinilileno, posto anche sul retro delle celle che evita l'ingiallimento, garantisce un contatto diretto tra celle e vetro, elimina gli interstizi ed isola elettricamente la parte attiva.
- **Celle fotovoltaiche:** le celle sono posate opportunamente e spaziate tra loro per mezzo di macchine automatiche. Il collegamento elettrico di queste avviene saldando dei collegamenti a nastro ai rebbi principali. In generale il numero standard di celle presenti in un pannello sono 32,64,72,96.
- **Tedlar o vetro posteriore:** aumenta l'impermeabilità all'ossigeno e all'acqua.

Il tutto viene posto all'interno di un forno di laminazione e sigillato ad alta temperatura. Solo successivamente vengono aggiunti: 1) la cornice di alluminio, che viene fissata attraverso un collante siliconico, aumentandone così la resistenza meccanica del modulo, 2) la scatola di giunzione, situata nel lato posteriore del modulo, è la scatola dove vengono eseguiti i collegamenti finali da cui si originano le due polarità del modulo.

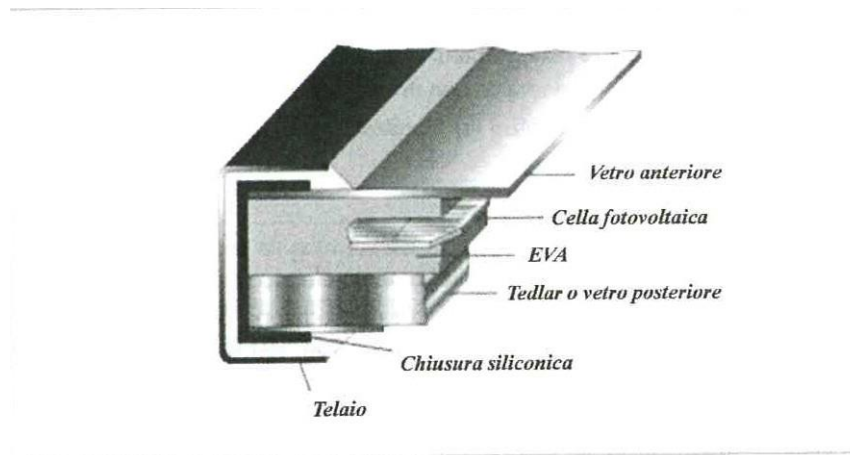


Figura 43 struttura di un modulo fotovoltaico cristallino

## 6.2 Moduli a film sottile

Nel caso dei moduli a film sottile, il collegamento elettrico tra celle per la creazione del modulo avviene durante le fasi di creazione della cella stessa. In sostanza il processo che porta alla realizzazione del modulo è identico a quello della cella, con l'unica variante che il materiale utilizzato come substrato dovrà essere delle dimensioni tali da raccogliere sufficiente materiale attivo per raggiungere il valore di potenza nominale richiesta. In base alla tecnologia a film sottile utilizzata il semiconduttore può essere posizionato al di sopra o al di sotto del substrato.

Nella fase successiva si provvede all'incapsulamento delle celle all'interno di un materiale trasparente (EVA, teflon o resina) e al fissaggio del vetro temperato esposto alla radiazione solare.

Tutte le tecnologie a film sottile sono caratterizzate da un ottimo assorbimento della radiazione solare diffusa rispetto al cristallino. Di conseguenza in siti con elevata

quota parte su base annuale di radiazione diffusa rispetto alla radiazione totale (es.: siti caratterizzati da nebbie frequenti), sia preferibile l'utilizzo della tecnologia a film sottile. In un sito caratterizzato da un elevato numero di ore equivalenti, da ridottissima umidità dell'aria, da un'adeguata ventilazione e dal basso indice di nuvolosità, la tecnologia cristallina in modo molto probabile si comporterà meglio. In fase di progettazione si devono considerare con molta attenzione le condizioni microclimatiche del sito di installazione, verificando che i dati in possesso siano riferiti normalmente a capoluoghi di Provincia, siano simili a quelle del luogo destinato all'installazione dell'impianto.

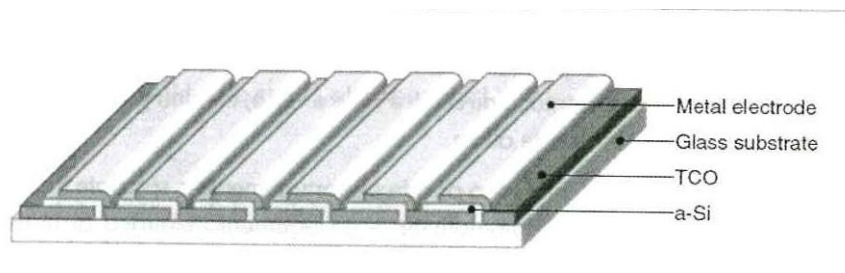


Figura 44 struttura di un modulo a film sottile

### 6.3 Scatola di giunzione

La scatola di giunzione, elemento posto nel retro di ogni modulo fotovoltaico, può essere fornita senza connessioni e con pressatavi standard (tipo PG11, M16), o con cavi a tenuta IP67 e connessione di tipo “plug & play”. La cassetta di terminazione, oltre a contenere le derivazioni dei cavi per la connessione dei pannelli, è anche il luogo in cui vengono alloggiati i diodi di by-pass.

Il diodo dato che non è altro che costituito da una giunzione p-n, la quale in funzione della tensione presente ai suoi capi, consente o impedisce il passaggio della corrente. Questo funzionamento di tipo on-off diventa fondamentale per ottemperare al problema degli ombreggiamenti parziali a cui il modulo potrebbe andare incontro durante il suo normale funzionamento.

Celle fotovoltaiche collegate in serie, e sottoposte allo stesso irraggiamento solare, producono all'incirca la stessa corrente elettrica. Quando però una parte di modulo viene ad essere ombreggiata, le celle coinvolte dall'ombreggiamento si trovano in una condizione penalizzante rispetto alle altre, in quanto non riescono a produrre lo stesso valore di corrente.

Ciò che accade è rappresentato nella figura

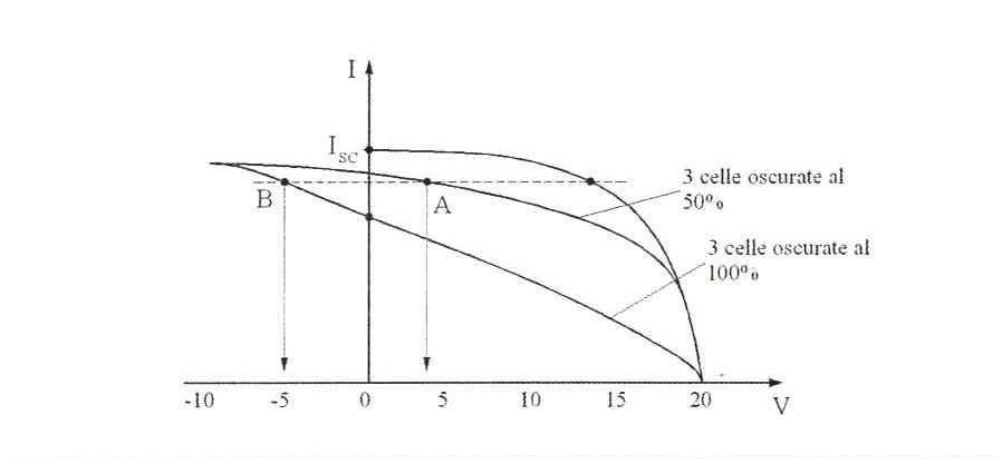


Figura 45 Effetto dell'ombreggiamento delle celle su un modulo

Le celle non ombreggiate forzano un passaggio di corrente nelle celle ombreggiate: fino a che il valore di corrente imposto si mantiene inferiore al valore di corrente di cortocircuito, come nel punto A della curva, si ha il solo svantaggio di una minor produzione energetica. Quando però siamo in presenza di un ombreggiamento totale delle celle, il punto di lavoro del sistema si sposta da A a B, dove le celle ombreggiate per fornire il valore di corrente imposto sono costrette ad operare a tensioni negative, con la conseguenza di perdita netta del sistema. Moltiplicando la corrente per la tensione, si ottiene un valore negativo di potenza, che in termini energetici tali celle lavorano dissipando in calore la potenza generata dalle altre con il rischio di provocare dei punti caldi dannosi.

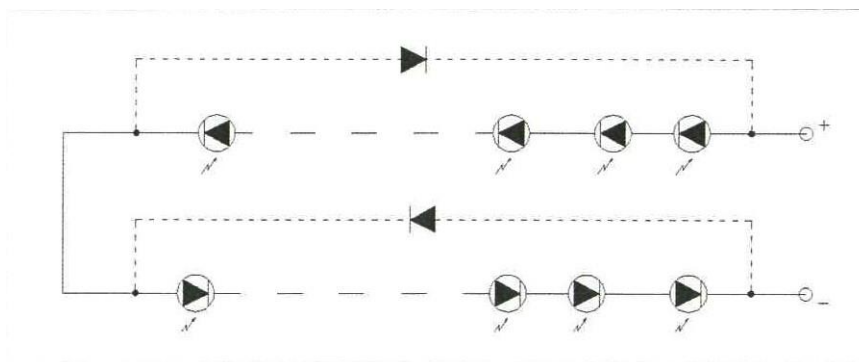


Figura 46 rappresentazione di un modulo con due diodi di by-pass

L'utilizzo dei diodi di by-pass fa sì che in presenza di ombreggiamenti, la corrente elettrica by-passi le celle che sono ombreggiate, salvaguardando le caratteristiche meccaniche ed elettriche del pannello, nonché parte della produzione energetica. Da un punto di vista circuitale la maggior parte dei pannelli fotovoltaici in commercio viene suddivisa in due parti (i moduli), ciascuna delle quali supervisionata da un diodo di by-pass in polarizzazione inversa come mostrato in figura

Qualitativamente un'ombra distribuita su molte celle ha effetti più contenuti rispetto ad un ombreggiamento marcato su una singola cella.

La quantità esatta di energia persa per effetto Joule dipende quindi dalla natura dell'ombreggiamento e dalla posizione del punto di lavoro del modulo sulla caratteristica I-V.

In termini quantitativi, il fenomeno dell'ombreggiamento non ha le stesse conseguenze prestazionali in tutte le tecnologie di moduli attualmente in commercio. Sperimentalmente, si osserva che le celle a film sottile ombreggiate, avendo una curva caratteristica I-V meno rettangolare, garantiscono una perdita di efficienza inferiore rispetto al cristallino. Oltre a questo, mentre nei moduli in silicio cristallino l'ombreggiamento di una cella porta nella migliore delle ipotesi all'esclusione di metà modulo, mentre nei moduli a film sottile la realizzazione di un numero maggiore di diodi di by-pass durante la creazione del film consente di ridurre ulteriormente le perdite di efficienza.

A parità di potenza e di ombreggiamento un modulo in film sottile sarà generalmente in grado di produrre più energia rispetto ad un modulo in silicio cristallino.

#### 6.4 Parametri caratteristici dei moduli fotovoltaici

In base alla Norma CEI EN 50380, i parametri caratteristici di un modulo fotovoltaico, riassunti nella sua scheda tecnica, devono essere i seguenti:

- Potenza nominale o di picco (STC) →  $P_{max}$  [W],[Wp]
- Tolleranza sulla potenza nominale → %
- Tensione nel punto di massima potenza →  $V_m$  [V]
- Tensione a circuito aperto →  $V_{oc}$  [V]
- Corrente nel punto di massima potenza →  $I_m$  [A]
- Corrente di cortocircuito →  $I_{sc}$  [A]
- Coeff. di temperatura per la tensione →  $C_t$  [mV/°C]
- NOCT → NOCT [°C]
- Tensione massima di sistema →  $V_{max}$  [V]
- Garanzia di potenza

#### 6.5 Collegamento elettrico tra moduli

Al fine di raggiungere il valore di potenza di picco desiderato per il generatore fotovoltaico, occorre effettuare dei collegamenti elettrici in serie e/o in parallelo tra i moduli.

La figura seguente visualizza in termini di curva caratteristica come il collegamento in serie di moduli consenta di aumentare la tensione nominale del sistema, realizzando quella che viene comunemente definita stringa fotovoltaica.

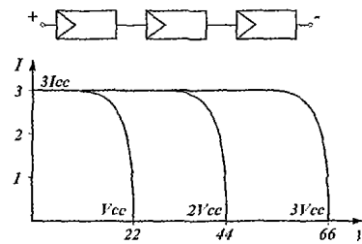


Figura 47 Moduli connessi in serie

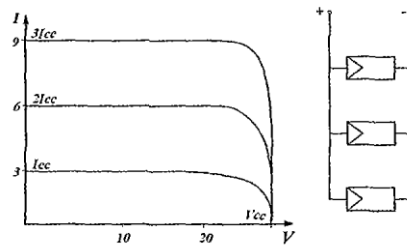


Figura 48 Moduli connessi in parallelo

Il collegamento in serie di moduli consente di ottenere ai capi della stringa una tensione pari alla somma di tutte le tensioni di uscita dei singoli elementi collegati. Nel collegamento in serie di più moduli la corrente viene limitata dal modulo che eroga la corrente più bassa.

Nel caso di connessione in parallelo è la tensione ad essere limitata dal modulo con la minore tensione di lavoro, mentre la corrente ai capi del parallelo risulta essere pari alla somma delle correnti dei singoli elementi.

Per motivi legati alla tensione di isolamento dei moduli stessi e di interfacciamento con l'inverter, solo un limitato numero di moduli può essere posto in serie; ne consegue, che per potenze rilevanti, è necessario lavorare con più stringhe in parallelo.

In ogni caso bisogna considerare che elevate correnti in gioco comportano necessariamente l'adozione di cavi a sezione maggiore e dispositivi di manovra più complessi; di contro abbiamo elevate tensioni che richiedono adeguate e costose protezioni. Condizione essenziale al fine di ottimizzare l'energia prodotta, con la realizzazione di stringhe di uguali caratteristiche, sia per tipo che per numero di moduli fotovoltaici connessi in serie. I moduli dovranno comunque avere uguale

esposizione ed applicazione (azimut, posizionamento, integrazione architettonica ed ombreggiamento). Così facendo si ha con un'opportuna scelta della configurazione del generatore o campo fotovoltaico in fase di progettazione, consentendo di limitare le perdite e di incrementare l'affidabilità del sistema.

## **6.6 Prove sui moduli**

A livello internazionale sono state codificate una serie di prove tipo, ossia da effettuare solo su alcuni campioni di moduli, finalizzate a valutare l'effettiva rispondenza dei moduli ai requisiti di robustezza e sicurezza elettrica attraverso prove elettriche, termiche e meccaniche.

Le specifiche condizioni richieste per l'attuazione di ogni singola prova sono riportate nelle norme:

- CEI EN 61215 (CEI 82-8) per moduli in silicio cristallino
- CEI EN 61646 (CEI 82-12) per moduli in film sottile.

## **6.7 Il campo fotovoltaico**

Con il termine campo o generatore fotovoltaico si va ad indicare un sistema costituito da una o più stringhe collegate fra loro al fine di ottenere la potenza desiderata. La protezione della singola stringa è realizzata mediante diodo di blocco o fusibile.

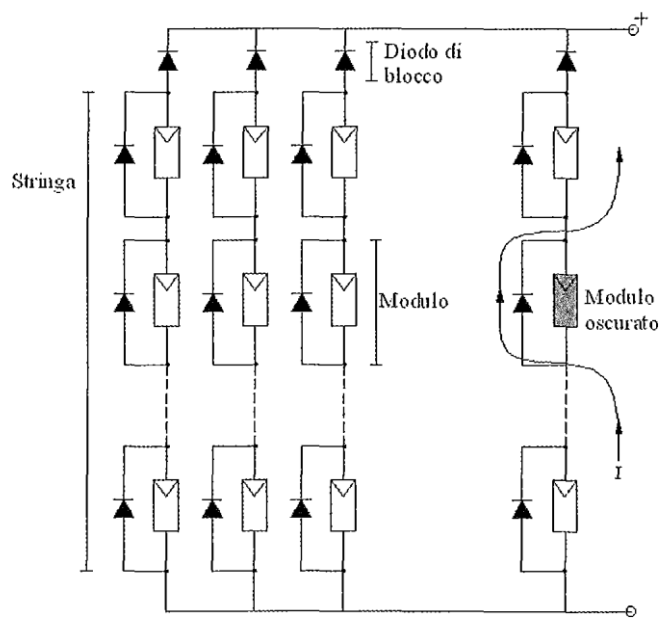


Figura 49 rappresentazione di un campo fotovoltaico

Parlando di diodi, in generale essi vanno ad essere raggruppati o all'interno del quadro di parallelo stringhe (quadro di campo) o all'interno dell'inverter, dove svolgono una funzione di protezione a livello di singola stringa sia nel caso di sistemi connessi in rete, sia nel caso di sistemi in isola. Negli impianti grid-connected (impianti collegati direttamente alla rete elettrica di distribuzione), lo scopo è quello di evitare ritorni di energia su una stringa penalizzata a causa di un ombreggiamento parziale, mentre nei sistemi in isola il diodo ha la funzione di evitare la dissipazione notturna dell'energia elettrica immagazzinata dall'accumulo. L'utilizzo solo dei diodi presenta degli inconvenienti, dovuti alla necessaria presenza di un dissipatore all'interno del quadro che li ospita, e ad una caduta di tensione non trascurabile qualora vengano impiegati in sistemi in isola (nell'ordine dello 0,5-2%).

## 6.8 Disposizione dei pannelli

La condizione ottimale, per una maggiore producibilità dell'impianto fotovoltaico è quella di avere a disposizione una superficie di installazione priva di ombreggiamenti.

Un buon risultato è per la maggior parte conseguibile tramite un collegamento mirato dei moduli fotovoltaici a formare una disposizione appropriata delle stringhe dell'impianto.

In generale, al fine di ridurre le perdite di efficienza del sistema è buona regola tener conto:

- limitare il numero di stringhe ombreggiate;
- prediligere la connessione parallelo rispetto alla connessione in serie.

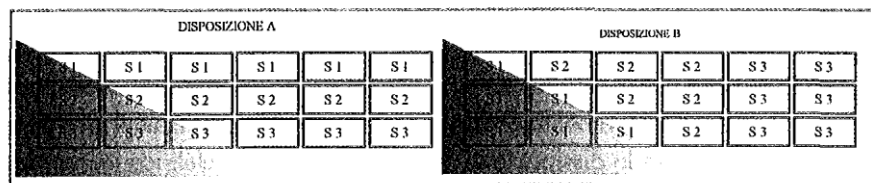


Figura 50 disposizione delle stringhe in funzione dell'ombreggiamento

### Ombreggiamento reciproco tra schiere

Per quanto concerne il problema relativo all'ombreggiamento vi è da considerare il fatto che l'installazione di impianti fotovoltaici su tetti inclinati non presenta problemi di ombreggiamento reciproco tra moduli, cosa invece che avviene su strutture portanti a cavalletto utilizzate in presenza di superfici piane. Disponendo i pannelli su più file parallele, ad esclusione della prima schiera tutte le altre avranno una porzione di cielo oscurata dalla fila precedente, con parziale riduzione della radiazione riflessa captabile. Ciò che è importante evitare è l'ombreggiamento reciproco tra le schiere che vada a ridurre anche la porzione di radiazione diretta giornaliera incidente sulla superficie dei moduli. Nella figura sottostante si mostra l'ombreggiamento sistematico creato da file parallele di moduli.

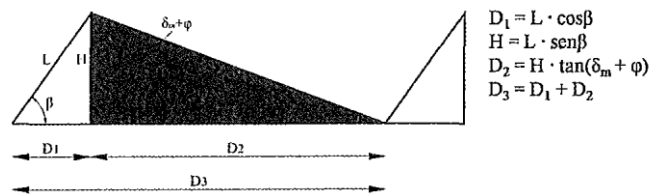


Figura 51 ombreggiamento sistematico creato da file parallele di moduli

Il montaggio dei moduli fotovoltaici con il lato lungo in posizione orizzontale consente ovviamente di ridurre la distanza reciproca tra le file, ma in questo caso occorre assicurarsi che il costruttore dia le sue garanzie per questa modalità di installazione.

### **Orientamento ed inclinazione dei pannelli**

L'orientamento e la relativa inclinazione che deve essere ottimale per i moduli in un impianto fotovoltaico installato in Italia è di 30° in direzione sud. Riducendo l'inclinazione è possibile orientare i moduli in direzione sud-est o sud-ovest, senza apprezzabili variazioni dell'energia prodotta dall'impianto. In ogni modo è essenziale orientare allo stesso modo tutte le sezioni di un generatore fotovoltaico collegate allo stesso inverter, oppure usare inverter multistringa in grado di bilanciare eventuali gap di produzione tra le stringhe di moduli che sono collegate ai suoi terminali di ingresso.

### **6.9 Strutture di sostegno**

I vari metodi e modi di installazione degli impianti fotovoltaici hanno determinato lo sviluppo di numerose soluzioni per l'ancoraggio dei moduli.

In base alle varie applicazioni dei moduli fotovoltaici le tipologie di installazione si suddividono sostanzialmente in tre tipi:

- strutture a cavalletto;
- strutture in retrofit o per l'integrazione;

- strutture per l'inseguimento solare

La progettazione di queste strutture deve avvenire nel rispetto delle leggi e della normativa di settore come il D.M. del 16 Gennaio 1996 e la Circolare del 4 Luglio 1996.



Figura 52 - Pannello amorfo



Figura 53 – Pannello in Silicio Cristallino

## CAPITOLO 7

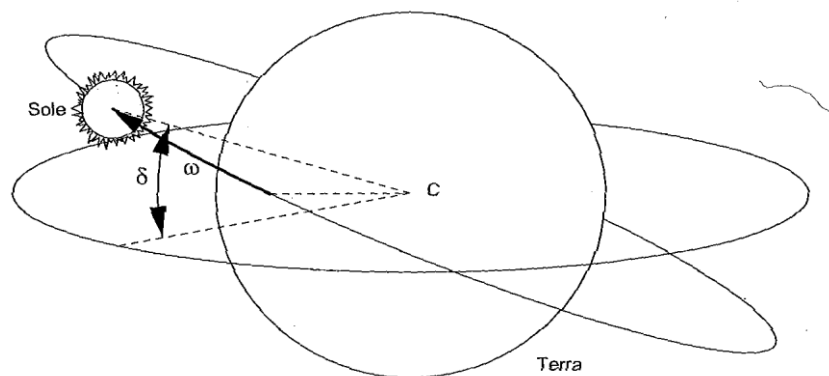
### ANALISI DI PRODUCIBILITA' DELL'IMPIANTO FOTVOLTAICO

#### 7.1 Calcolo della radiazione solare teorica sul piano dei moduli

La radiazione solare si presenta sulla fascia esterna dell'atmosfera terrestre con una potenza media di  $1367 \text{ W/m}^2$  (costante solare) e con una distribuzione spettrale che spazia dall'ultravioletto all'infrarosso termico secondo l'andamento della curva AM 0. Se ci si trovasse al di fuori dell'atmosfera terrestre sarebbe sufficiente posizionare i moduli fotovoltaici perpendicolarmente alla direzione di arrivo dei raggi solari per potere intercettare sempre tutta la potenza disponibile. Sulla superficie terrestre le cose vanno purtroppo in maniera po' differente: a causa della rotazione della terra sul proprio asse, l'inclinazione dei raggi solari incidenti su un piano posto sulla superficie e parallelo ad essa varia con l'ora del giorno ed inoltre, poiché l'asse di rotazione terrestre è inclinato di  $23,5^\circ$  rispetto al piano su cui giace l'orbita di rivoluzione della terra attorno al sole (1), l'inclinazione dei raggi solari dipende anche dalla posizione del globo terrestre su tale orbita e quindi dal giorno dell'anno.

#### 7.2 Calcolo dell'angolo orario $\omega$

Questi due concetti sono espressi matematicamente, in modo molto semplice, per mezzo di due angoli (figura 54). Figura 54



Il primo,  $\omega$ , è detto *angolo orario* e tiene conto della rotazione della terra attorno al proprio asse. Il suo valore, compreso tra  $0^\circ$  e  $360^\circ$ , può essere ricavato dalla seguente espressione:

$$\omega = 15(t_s - 12)$$

dove  $t_s$  è l'ora solare, compresa tra 0 e 24.

*Tuttavia*, non sempre l'ora convenzionale  $t$  (quella ufficiale, che si legge sull'orologio, identica per ogni fuso orario) coincide esattamente con l'ora solare e pertanto quest'ultima va calcolata tenendo conto della posizione del Sito all'interno del meridiano corrispondente.

A titolo di esempio, in particolari tabelle vengono riportate le differenze angolari per alcune località italiane ed estere, all'interno del fuso orario centrato sul meridiano di longitudine  $+ 15^\circ$  (avanti di un'ora rispetto al meridiano di Greenwich): il valore di  $A\omega$  è stato ottenuto dividendo per  $15^\circ$  (rotazione terrestre corrispondente ad 1 ora) il valore di  $A\omega$ .

Nel calcolo dell'ora solare è possibile poi tenere conto dell'effetto dovuto alla combinazione del moto della terra attorno al proprio asse con quello di rivoluzione attorno al sole che avviene su un'orbita ellittica. Questo effetto è in genere modesto in quanto non va oltre scostamenti di  $\pm 15$  minuti. Proprio per la loro lieve entità, questi scostamenti sono riportati come medie mensili, ricavate dalla cosiddetta *equazione del tempo*. In definitiva, l'ora solare  $t$  è ricavabile sommando all'ora convenzionale  $t$ , (attenzione all'ora legale!) il contributo dovuto alla variazione della longitudine del sito  $A\omega$  (rispetto al meridiano su cui è centrato il fuso orario corrispondente) e aggiungendo poi lo scarto dipendente dalla equazione del tempo  $\Delta t_t$ :  $t_s = t_c + \Delta t_\omega + \Delta t_t$

Per semplificare i calcoli conviene esprimere i tempi in ore e loro frazioni decimali. Analogamente, gli angoli saranno espressi in gradi sessagesimali e frazioni decimali di grado.

La parte frazionaria, sia delle ore che degli angoli si ottiene allora moltiplicando per  $5/3$  nel primo caso i minuti primi e nel secondo i primi di grado. I secondi, sia temporali che angolari, possono invece essere trascurati.

### 7.3 Calcolo della declinazione $\delta$

La declinazione  $\delta$  che, come si è detto, tiene conto dell'effetto dell'inclinazione dell'asse terrestre, può essere calcolata approssimativamente (2) per mezzo della seguente formula:

$$\delta = 23,5 \sin [360 (284+n)/365]$$

dove per  $n$  si intende il numero del giorno dell'anno considerato di 365 giorni.

### 7.4 Calcolo dell'angolo di incidenza $\theta$

Supponiamo di considerare un sito caratterizzato dall'aver una particolare latitudine  $p$  (positiva per l'emisfero Nord, negativa per quello Sud) e un proprio valore di longitudine che viene utilizzato per calcolare l'angolo orario  $w$ . Dovendo realizzare un impianto fotovoltaico, i moduli vengono allora posizionati con una inclinazione rispetto all'orizzontale pari a  $13^\circ$ , angolo questo da considerarsi positivo se rivolto verso l'equatore.

Se poi la normale al piano dei moduli non è contenuta nel piano del meridiano corrispondente, cioè l'impianto risulta rivolto anche verso ovest o verso est, occorre tenere conto di questo fenomeno per mezzo dell'angolo di azimut  $a$ , (scostamento azimuthale) positivo per rotazioni verso ovest, negativo verso est. A questo punto si dispone di tutti i dati necessari per potere calcolare l'angolo di incidenza  $\theta$ , esistente tra i raggi solari e la normale ai moduli. Se  $\theta = 0^\circ$  la radiazione solare è perpendicolare ai moduli e, viceversa, se  $\theta = \pm 90^\circ$  la radiazione solare è parallela al piano delle celle.

### 7.5 Radiazione diretta

Se si indica con  $I$  la radiazione diretta raccolta da un modulo orientato con angoli  $\alpha$  e  $\beta$  in un punto posto sulla superficie terrestre di latitudine  $\theta$ , in un particolare istante caratterizzato dai parametri  $\omega$  e  $\delta$  e intensità della radiazione misurata al suolo sul piano orizzontale pari a  $I_{OR}$ , questa avrà il valore:

$$I = I_{OR} \cos \theta / \cos \theta_h$$

Dove  $\theta_h$  è l'angolo di incidenza tra la traiettoria dei raggi solari e la normale al piano orizzontale. Considerando l'espressione analitica di  $\cos \theta$ , per  $\cos \theta_h$  si ha:  

$$\cos \theta_h = \sin \delta \cdot \sin \Phi + \cos \delta \cdot \cos \Phi \cdot \cos \omega$$
Il risultato ottenuto è generalmente valido solo per valori di  $\theta$  positivi. In caso contrario, la radiazione solare sarebbe orientata verso la faccia posteriore delle celle. In alcuni casi particolari (moduli *double face*) è previsto che la radiazione solare possa arrivare da entrambi i lati. Occorre tuttavia sempre verificare nei calcoli che ci si trovi in una condizione di effettiva esposizione, ossia non vi siano ostacoli interposti.

Benché l'equazione che permette di ottenere  $\cos \theta$  a partire dai dati prima visti possa apparire un po' complessa, va comunque osservato che, se utilizzata in un programma di calcolo consente di ottenere rapidamente risultati significativi sul comportamento di un dato impianto fotovoltaico in differenti condizioni operative. I calcoli possono riguardare particolari istanti di osservazione o essere ripetuti per periodi più o meno lunghi, consentendo così interessanti simulazioni di resa energetica.

La misura della sola componente diretta della radiazione solare, si effettua mediante uno strumento di forma cilindrica chiamato pireliometro. Il cilindro, mascherando la porzione di volta celeste, consente ai soli raggi provenienti dal disco solare di incidere su un sensore ottenendo così la misura dell'energia associata alla sola radiazione collimata. E' evidente che il pireliometro deve rimanere costantemente puntato verso il sole; per questo, lo strumento è montato su un inseguitore automatico.

## **7.6 Radiazione diffusa**

L'atmosfera terrestre, oltre ad attenuare la radiazione solare nelle sue varie componenti spettrali, ne provoca anche una parziale o totale diffusione sulla volta celeste. La radiazione solare a livello del suolo si trova pertanto suddivisa in una componente diretta e in una diffusa. Questa ripartizione è funzione delle condizioni meteorologiche: con cielo coperto la radiazione è quasi tutta diffusa, mentre se il cielo è sereno la componente diffusa non supera generalmente il 15 % del totale.

I moduli fotovoltaici sono sensibili a entrambe le componenti ma con modalità differenti: mentre la componente diretta è trattata facendo uso delle considerazioni geometriche e temporali precedentemente viste, la componente diffusa può essere, almeno in prima approssimazione, considerata isotropa, cioè distribuita uniformemente sulla volta celeste.

I moduli fotovoltaici sono in grado di vedere una maggiore o minore porzione di cielo a seconda della loro inclinazione rispetto al piano orizzontale e dalla conformazione dell'ambiente circostante; pertanto, la radiazione diffusa da essi raccolta è generalmente solo una parte di quella ottenibile in condizioni ideali (modulo orizzontale senza ostacoli alla radiazione sull'orizzonte). Se indichiamo con  $D_{OR}$  la densità di potenza della radiazione diffusa raccolta su un modulo orizzontale non contornato da ostacoli, la frazione  $D$  raccolta da un modulo con inclinazione pari a  $\beta$  rispetto all'orizzontale, è pari a:

$$D = D_{OR} (1 + \cos \beta) / 2$$

La radiazione solare diffusa viene misurata con un solarimetro posto sul piano orizzontale oscurando, con una opportuna fascia metallica fissa, il disco solare per tutto l'arco del suo moto. La radiazione diffusa oscilla tipicamente da 0 a  $250 \div 300 \text{ W/m}^2$ . In media la radiazione diffusa in Italia rappresenta circa il 25% della radiazione globale ed è maggiore nella fascia settentrionale.

## 7.7 Albedo

I moduli fotovoltaici raccolgono la radiazione solare, oltre che attraverso le già viste componenti diretta e diffusa, anche in un terzo modo costituito dalla riflessione sul suolo o da ostacoli prospicienti verso i moduli stessi.

Questa componente della radiazione è detta componente di albedo e dipende sia dalle caratteristiche dell'ambiente visto dai moduli fotovoltaici, che dall'inclinazione di questi ultimi rispetto all'orizzontale.

Il fattore di albedo viene generalmente ricavato da osservazioni sperimentali e può variare in dipendenza del periodo dell'anno: si pensi ad esempio all'effetto di un terreno che nei mesi invernali si ricopre di neve o ghiaccio. Se indichiamo con  $G_{OR}$  la radiazione totale sul piano orizzontale e  $\rho_g$  il fattore di albedo, la radiazione  $R$

raccolta da un modulo inclinato per effetto dell'albedo può essere espressa dalla seguente equazione:

$$R = G_{OR} \times \rho_g (1 - \cos \beta) / 2$$

Valori tipici del fattore di albedo per alcuni tipi di superfici sono riportati nella tabella 3

### 7.8 Soleggiamento di un sito: dati caratteristici

Sulla base di quanto visto nel paragrafo precedente, la radiazione solare complessivamente raccolta da un modulo fotovoltaico è formata dalla somma delle sue tre componenti, diretta, diffusa e di albedo:

$$G = I + D + R$$

Queste quantità, che la geometria solare ci aiuta a definire, dipendono essenzialmente dalla latitudine: più ci si avvicina all'equatore più aumenta l'energia.

Tabella 3 - Valori tipici del fattore di albedo

Superficie	Albedo
Neve (caduta di fresco con un film di ghiaccio)	0,75
Superfici d'acqua (con elevati angoli di incidenza)	0,70
Pareti di edifici chiare (mattoni chiari, ecc.)	0,60
Foglie secche	0,30
Pareti di edifici scure (mattoni rossi, pitture scure)	0,27
Foresta in autunno	0,26
Erba verde	0,26
Cemento	0,22

Erba secca	0,20
Superfici di rocce non omogenee	0,20
Terreni argillosi	0,14
Superfici di bitume e ghiaia	0,13
Foresta in inverno	0,07
Strade bianche	0,04

solare media che raggiunge il suolo. Fermo restando, comunque, che la reale disponibilità di energia solare captabile dipende dalle condizioni atmosferiche e quindi dalla loro aleatorietà.

Dalla latitudine dipende l'altezza media del sole sull'orizzonte e la massa di aria che i raggi solari devono attraversare per arrivare al suolo. Più basso è il disco solare sull'orizzonte, maggiore è la massa di aria attraversata dai raggi solari e maggiore è l'attenuazione della radiazione. Inoltre, la latitudine influenza la differenza di durata del giorno tra estate ed inverno: al nord Italia la differenza tra il giorno più breve e quello più lungo è di circa 6,6 ore mentre al sud è di 5,1 ore. Ne consegue che la distribuzione dell'energia solare durante i mesi dell'anno è leggermente più uniforme al sud che al nord. Infine, latitudine e territorio diventano alleati nel determinare le ombre che possono limitare l'esposizione all'irraggiamento nelle zone collinari o montane. Ma la regola della latitudine presenta importanti eccezioni. La presenza nel mondo di grandi aree desertiche all'altezza dei tropici, dove si raggiungono i valori massimi di insolazione, indica che la latitudine non è sufficiente da sola a spiegare la distribuzione dell'energia solare sulla superficie terrestre.

Sul territorio italiano, altre caratteristiche influenzano clima e radiazione solare: l'arco alpino, che protegge parzialmente l'area padana dai rigori continentali ed il mare "nostrum", che mitiga notevolmente le differenze termiche tra estate ed inverno riducendo la nuvolosità invernale lungo i litorali e i versanti appenninici. Scendendo

lungo lo stivale il mare domina sempre più la meteorologia dei litorali, in modo tale che il clima diviene via via più mediterraneo. Ma le anomalie si riscontrano anche a livello locale: il clima mite delle riviere liguri, specie quella di ponente, quello delle zone dei laghi ed in particolare della riviera meridionale del lago di Garda sono due esempi di anomalie territoriali. Queste zone dispongono d'inverno di un soleggiamento simile a quello che si ritrova nel centro-sud della penisola. Al contrario alcune aree risultano sistematicamente sfavorite: l'area appenninica della Garfagnana, ad esempio, è in genere più nuvolosa delle zone circostanti. Come pure alcune aree interne appenniniche del Mezzogiorno (il Potentino o il complesso della Sila) che hanno un profilo climatico e un ambiente naturale più simile a quello alpino che a quello mediterraneo, pur trovandosi a 39° di latitudine. O anche le isole minori dell'Italia centrale che godono di un clima che dipende più dalla presenza del mare che della latitudine geografica.

Con queste premesse, risulta indispensabile per il progettista che si accinge ad affrontare il dimensionamento dei componenti di un impianto ad energia solare (sia fotovoltaico che termico) raccogliere indicazioni quantitative sull'andamento dei dati storici di radiazione solare per il sito prescelto.

## **7.9 I dati di radiazione solare in Italia**

Una logica conseguenza della variabilità morfologica del nostro territorio e dei suoi microclimi è che non è sempre facile disporre di informazioni dettagliate ed affidabili sul valore della radiazione solare. Anche la *qualità* della radiazione e la sua continuità possono essere importanti. Le diverse tecnologie solari sono variamente sensibili alla continuità della radiazione solare. Gli impianti fotovoltaici, i collettori piani e i sistemi passivi sono meno sensibili alla nuvolosità rispetto agli impianti solari termici a concentrazione che utilizzano solo la radiazione diretta proveniente dal disco del sole.

Il profilo solare di una località è definito dalla quantità, dall'intensità e dalla distribuzione annuale della radiazione solare; questi dati permettono di valutare

preliminarmente la potenzialità di un sito e la produttività di un impianto, ed in definitiva il suo grado di economicità.

All'inizio degli anni '90, l'Aeronautica Militare Italiana — AMI ha provveduto ad informatizzare le sue stazioni di acquisizione dati indispensabili alle analisi meteorologiche ed alla sicurezza del volo (ora di competenza dell'ENAV — Ente Nazionale Assistenza del Volo). In quegli stessi anni il Ministero delle Politiche Agricole attraverso l'UCEA — Ufficio Centrale di Ecologia Agraria ha avviata una propria campagna di misure (Rete Agrometeorologica Nazionale - RAN) e diversi Enti Locali hanno dato vita a Servizi Territoriali di previsione meteo o di controllo dei parametri ambientali a sostegno delle attività agronomiche, difesa dell'ambiente e della salute pubblica. A questa massa di dati stanno contribuendo anche altre organizzazioni come le Università, l'ENEA, il Gruppo ENEL, aziende private, ecc. che acquisiscono i dati a scopo di studio e ricerca. In sintesi, è verosimile che attualmente, il dato di radiazione solare globale sul piano orizzontale, venga acquisito in 100 ÷ 200 siti diversi e per motivazioni fra le più svariate. Storicamente, i dati di radiazione solare acquisiti sul territorio sono stati elaborati dal CNR nell'ambito del *Progetto finalizzato Energetica* alla fine degli anni '70. In varie pubblicazioni, ormai quasi introvabili, venivano riportati i dati medi mensili acquisiti nei siti dell'AMI adeguatamente rielaborati. Nello stesso periodo veniva realizzata, sempre sotto il controllo del CNR, una ampia banca dati informatizzata con raccolti i dati meteo-climatici elaborati di 69 località italiane. Questa banca dati (Anni Tipo) è formata da dati orari annuali di temperatura, umidità, radiazione solare globale orizzontale, diretta e diffusa calcolati mediante algoritmi e ricostruiti da una base ventennali di dati. Nonostante alcuni dubbi sull'attendibilità dei valori delle radiazione calcolati, la banca dati ha avuto notevole diffusione grazie alla caratteristica unica, mai replicata finora, di disporre di dati medi orari, facilmente utilizzabili nei modelli di calcolo.

### **7.9.1 La norma UNI 10349**

Sulla base di queste acquisizioni ed elaborazioni nascono le prime normative UNI 8477 del 1983 dove la radiazione solare globale giornaliera media mensile sul piano orizzontale viene riportata per le sole 28 località dove il dato è effettivamente acquisito. Questa norma UNI è stata aggiornata ed ampliata nel 1994 con la pubblicazione della UNI 10349. Va osservato che questa normativa è finalizzata a fornire elementi di riferimento standard nel calcolo dei flussi energetici per il comfort in edilizia. Nella norma UNI 10349 attualmente in vigore sono riportati i dati standardizzati di radiazione solare per i 101 capoluoghi di provincia. In particolare, vi si trovano le medie giornaliere mensili di radiazione solare diretta e di radiazione solare diffusa rapportate al piano orizzontale (la componente di albedo può essere ragionevolmente stimata sulla base dei valori assunti da queste due componenti). Osserviamo che, in questa norma, la massa originale di dati realmente acquisiti è molto più contenuta di quella pubblicata: tutti gli altri numeri sono stati ricavati mediante elaborazione. Un'altra fonte di dati di radiazione solare sono le pubblicazioni biennali dell'ISTAT "Statistiche Ambientali" pubblicate dal 1991. In questi volumi si trova un capitolo che riporta i dati di radiazione solare globale e di eliofanìa per alcune delle località monitorate dall'ENAV. In definitiva, si osserva che una quantità contenuta di dati originali realmente acquisiti di radiazione solare ha dato origine a molte pubblicazioni non sempre coerenti tra loro. Le elaborazioni che estendono ai siti non controllati il dato di radiazione solare non sempre risultano attendibili. Pertanto la descrizione di dettaglio della distribuzione della radiazione solare sul territorio italiano non è ancora adeguata sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo. Come per tutta la normativa tecnica, il progettista deve considerare che i dati in essa contenuti risultano essere il riferimento progettuale.

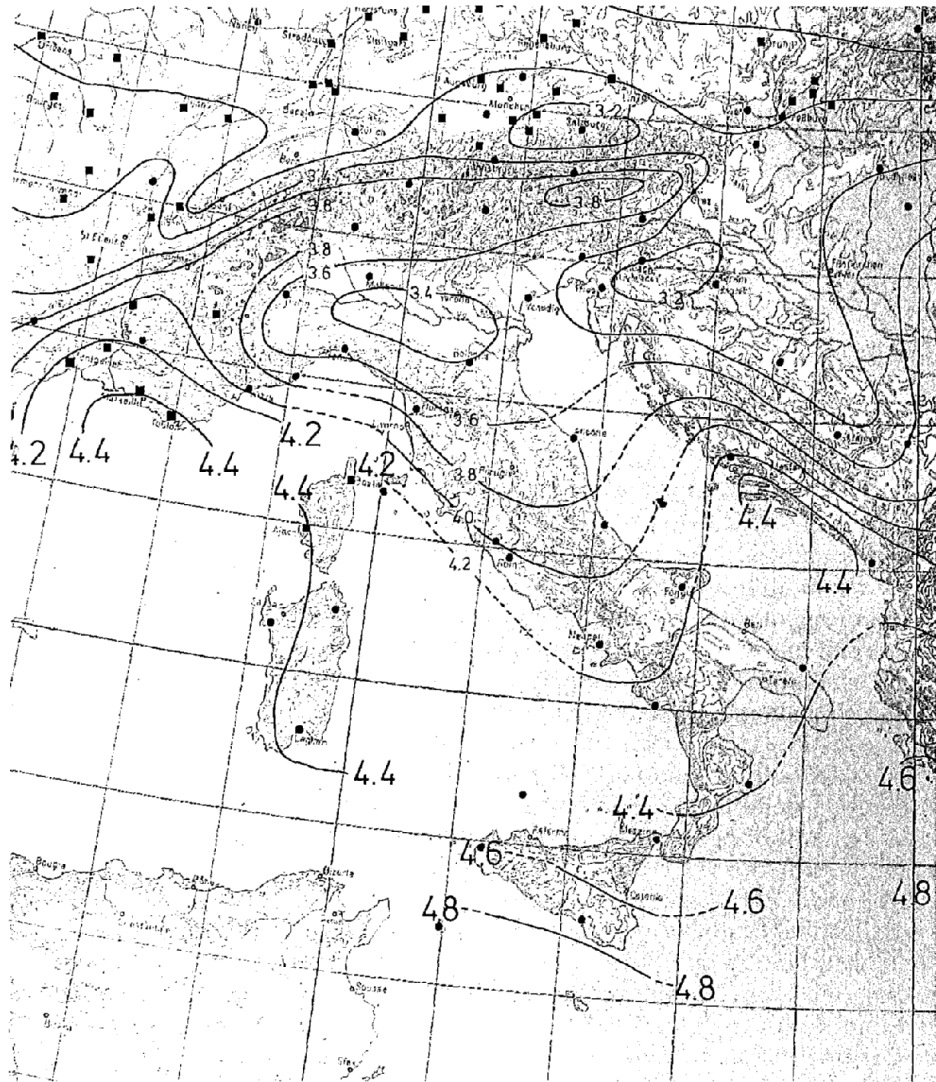


Figura 55

### 7.9.2 L'Atlante Solare Europeo

Nella seconda metà degli anni '70, il lavoro svolto dall'Istituto di Fisica dell'Atmosfera del CNR — IFA —, sempre sulla medesima fonte di dati AMI, ma limitata al decennio 1966-1975, ha permesso la realizzazione delle mappe dell'Atlante Solare Europeo, che, con le sue versioni progressive, rimane uno dei riferimenti di base per conoscere la distribuzione della radiazione solare sul territorio italiano. La mappa di radiazione solare globale orizzontale media annuale (mappe

isoradiative) tratta dall'Atlante (figura 1.2) mostra una distribuzione della radiazione che riflette la forma della penisola italiana. Se si osserva l'andamento delle isopire (le linee a pari valore di energia da radiazione solare) si nota come la presenza del mare abbia un effetto positivo sull'insolazione, di modo che le coste liguri e ancor più quelle francesi beneficiano di valori di radiazione simili a quelli dell'Italia centro-meridionale, confermando che la latitudine non è l'unico parametro che determina la distribuzione dell'energia solare.

La mappa tuttavia ha una scala spaziale dell'ordine di 50 o 100 km e non tiene in considerazione gli effetti dei microclimi locali (ad esempio, la ridotta radiazione dei complessi del Gran Sasso e della Sua dove vige un clima semi-alpino). Pur con le stesse approssimazioni evidenziate, l'Atlante Solare Europeo riporta anche le mappe della distribuzione della radiazione solare ricalcolata per diversi piani variamente inclinati ed orientati. Queste mappe sono molto utili in quanto permettono di quantificare, in prima approssimazione, il valore dell'energia mensile disponibile che realmente può essere utilizzata da una superficie captante installata su un tetto o su una parete verticale di un edificio senza ricorrere a programmi di calcolo. Da notare che, analogamente alla norma UNI 10349, anche le mappe dell'Atlante estendono ai siti non monitorati i valori interpolati raccolti nelle stazioni: questa operazione non solo 'dimentica' gli effetti meteo locali al di sotto di una certa scala spaziale come per la norma UNI, ma non tiene conto della eventuale presenza di macrostacoli naturali e delle ombre che questi proiettano, dato invece essenziale per l'installazione in ambiente montano o collinare.

A beneficio del progettista solare, si osserva che i valori dell'Atlante Solare Europeo sono in genere inferiori da 5 a 15% rispetto a quelli presentati sulla norma UNI 10349. Si osserva inoltre che, a prescindere dalla normativa vigente UNI 10349, l'Atlante Solare è lo strumento comunque più usato dai progettisti solari che vi trovano riscontri più aderenti alla realtà dei dati di prestazione sul campo.

### 7.9.3 Mappe solari satellitari

Dalla metà degli anni '90 sono andate diffondendosi le tecniche che utilizzano le immagini da satellite per il calcolo della radiazione solare a terra. I satelliti meteorologici, in particolare quelli Meteosat per l'Europa, inviano a terra ogni mezzora immagini digitali dello stato del cielo, sempre dallo stesso punto di osservazione. Mediante l'analisi software delle loro immagini è possibile distinguere le nuvole dal suolo, ricostruendo così mappe di sola nuvolosità. Sommando un gran numero di immagini è possibile stimare statisticamente il grado di nuvolosità nel tempo di un dato territorio ed ottenere una mappa di nuvolosità media. Dato che la nuvolosità è correlata in modo inverso alla insolazione è possibile, utilizzando anche i dati di radiazione solare misurati al suolo, ricostruire una mappa statistica di radiazione solare. I vantaggi dell'utilizzo delle immagini da satelliti consistono nella possibilità di realizzare mappe ad alta definizione spaziale, in grado cioè di evidenziare i dettagli a piccola scala.

A seconda delle tecniche di elaborazione utilizzate, le mappe di radiazione solare ottenibili possono avere una risoluzione di 10-15 km con un notevole miglioramento rispetto alle mappe storiche ricavate dai dati al suolo. Per l'Italia, l'ENEA dal 1994 sta procedendo all'aggiornamento di una mappa statistica della radiazione solare globale orizzontale utilizzando le immagini Meteosat. Le mappe finora ottenute sono riportate in due pubblicazioni "La radiazione solare globale al suolo in Italia nel 1994" e quelle successive relative agli anni 1995 e 1994-1999. Oltre alle mappe di distribuzione della radiazione media giornaliera mensile ottenute mediante elaborazioni e correlazioni con i dati misurati a terra, viene riportato il dato di radiazione solare per oltre 1600 Comuni. In figura 1.3 è riportato una delle mappe presentate nelle pubblicazioni ENEA che mostra un esempio del grado di dettaglio a cui oggi è possibile arrivare partendo dalle immagini satellitari. Si nota tra l'altro che sui Monti Nebrodi il livello di insolazione è circa il 20% inferiore a quello della Piana di Catania, un dato che non si evidenzia in nessuna delle carte o tabelle dati finora disponibili. E' interessante osservare che si trovano differenze tra i dati calcolati da ENEA e quelli precedentemente pubblicati in altri lavori. Non sempre queste differenze

sembrano giustificabili con la diversa base temporale dei dati originali. In generale, si ha una riduzione dei valori nel Mezzogiorno ed un aumento di quelli settentrionali. A prescindere dalla fonte dei dati, la valutazione del potenziale solare sul piano dei moduli (generalmente inclinato) potrebbe essere condotta con un approccio rigoroso matematico che necessita la conoscenza dei dati di irraggiamento sul piano orizzontale su base oraria (serie di 8760 valori) e richiede, per la mole e complessità di calcoli, l'applicazione di programmi di analisi piuttosto impegnativi. In alternativa, avendo disponibili i soli dati di irraggiamento sul piano orizzontale medi giomalieri su base mensile e non avendo disponibili altre elaborazioni già contenute in letteratura, si può utilizzare il metodo di analisi di Liu-Jordan valido per le sole superfici orientate a Sud. Per valutare altre esposizioni occorre integrare il metodo con osservazioni di carattere empirico: è evidente che, qualora risultino necessarie queste osservazioni empiriche, l'accuratezza di valutazione dipende dall'esperienza del valutatore.

#### **7.10 Metodo di Liu-Jordan**

A meno che il generatore fotovoltaico non sia posizionato sulla falda di un tetto o altra posizione che imponga una particolare inclinazione sul piano orizzontale e di azimuth rispetto a Sud, la superficie di captazione è bene sia esposta in maniera da raccogliere nel corso dell'anno la massima energia solare *utile* al carico elettrico previsto.

È perciò indispensabile passare dalla radiazione incidente su una superficie orizzontale, che un dato facilmente disponibile, alla valutazione della radiazione incidente su di una superficie comunque inclinata.

Diversi sono i metodi di calcolo: il più noto è quello di Liu-Jordan. Il metodo si basa sull'ipotesi che il tasso di nuvolosità giornaliera possa essere calcolato a partire dal rapporto fra la radiazione globale giornaliera raccolta su di una superficie posta orizzontalmente al suolo ( $G_{OR}$ ) e quella che invece verrebbe raccolta dalla stessa superficie fuori dall'atmosfera ( $G_0$ ).

D'altronde, la radiazione diffusa captata da una superficie orizzontale al suolo ( $D_{OR}$ ) è anch'essa correlata al grado di nuvolosità ed è quindi lecito aspettarsi una legge che

leggi  $D_{OR}$  a  $G_{OR}$ . Rilievi sperimentali hanno indicato a Liu e Jordan che la relazione che lega la componente diffusa a quella globale (giornaliera calcolata su dati mensili) è data dall'espressione:

$$D_{OR}/G_{OR}=1,39-4,027K_t+5,331K_t^2-3,108K_t^3$$

dove:

$$K_t=G_{OR}/G_0$$

$$G_0 = I_0 \cdot r [\cos \Phi \cos \delta \sin \omega_s + (\pi / 180) \omega_s \sin \Phi \sin \delta] 24/\pi$$

$r = 1 + 0,033 \cos (360 n/365)$  = quadrato del rapporto fra distanza media e distanza al giorno  $n$  tra Terra e Sole

$$I_0 = \text{costante solare pari a } 1367 \text{ W/m}^2$$

$\Phi$  = latitudine

$$\delta = 23,5 \sin [360 (284 + n)/365] = \text{declinazione}$$

$$\omega_s = \arcsin (- \operatorname{tg} \delta \operatorname{tg} \Phi) = \text{angolo orario al tramonto su superficie orizzontale}$$

$n$  = giorno progressivo dell'anno

Nota la radiazione diffusa sul piano orizzontale, la componente diretta si determina dalla:  $I_{OR}=G_{OR}-D_{OR}$

### 7.10.1 Dati caratteristici ed osservazioni empiriche

Come abbiamo ricordato, spesso l'applicazione del metodo di Liu-Jordan è superflua in quanto i dati su piani variamente inclinati si trovano già in forma di tabelle in letteratura. Le coordinate a cui si riferiscono i dati sono quelle della stazione meteo di acquisizione dei dati.

I dati riportati nelle tabelle o, in alternativa, l'applicazione del metodo di Liu-Jordan, esauriscono però solo in parte le richieste dei progettisti di impianti fotovoltaici in quanto:

— quasi sempre ci si trova di fronte ad impianti da realizzare in località di cui non sono disponibili dati;

— non sempre poi è possibile scegliere l'orientamento e l'inclinazione dei moduli sfruttando le informazioni delle tabelle, sia perché un'oculata scelta dell'inclinazione

dei moduli fotovoltaici consente di ottimizzare la resa dell'impianto in funzione delle condizioni ambientali al contorno e del tipo di applicazione richiesta (impianto isolato piuttosto che collegato alla rete) sia perché in alcuni casi (ad esempio moduli sulla falda di un tetto) l'inclinazione risulta obbligata.

È pertanto fondamentale poter estrapolare i dati di irraggiamento che interessano da quelli disponibili per le inclinazioni e gli orientamenti tabellati delle superfici. A tal fine viene proposto nel seguito un empirico criterio di stima che, pur non avendo la pretesa di fornire risultati precisi può essere ritenuto accettabile per buona parte dei dimensionamenti.

**Località senza archivio di dati storici di radiazione**

Per località poste nelle vicinanze di una della quale si conoscono i dati (distanza non superiore a 50 km) si possono adottare i valori riportati per questa ultima purché, ragionevolmente, non vi siano tra le due località evidenti differenze nel profilo climatico (per esempio, località su un rilievo montuoso che si trova immediatamente a ridosso della costa) dove sono disponibili i dati.

Qualora, invece, la distanza sia maggiore, ma la località prescelta sia posta in prossimità di una linea isoradiativa passante per una località con dati noti, i valori relativi a quest'ultima possono essere ragionevolmente adottati, purché la differenza di latitudine tra le due località non sia eccessiva ( $\leq 1 : 1,5$  gradi di latitudine) e la loro distanza sia contenuta in limiti ragionevoli ( $\leq 250$  km). In tutti gli altri casi si dovrà cercare di mediare, per quanto possibile, i valori disponibili per le località più prossime a quella prescelta.

**Moduli orientati a sud con inclinazione diversa da una di quelle tabulate**

In questo caso è possibile effettuare una media ponderale dei due valori più prossimi: quello immediatamente inferiore e quello immediatamente superiore. Qualora però l'inclinazione dei moduli sia prossima a una di quelle riportate in tabella ( $\leq 5^\circ$ ), è possibile adottare i valori di quest'ultima.

**Moduli posizionati verticalmente e con orientamento diverso da uno di quelli tabulati (tipico caso di facciata fotovoltaica)** Anche in questo caso, in modo analogo a quanto visto nel caso della diversa inclinazione, si potrà effettuare una

media ponderale dei due valori più vicini. Qualora però l'orientamento dei moduli sia prossimo a una di quelli riportati in tabella ( $\leq 10^\circ$ ) è possibile adottare i valori riportati per quest'ultimo.

**Moduli con inclinazione diversa da una di quelle tabulate e orientamento non a sud (tipico caso di tetto fotovoltaico)** Questo caso è più complesso dei precedenti e pertanto richiede considerazioni e calcoli aggiuntivi. Un possibile metodo per risolvere il problema, valido per inclinazioni  $0 \leq \beta \leq 90^\circ$  e per azimuth  $90^\circ \leq \alpha \leq 270^\circ$ , può essere il seguente:

#### *Passo 1*

Si ricava una prima serie di valori facendo la media ponderale tra le due inclinazioni più prossime a quella data, come se i moduli fossero rivolti a sud.

#### *Passo 2*

A questo punto si considera la somma tra l'inclinazione dei moduli  $\beta$  e lo scostamento del loro orientamento rispetto a sud  $\alpha' = |\alpha - 180|$ . Se risulta  $\beta + \alpha' \leq 90^\circ$  si può, in via approssimativa, considerare modesta l'influenza dell'orientamento non rivolto esattamente a sud e pertanto utilizzare i valori ricavati al passo 1 mediando unicamente i dati di inclinazione. Se, viceversa, risulta  $\beta + \alpha' > 90^\circ$ , è necessario procedere con il passo 3.

#### *Passo 3*

Si ricava una seconda serie di valori facendo la media ponderale tra i due orientamenti più prossimi, come se i moduli fossero posizionati verticalmente. Qualora poi l'orientamento dei moduli sia prossimo a uno di quelli riportati in tabella ( $\leq 10^\circ$ ) è possibile adottare i valori di quest'ultimo.

#### *Passo 4*

A questo punto si hanno due serie di valori da mediare tra loro. Si può osservare che quanto più i moduli sono orizzontali, tanto meno il risultato dovrà risentire dell'influenza dei dati relativi al posizionamento verticale dei moduli. Viceversa, quanto più i moduli sono *verticali*, tanto meno il risultato dovrà risentire dell'influenza dei dati relativi all'esposizione a sud, per lasciar spazio invece all'effetto preponderante dell'orientamento. Per non

complicare troppo i calcoli, questi fenomeni possono essere pesati linearmente e pertanto, chiamando  $d_{Si}$  il dato di irraggiamento relativo al mese  $i$ -esimo calcolato per una inclinazione  $\delta$  dei moduli immaginati rivolti a sud e  $d_{Vi}$  il dato di irraggiamento  $d_i$  relativo al mese  $i$ -esimo calcolato per un orientamento  $\alpha$  dei moduli supposti verticali, il risultato per ogni mese sarà pari a:

$$d_i = (1 - \beta/180 - \alpha'/180) d_{Si} + (\beta/180 + \alpha'/180) d_{Vi}$$

### **7.11 Parametri tecnici che influenzano la producibilità di un impianto**

Lo schema seguito per elencare le perdite parte dal modulo fotovoltaico fino ad arrivare all'uscita in alternata dopo la conversione statica.

*Perdita per scostamento delle condizioni di funzionamento dei moduli rispetto a quelle di targa.*

Ogni modulo fotovoltaico viene fornito dal costruttore con uno sticker incollato sul retro che riporta le prestazioni elettriche in termini di potenza, tensione e corrente. Questi valori sono riferiti, per qualunque modulo disponibile sul mercato, a condizioni di test standard dette STC (Standard Test Condition: 25 °C, 1000 W/m<sup>2</sup>) in modo da poter confrontare le prestazioni rese da un modulo rispetto ad un altro. È ovvio che le condizioni di funzionamento reali del modulo una volta installato risultano diverse rispetto a quelle di prova; all'aumentare della temperatura (vedi Parte A) le celle fotovoltaiche diminuiscono le prestazioni elettriche di potenza. Così in termini energetici, le perdite “per temperatura” nel corso dell'anno possono essere valutate per siti nel meridione d'Italia in una percentuale variabile tra il 5 e l'8%.

*Perdite per riflessione*

Le perdite per riflessione risultano intrinseche con la costruzione degli impianti fotovoltaici: solo particolari ambienti circostanti (per esempio, grandi superfici di colore chiaro) possono aiutare a ridurne il valore. La stima di una perdita di energia di circa il 3% in siti senza particolari condizioni favorevoli risulta del tutto ragionevole.

*Perdite di mismatch (non ottimale accoppiamento) tra le stringhe*  
Sono dovute alla non uniformità di prestazioni elettriche fornite dai vari moduli che

compongono ogni stringa fotovoltaica e conseguentemente alla non uniformità di una stringa con l'altra. Il risultato è che non si riesce a sfruttare completamente la potenza di targa.

E quindi un fattore di perdita che dipende dalla bontà del prodotto installato e, dalla capacità di saper accoppiare in modo efficiente i moduli. Le perdite di mismatch in termini energetici risultano così funzione dell'architettura elettrica del generatore fotovoltaico con un valore indicativo minimo dell'1% per piccole potenze (Wp), 3÷4 % medie potenze (kWp), 5÷6% grandi potenze (MWp).

#### *Perdite sui circuiti in corrente continua*

La resistenza dei cavi elettrici, la resistenza di contatto sugli interruttori e le perdite per caduta di tensione sui diodi di blocco di protezione delle stringhe sono alcune delle microperdite che compongono la voce. È una perdita intrinseca che si riesce a ridurre con l'utilizzo di componenti appropriati (ad esempio, diodi di tipo Schottky a bassa caduta) o valutazioni tecnico-economiche sulle sezioni di cavo da utilizzare. In genere, un buon progetto consente di contenere le perdite entro circa 1-2%, in relazione alla potenza installata,

#### *Perdite sul sistema di accumulazione (solo per impianti isolati)*

Le batterie di accumulatori che garantiscono la continuità del servizio elettrico anche nelle ore meno soleggiate ed in quelle notturne, hanno anch'esse un rendimento legato al processo di carica e scarica dell'energia. La perdita di energia è generalmente dell'ordine del 10-12% quando si utilizzano accumulatori al piombo-acido del tipo a vaso aperto.

#### *Perdite sul sistema di conversione*

Sono dovute alla curva di efficienza dei convertitori in funzione della potenza in uscita e quindi, in prima analisi, dal progetto della macchina in funzione delle condizioni di soleggiamento del sito e di quelle del carico. La stima dipende dal tipo di convertitore utilizzato (commutazione da rete, autocommutato parallelabile ecc.) e risulta ben diversa a seconda del servizio che la macchina si trova a svolgere (alimentazione di utenze isolate piuttosto che iniezione di energia in rete).

Dati indicativi in termini di perdita sull'energia teorica producibile, si possono riassumere in:

- impianti collegati in rete, dal 4 al 10%;
- impianti in isola, 8 ÷ 15%.

*Perdite sui servizi ausiliari (solo per grandi impianti centralizzati)*

Si riferiscono alla necessità di disporre di fonti di alimentazione elettrica intrinsecamente sicure per i servizi di sistema (controllo, acquisizione dati, circuiti di emergenza ecc.) e, quando queste sono presenti, anche alle perdite sulle apparecchiature speciali (ad esempio, il sistema di filtraggio delle componenti armoniche).

Pur riconoscendo, in questo caso, che dare un valore percentuale alla stima della perdita non è certamente un metodo rigoroso, la perdita sull'energia producibile è di circa l'1 ÷ 2% con un punto percentuale in più in caso sia presente il filtraggio delle armoniche a livello centralizzato.

*Perdite per basso soleggiamento e per ombreggiamento reciproco*

Le perdite per basso soleggiamento si hanno solo in impianti collegati alla rete quando il sistema di conversione ha un autoconsumo superiore all'energia che si potrebbe produrre (tipicamente all'alba e al tramonto). In genere, in questi casi il sistema fotovoltaico viene scollegato dalla rete riducendo la producibilità teorica. Le perdite per ombreggiamento reciproco sono funzione della geometria di disposizione del campo fotovoltaico sul terreno e degli ostacoli all'orizzonte che possono ridurre anche sensibilmente le ore di sole nell'arco delle giornate soprattutto invernali. Gli indici di perdita per basso soleggiamento ed ombreggiamento reciproco sono, in genere, variabili tra il 2 ed il 5%.

*Perdite per inquinamento sui moduli*

Sono strettamente legate al sito di installazione e quindi alle condizioni meteorologiche. In genere, siti a bassa piovosità hanno perdite maggiori. Il dato si può comunque stimare in circa l'1%.

A titolo di esempio, la tabella 4 mostra la suddivisione ed i valori delle perdite descritte precedentemente rilevate elaborando i dati di esercizio di un impianto di grande taglia collegato alla rete elettrica di media tensione. Quindi, dai valori indicativi di 1700, 1500 e 1300 kWh/kWp producibili, la reale produzione di energia

elettrica da un impianto fotovoltaico costruito in Italia, collegato alla rete elettrica, con piano dei moduli fisso rivolto verso Sud ed inclinazione 30°, si può stimare in:

Nord: 950 kWh/kWp;

Centro: 1100 kWh/kWp;

Sud: 1275 kWh/kWp;

Tabella 4 - Stima delle perdite nella conversione fotovoltaica per un impianto fotovoltaico di grande taglia collegato alla rete.

a	Perdite per riflessione	3,1 %
b	Perdite per bassa radiazione e ombreggiamento	3,3 %
c	Mismatching	5,7 %
d	Perdite per effetto della temperatura	7,6 %
e	Perdite nei quadri in continua	1,2 %
f	Perdite nei convertitori <i>cclca</i>	4 %
g	Perdite nei filtri e nei servizi ausiliari	2 %
<b><math>1 - [(1 - a - b) \times (1 - c - d) \times (1 - e) \times (1 - f)] \div g</math></b>		<b>25,0%</b>

## CAPITOLO 8

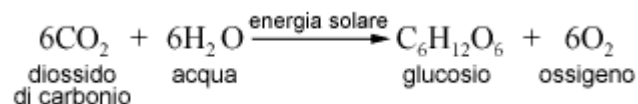
### LA FOTOSINTESI

A prosieguo di quanto detto fin'ora viene descritta la fotosintesi clorofilliana che stà alla base del principio di funzionamento dei pannelli in biosilicio, verranno descritti di seguito i processi elettrochimici che dimostrano i funzionamenti che stanno alla base della produzione di energia. I fenomeni elettrochimici che portano dai fotoni ricevuti alla stimolazione delle fibre vegetali alla generazione elettrochimica di energia (legge di Einstein sul principio dell'assorbimento della luce).

La funzione clorofilliana è il processo attuato dagli organismi autotrofi come le piante per produrre glucosio a partire da acqua e diossido di carbonio (anidride carbonica), utilizzando come fonte di energia la luce solare assorbita da un particolare pigmento fotosensibile, la clorofilla.

La fotosintesi si svolge all'interno dei cloroplasti (v. figura 56), nei quali si trovano due varietà del pigmento verde clorofilla, la clorofilla a e la clorofilla b, sensibili a due lunghezze d'onda leggermente diverse. Entrambi i tipi di clorofilla sono in grado di assorbire la luce blu e quella rossa, mentre non assorbono la luce verde e quella gialla, che vengono riflesse (è per questo che le cellule contenenti i cloroplasti appaiono di colore verde).

La reazione complessiva della fotosintesi è schematizzabile nella formazione di 1 molecola di glucosio (con legami ricchi di energia) e di 6 molecole di ossigeno a partire da 6 molecole di diossido di carbonio e 6 molecole di acqua:



Il meccanismo attraverso il quale si compie la fotosintesi può essere scisso in due fasi distinte (fase luminosa e fase oscura), ciascuna costituita da una complessa serie di reazioni catalizzate da enzimi. Queste fasi sono collegate tra loro e avvengono in due punti diversi del cloroplasto.

## **8.1 Reazioni della fase luminosa**

Nella fase luminosa la luce assorbita dalla clorofilla viene utilizzata come fonte di energia per rompere le molecole di acqua e per sintetizzare ATP (da ADP) e NADPH (da NADP<sup>+</sup>).

La clorofilla, alcuni pigmenti accessori e molecole trasportatrici di elettroni sono disposti sulle membrane dei tilacoidi a formare due raggruppamenti, il fotosistema I e il fotosistema II (v. figura 57). L'energia luminosa "catturata" dai pigmenti del fotosistema II viene trasferita a una particolare molecola di clorofilla, che costituisce il centro reattivo. La clorofilla-centro reattivo viene "eccitata" e perde un suo elettrone che entra nella catena dei trasportatori di elettroni. Il flusso dell'elettrone lungo la catena fornisce l'energia necessaria per la sintesi di ATP da ADP.

Anche il fotosistema I viene raggiunto dall'energia solare e la clorofilla-centro reattivo perde un elettrone; questo va alla catena dei trasportatori di elettroni del fotosistema I, il cui ultimo accettore è una molecola di NADP (nicotinammide-adenin-dinucleotide fosfato). Ciascuna molecola di NADP<sup>+</sup> si lega a due elettroni e a uno ione idrogeno (proveniente dalla dissociazione dell'acqua), formando NADPH, un trasportatore ricco di energia.

In seguito alla dissociazione dell'acqua, si libera ossigeno.

## **8.2 Reazioni della fase oscura**

Nella fase oscura, gli enzimi presenti nello stroma utilizzano l'energia chimica contenuta nell'ATP e nel NADPH per ridurre (o fissare) il diossido di carbonio a glucosio.

Le reazioni di questa fase, che possono avvenire anche in assenza di luce, costituiscono il ciclo di Calvin, dal nome dello scienziato statunitense M. Calvin (1911).

Durante il ciclo di Calvin, una molecola di ribulosio difosfato (RuBP), uno zucchero a 5 atomi di carbonio già presente nel cloroplasto grazie a precedenti reazioni, si lega con una molecola di diossido di carbonio, CO<sub>2</sub>, formando un composto a 6 atomi di carbonio molto instabile. Quest'ultimo reagisce con una molecola d'acqua, producendo due molecole di acido fosfoglicerico (PGA), un composto a 3 atomi di carbonio cui è legato un gruppo fosfato. Successivamente, il PGA viene trasformato in fosfogliceraldeide (PGAL) nel corso di una reazione che richiede NADPH e ATP provenienti dalla fase luminosa.

Iniziando il ciclo di Calvin con 6 molecole di RuBP, si ottengono 12 molecole di PGAL: di queste, 10 sono utilizzate per rigenerare il RuBP che verrà impiegato in un nuovo ciclo, mentre 2 si combinano a formare una molecola di glucosio.

Alla fine del ciclo i trasportatori ATP e NADPH si sono "esauriti", trasformati rispettivamente in ADP e NADP<sup>+</sup>, e tornano alle reazioni della fase luminosa per essere nuovamente "caricati".

Il glucosio può essere demolito nel corso della respirazione cellulare, oppure può essere convertito in lipidi o altri costituenti della cellula, o, ancora, immagazzinato sotto forma di amido o trasformato in cellulosa.

Nella figura 58 viene fornito uno schema riassuntivo delle reazioni della fase luminosa e della fase oscura della fotosintesi.

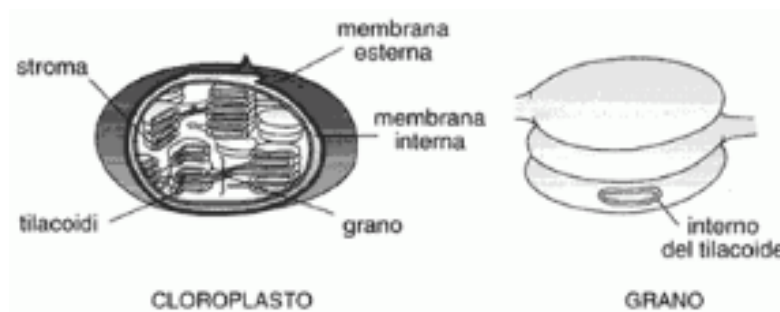


Figura 56

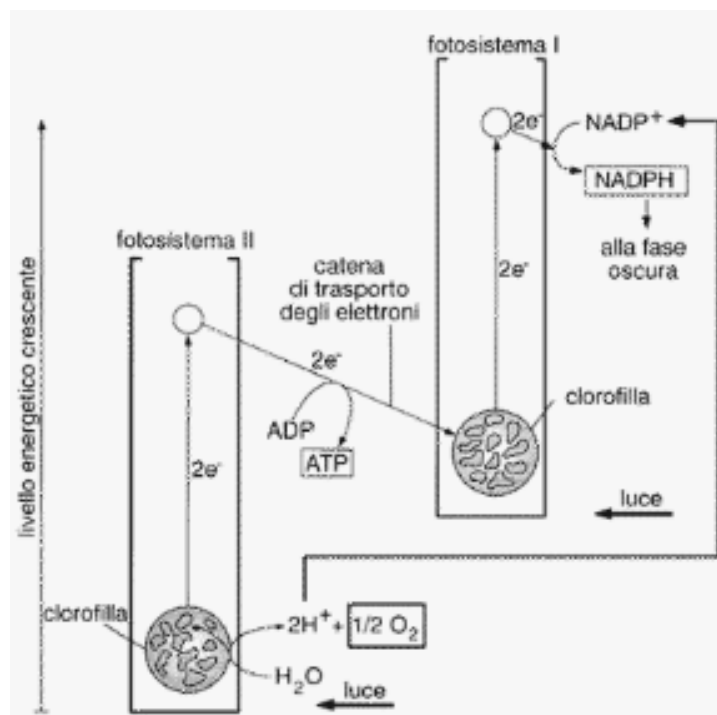


Figura 57 schema della fotosistemi I e II

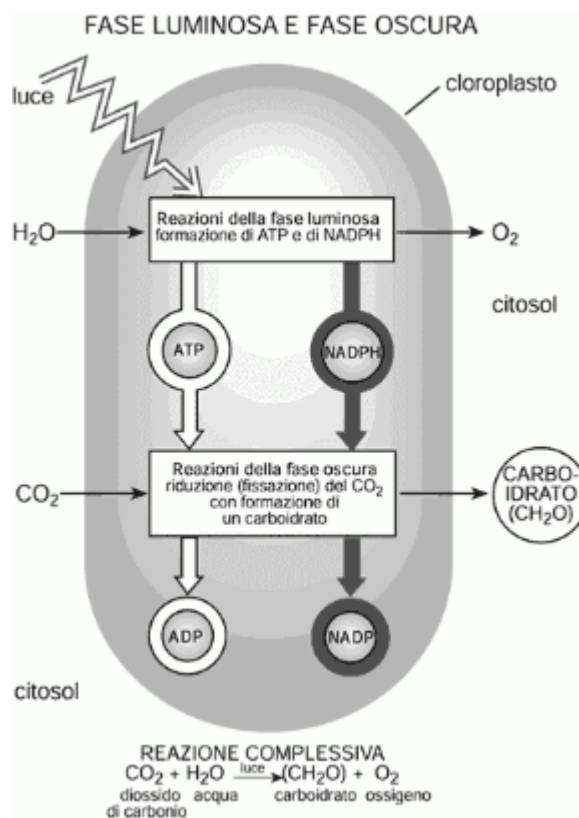


Figura 58 Schema riassuntivo delle reazioni della fase luminosa e della fase oscura della fotosintesi

Alcuni principi sull'assorbimento della luce da parte delle piante.

Per capire in quale modo la fotosintesi è determinata dalla luce, è necessario specificare che la luce ha una natura sia di onda che di particella; la luce rappresenta quella parte dell'energia radiante avente lunghezze d'onda visibili per l'occhio umano (approssimativamente da 390 a 760 nm) e comprende una regione molto ristretta dello spettro elettromagnetico. La natura di particella della luce viene di solito espressa con l'affermazione che essa arriva sotto forma di quanti o fotoni, pacchetti discreti di energia, ognuno avente una specifica lunghezza d'onda associata. L'energia che possiede ciascun fotone è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda, per cui le radiazioni nel violetto e nel blu contengono più energia di quelle a maggior lunghezza d'onda nell'arancio e nel rosso. Una mole ( $6,02 \times 10^{23}$ ) di fotoni viene indicata con il nome di Einstein.

Un principio fondamentale dell'assorbimento della luce, che viene spesso chiamato legge di Einstein, stabilisce che ogni pigmento (molecola colorata) può assorbire soltanto un fotone alla volta, e che questo fotone può provocare l'eccitazione di un elettrone. Gli elettroni specifici di valenza (di legame) che si vengono a trovare negli orbitali al livello energetico stabile più basso, sono quelli che di solito vengono eccitati, e ciascun elettrone può venire allontanato dal nucleo carico positivamente per una distanza corrispondente ad una energia esattamente eguale a quella del fotone assorbito.

La molecola del pigmento viene quindi a trovarsi in uno stato eccitato ed è questa energia (di eccitazione) che viene ad essere usata nella fotosintesi.

Le clorofille e gli altri pigmenti possono restare in uno stato eccitato soltanto per tempi brevi, anzi brevissimi, che sono equivalenti per lo più ad un milionesimo di secondo ( $10^{-9}$ ), o anche a molto meno.

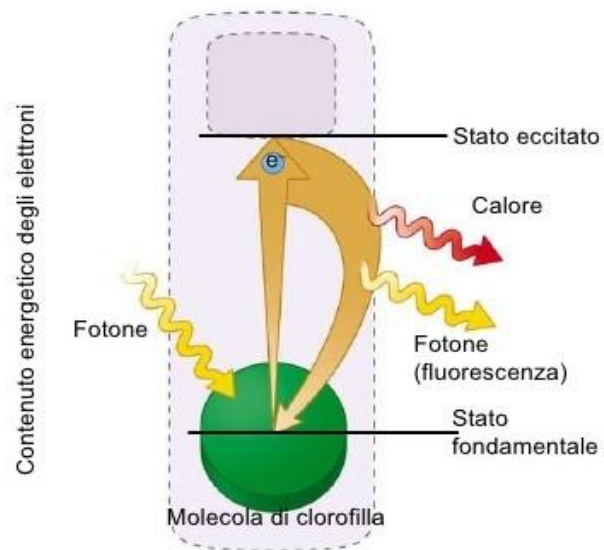


Figura 59

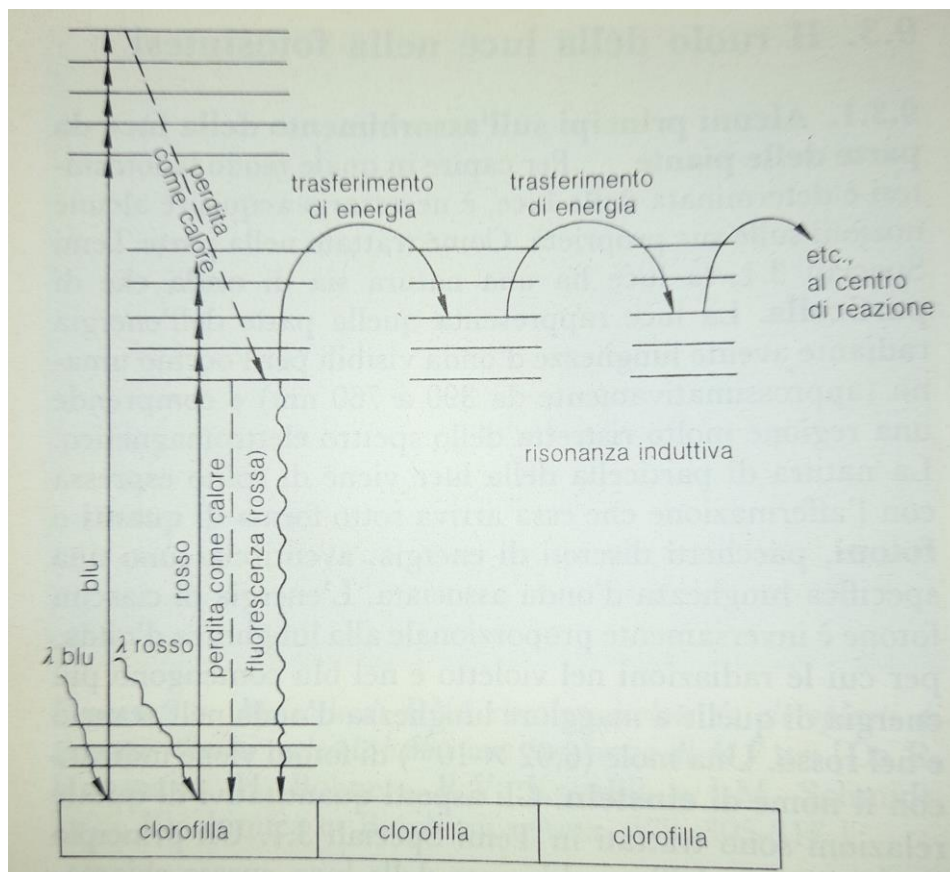


Figura 60 – modello semplificato illustrante in quale modo l'energia della luce che colpisce una molecola di clorofilla viene da questa ulteriormente trasmessa

Come si vede nella figura 60, l'energia di eccitazione può venir perduta totalmente per liberazione di calore quando l'elettrone ritorna nello stato iniziale; facendo un esempio ciò stà avvenendo in questo momento agli elettroni delle molecole dell'inchiostro con cui sono state scritte le parole che state leggendo.

Una seconda via, attraverso la quale alcuni pigmenti, compresa la clorofilla, possono perdere l'energia di eccitazione, è data dalla combinazione del calore e della produzione di fluorescenza (che porta sviluppo di luce in concomitanza con la rapida caduta di energia dell'elettrone). La fluorescenza della clorofilla produce solo luce rossa e questo colore rosso forte è facilmente visibile quando una soluzione concentrata di clorofilla a o b o una miscela di pigmenti di cloroplasti viene illuminata, specialmente con radiazioni ultraviolette o blu. Nella foglia la fluorescenza è fortemente ridotta, in quanto l'energia di eccitazione può venir usata nella fotosintesi. Nella figura 60 spiega perché la luce blu è sempre meno sufficiente della luce rossa per la fotosintesi: dopo l'eccitazione con un fotone blu, l'elettrone decade sempre in modo che è estremamente rapido, liberando energia sotto forma di calore, ad un livello energetico più basso, un livello questo che la luce rossa produce senza perdita di calore quando viene assorbita. Da questo livello energetico più basso può avere luogo una ulteriore perdita di calore, un'emissione di fluorescenza o la fotosintesi.

La fotosintesi richiede che l'energia degli elettroni eccitati dei vari pigmenti venga trasferita ad un pigmento di raccolta di energia, o diciamo centro di reazione.

In base ad un progetto condotto da ricercatori della Ruhr-Universität di Bochum (RUB) in Germania si cerca di integrare le proteine responsabili della **fotosintesi** dei vegetali con la tecnologia dei pannelli fotovoltaici per la **produzione di energia elettrica invece di biomassa**.



Figura 61

Seguendo il principio della **fotosintesi per la produzione di energia**, un gruppo di ricercatori dell'Università della Ruhr di Bochum (RUB) in Germania ha sviluppato una **cella solare su una base biologica** per integrarla in un impianto **fotovoltaico**.

Il team, guidato dal Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann del Dipartimento di Chimica Analitica e Centro per la Ricerca elettrochimica (CES) e dal Prof. Dr. Matthias Rogner del Dipartimento di Biochimica, è riuscito ad isolare queste proteine fotosintetiche da **cianobatteri termofili** (batteri fotosintetici, un tempo chiamate alghe azzurre) che vivono nelle aree calde del Giappone.

I ricercatori hanno poi sviluppato un **idrogel redox**, ovvero dei materiali elettroconduttori complessi, incorporando i fotosistemi e collegandoli agli elettrodi presenti nelle celle dell'impianto fotovoltaico. In questa maniera, hanno creato delle celle solari organiche, capaci di produrre **energia elettrica** anziché biomassa.

In questa fase del progetto, le celle solari bio vantano una efficienza di pochi nanowatt per centimetro quadrato, ma il professor Rögner afferma che *“Il sistema può servire come modello per lo sviluppo di dispositivi solari semi-artificiali e naturali in cui è usata la fotosintesi per la produzione di luce-driven di vettori energetici secondari come l'idrogeno”*.

### 8.3 Il tipo di forma della cella migliora la densità di potenza del bio-fotovoltaico

Negli ultimi 10 anni la componente “biologica” nella ricerca solare si è ritagliata uno spazio sempre maggiore, con l’obiettivo di fornire una soluzione energetica che possa essere ecologica e contemporaneamente economica. Nel tempo si è passati dalle **celle organiche con pigmenti vegetali** a dispositivi che sono in grado di replicare la fotosintesi. A questo filone scientifico appartiene il **bio-fotovoltaico**, tecnologia che sfrutta l’energia solare utilizzando microorganismi ingegnerizzati in laboratorio.

L’ultimo progresso in tal senso arriva dall’Università di Cambridge: qui un gruppo di chimici e fisici ha messo a punto delle “celle solari” a base di alghe che sono cinque volte più efficienti di qualsiasi dispositivo, per così dire, “vegetale” realizzato sino ad oggi.

La versione del team di Cambridge impiega delle alghe geneticamente modificate al fine di dissipare meno elettroni durante il processo fotosintetico. In realtà, anche se viene soprannominato bio-fotovoltaico, i dispositivi in questione funzionano come delle **celle a combustibile**. A differenza delle versioni precedenti di celle solari a base di alghe, la ricarica (ossia la raccolta della luce e la generazione di elettroni) e l’erogazione dell’energia (trasferimento al circuito elettrico) non sono collocate all’interno dello stesso comparto, ma in due camere differenti. “La carica e l’erogazione di potenza hanno spesso requisiti contrastanti”, spiega **Kadi Liis Saar**, del Dipartimento di Chimica dell’Università di Cambridge, in una nota stampa. La prima, infatti, “deve essere esposta alla luce solare per consentire una carica efficiente”, mentre la seconda “non richiede esposizione alla luce, ma dovrebbe essere efficace nel convertire gli elettroni in corrente con perdite minime.”

Il nuovo design centra esattamente l’obiettivo, migliorando le prestazioni e consentendo lo stoccaggio dell’energia. In questo modo l’elettricità creata durante il giorno può essere accumulata e utilizzata di notte o nei giorni nuvolosi.

I test effettuati dal gruppo dimostrano che il prototipo di cella bio-fotovoltaica realizzato possiede una **densità di potenza di 0,5 W / m<sup>2</sup>**, il valore più alto mai

raggiunto in questo specifico campo, sebbene sia solo un decimo rispetto a quello delle fuel cell solari convenzionali. Probabilmente la tecnologia non riuscirà mai a fornire una soluzione efficiente per i sistemi di rete, ma i ricercatori sono convinti che possa offrire dei vantaggi interessanti alle aree rurali che sono prive di rete elettrica. “Si tratta di un grande passo avanti nella ricerca di carburanti alternativi e più ecologici”; sono convinto che questi sviluppi renderanno i sistemi basati sulle alghe più vicini all’attuazione pratica.

#### **8.4 Efficienza maggiore con la cooperazione di piante e batteri**

Grazie all’assemblaggio di complessi proteici di specie diverse, un team di ricercatori è riuscito ad aumentare la capacità di assorbimento luminoso del bio-fotovoltaico, Ora le celle solari bio sfruttano anche la luce verde.

Mescolare i *‘trucchi evolutivi’* di Madre Natura per realizzare una nuova generazione di **celle solari bio**. Questo quanto realizzato da un gruppo di scienziati tra Germania e Israele, per dare una spinta allo sviluppo del **fotovoltaico organico**. Lo studio, condotto congiuntamente dalla Ruhr-Universität Bochum (RUB) e dall’Israel Institute of Technology di Haifa, ha come punto focale i **complessi proteici responsabili della fotosintesi**.

Da tempo ormai, la scienza sta tentando di replicare il processo chimico grazie al quale piante verdi e altri organismi producono **energia e sostanze utili a partire da CO<sub>2</sub>, acqua e luce**. Una delle applicazioni legate a questo filone di ricerca, è rappresentato dalle celle solari bio. Si tratta di **unità capaci di convertire la luce solare in energia elettrica, sfruttando componenti biologici** provenienti dagli stessi organismi fotosintetici.

Nel dettaglio, in questo tipo di studi è impiegato il **fotosistema II (PSII)**, complesso proteico presente in piante, alghe e batteri; grazie alla luce, questo elemento **attiva la fotolisi dell’acqua producendo ossigeno, protoni (H<sup>+</sup>) ed elettroni (e<sup>-</sup>)**. *“Tuttavia, per quanto unico sia il PSII, la sua efficienza è limitata, poiché può utilizzare solo*

*una percentuale della luce solare”, spiega il professor Marc Nowaczyk del RUB. Il problema principale è che questi complessi **non sono in grado convertire la luce verde in energia** (motivo per cui questa viene riflessa dando alle piante il loro colore).*

**Non per tutti gli organismi fotosintetici però esiste questo gap.** *“I cianobatteri hanno risolto il problema formando speciali proteine di raccolta della luce, ad esempio i **ficobilisomi**, che sfruttano anche questa luce. Questa cooperazione funziona in natura, ma non ancora nella provetta”, spiega Nowaczyk.*

Questo perlomeno fino a ieri, il team del RUB e quello israeliano hanno colmato con successo questo divario **creando e stabilizzando un super complesso multi-proteico di PSII e ficobilisomi**. Il passo successivo è stato inserirlo in nuove strutture di bioelettrodi. Si è superata questa sfida utilizzando elettrodi personalizzati, tridimensionali e trasparenti in combinazione con idrogel attivi redox.

Questo design ha permesso ai ricercatori di **utilizzare anche i fotoni della lunghezza d’onda compresa tra 500 e 600 nm** (luce verde). L’assemblaggio dei super complessi proteici è considerato uno stadio intermedio promettente nello sviluppo di celle solari bio. I vantaggi di diverse specie possono, infatti, essere combinati funzionalmente in sistemi semi-artificiali. In futuro, i ricercatori si concentreranno principalmente sull’ottimizzazione della produzione e della durata dei componenti biologici. La ricerca appare sul **Journal of Materials Chemistry A** (*testo in inglese*) dell’11 maggio 2020.

---

Le celle solari a base di semiconduttori fotosensibilizzati (Dye Sensitized Solar Cells, DSC, o celle di Grätzel), rappresentano una valida alternativa alle celle fotovoltaiche al silicio per la conversione diretta dell'energia solare in corrente elettrica: i dispositivi DSC sono caratterizzati dall'utilizzo di materiali e procedimenti a basso costo e ridotto impatto ambientale, che rendono tale tecnologia altamente promettente anche per finalità commerciali ed industriali. Tali dispositivi sfruttano un principio simile a quello utilizzato dalle piante nella fotosintesi: un colorante

sensibilizzante (la clorofilla nelle piante) è utilizzato per assorbire luce solare, che promuove il trasferimento di un elettrone ad un semiconduttore inorganico, tipicamente  $\text{TiO}_2$ , generando corrente elettrica. L'attività di ricerca svolta in questo ambito presso l'Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR di Perugia ha riguardato la modellizzazione e la simulazione computazionale di tali dispositivi: da un lato sono stati investigati vari coloranti organici, quali i fotosensibilizzatori, mettendo a punto una strategia computazionale di ausilio nella progettazione molecolare che ha permesso di effettuare uno *screening* predittivo delle proprietà elettroniche ed ottiche di vari coloranti; dall'altro sono state definite le relazioni tra proprietà strutturali, elettroniche ed ottiche dei componenti della cella stessa, con i parametri elettrici che definiscono l'efficienza fotovoltaica. Entrambi i lavori, condotti in collaborazione con l'ideatore e leader mondiale del settore Prof. M. Grätzel, rappresentano un esempio di come modelli teorici siano in grado di guidare la sintesi di nuovi e più efficienti dispositivi, contribuendo all'aumento del livello di conoscenza dei processi fondamentali, con conseguente impatto sull'efficienza e l'affidabilità a lungo termine. L'interesse industriale nelle DSC riguarda, tra l'altro, il loro utilizzo come elementi architettonici, quali facciate di edifici autonomi energeticamente, essendo esse fabbricate su supporto di vetro, quindi trasparenti, nonché realizzabili in diversi colori modificando le proprietà ottiche del colorante.

## 8.5 REALIZZAZIONE DI UNA CELLA SOLARE ORGANICA

Le celle solari organiche rappresentano il tentativo di emulare la fotosintesi clorofilliana dei vegetali, volta alla generazione di energia chimica (in forma di glucosio e ossigeno), a partire dall'assorbimento della luce solare. Un possibile processo di realizzazione di una singola cella solare organica comprende alcune semplici fasi (figura 62):

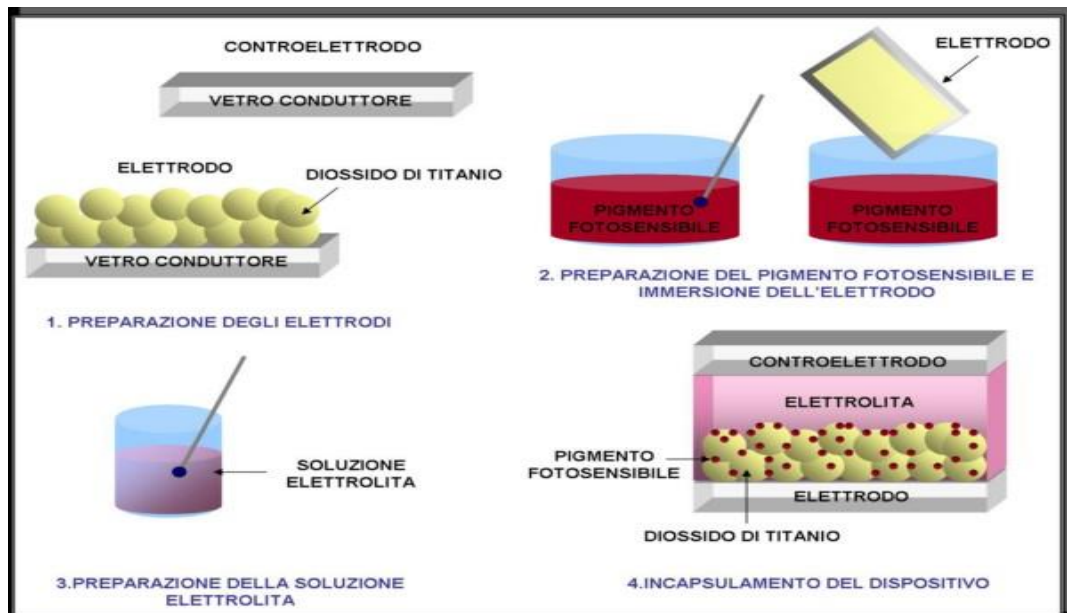


Figura 62

- realizzazione dei due contatti elettrici;
- scelta e applicazione del materiale fotosensibile alla luce;
- preparazione di una soluzione elettrolita;
- incapsulamento del dispositivo;

I due contatti elettrici, realizzati durante la prima fase del processo, sono costituiti da vetri conduttori trasparenti; su uno dei vetri (l'elettrodo) viene depositato uniformemente un film di ossido metallico ad elevata conducibilità (ad esempio diossido di titanio).

Durante la seconda fase del processo viene scelto il materiale organico fotosensibile, rappresentante il componente fondamentale del dispositivo fotovoltaico, in quanto

responsabile della conversione della radiazione solare in energia elettrica. Tra i pigmenti organici testati dai centri di ricerca che si occupano di fotovoltaico organico risulta particolarmente interessante quello ricavato dai frutti di bosco, in quanto esso possiede un elevato coefficiente di assorbimento della radiazione solare ed è in grado di effettuare un'ottima conversione della luce in elettricità.

Questa seconda fase termina con l'immersione di uno degli elettrodi all'interno del pigmento in fase liquida, cercando di massimizzare la superficie di interazione tra i due materiali (ad esempio microfiltrando il pigmento organico perché possa meglio essere assorbito dalle nanoparticelle del diossido di titanio).

La terza fase del processo consiste nella preparazione di una soluzione elettrolita di sali da frapporre tra gli elettrodi della cella solare, in modo da evitare che essi si trovino in cortocircuito fra loro. Inoltre, dato che il pigmento fotosensibile durante la conversione della luce in elettricità perde elettroni, l'introduzione della soluzione ha lo scopo di fornire al pigmento nuove cariche negative da impiegare nel processo.

Infine, durante l'ultima fase, si procede alla sigillatura dei due elettrodi, avendo cura di immettere tra essi la soluzione elettrolita precedentemente preparata.

Una volta sigillata, la cella solare è pronta per essere collegata ad un carico esterno, cui fornisce energia elettrica mediante un semplice principio di funzionamento (figura 63): i fotoni della radiazione solare, incidendo sul dispositivo, permettono agli elettroni del pigmento di effettuare il passaggio da uno stato energetico inferiore a uno stato energetico superiore; tali elettroni, poi, sono prelevati dal diossido di titanio e portati al carico esterno tramite l'elettrodo del dispositivo. Dopo aver fornito energia al carico gli elettroni, tramite il controlettrodo, sono raccolti dall'elettrolita e nuovamente forniti al pigmento fotosensibile.

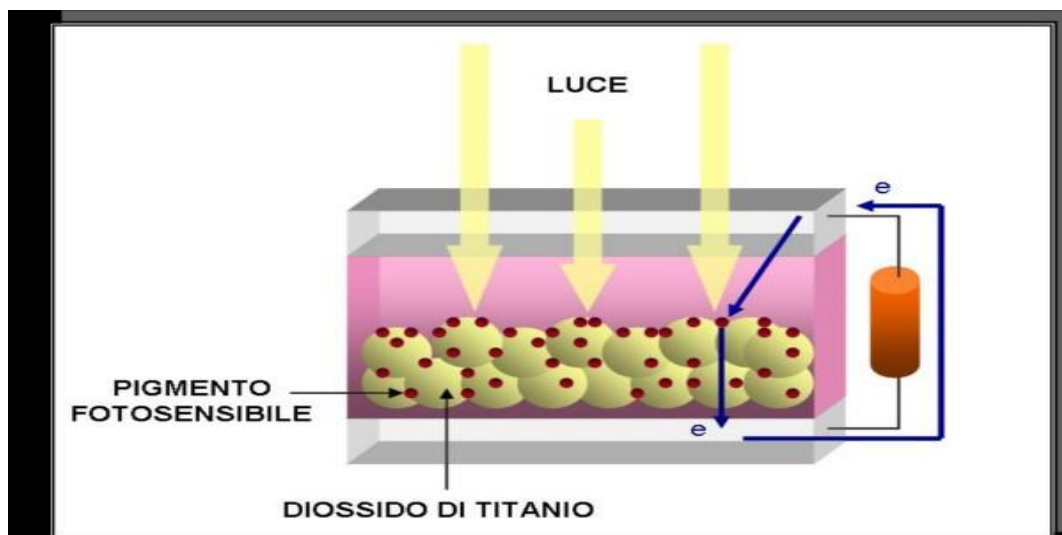


Figura 63

## 8.6 APPLICAZIONI E SVILUPPI FUTURI

Il primo vantaggio delle celle solari organiche è legato alle tecniche utilizzate per la deposizione dei materiali impiegati. Questi ultimi, infatti, possono essere applicati con metodologie tecnologiche tipiche della serigrafia e possono essere, quindi, depositati su superfici molto ampie con costi veramente contenuti. Inoltre, potendo essere trattati come inchiostri colorati, tali materiali consentono ai produttori di coinvolgere attivamente l'industria della stampa e del vetro per realizzare celle solari artistiche e rispondenti alle più svariate esigenze estetiche del mercato.

Sempre con riferimento ai materiali utilizzati, è importante constatare che essi sono adatti ad essere applicati anche su substrati flessibili e molto leggeri, rendendo facilmente prevedibile un possibile abbattimento dei costi legati al trasporto dei pannelli solari dal costruttore al cliente.

Nonostante siano fonte di guadagno per diversi settori industriali, però, le celle solari organiche presentano alcune problematiche ancora non completamente risolte e rappresentano, quindi, una sfida tecnologica ancora aperta per i numerosi centri di ricerca che se ne occupano.

Il primo problema da risolvere riguarda il valore dell'efficienza di conversione; tale valore, infatti, dato dal rapporto tra la potenza elettrica prodotta e la potenza della radiazione luminosa incidente, risulta prossimo all'11% se misurato in laboratorio, mentre cala drasticamente se rilevato all'aperto.

Una seconda considerazione riguarda la potenza fornita da questo tipo di celle solari in funzione del tempo di vita e della temperatura di esposizione del dispositivo (figura 64).

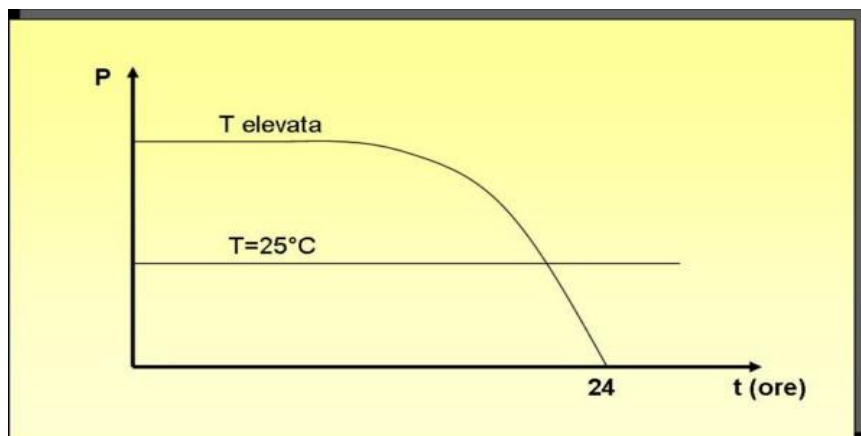


Figura 64

Dal grafico di figura 64 infatti, è possibile rilevare che a una temperatura di 25°C la potenza fornita dalla cella solare organica rimane costante con il trascorrere delle ore, mentre, a temperature più elevate, già dopo sole 24 ore, le prestazioni della cella solare sono drasticamente ridotte al minimo.

Anche l'incapsulamento della cella solare può comportare alcuni problemi relativi, soprattutto, all'ermeticità del dispositivo. L'evaporazione dell'elettrolita o l'ingresso di aria, infatti, potrebbero compromettere irrimediabilmente le prestazioni della cella solare, tanto da rendere necessario lo sviluppo di diverse tecniche di incapsulamento alla ricerca dell'alternativa migliore.

Inizialmente, infatti, nelle prime celle solari organiche gli elettrodi venivano posti uno di fronte all'altro frapponendo tra loro uno spaziatore e, successivamente, venivano sigillati tra loro sui quattro lati, avendo cura di lasciare aperti i fori per l'immissione dell'elettrolita. Una volta introdotto l'elettrolita, i fori venivano chiusi con pasta termosaldante. Questa tecnica di incapsulamento, però, non forniva garanzie di completa ermeticità, in quanto l'elettrolita poteva facilmente dissolvere la pasta utilizzata per chiudere i fori, consentendo all'aria di entrare nel dispositivo. Per risolvere tale problema si è cominciato a realizzare celle solari organiche monolitiche, cioè completamente sigillate e prive di foro per l'ingresso dell'elettrolita. Solo dopo aver incapsulato il dispositivo, si procedeva a forare superiormente il contro elettrodo e ad immettere l'elettrolita in assenza di aria. Il foro

veniva poi sigillato con un patch in vetro e non introduceva più alcuna problematica relativa all'interazione della parte attiva del dispositivo con agenti esterni.

In ultima analisi, quindi, al fine di consentire la diffusione capillare delle celle solari organiche sarà necessario, in futuro, sia mettere in atto nuove strategie costruttive per migliorare l'efficienza di conversione del dispositivo sia, soprattutto, giungere alla realizzazione di un sistema automatico di produzione, indispensabile a rendere concretamente possibile la sostituzione del costoso fotovoltaico tradizionale con l'innovativa tecnologia fotovoltaica organica.

Presso il **MIT** (Massachusetts Institute of Technology), al **Center for Biomedical Engineering** di Boston è stato condotto uno studio teso ad effettuare ricerche nel campo delle celle che sfruttano i principi della fotosintesi.

La sperimentazione ha come oggetto le **celle biofotovoltaiche** ed è iniziata ad opera di **Shuguang Zhang**, scienziato e direttore associato del centro di ricerca. Inizialmente **non si sono avuti risultati rilevanti** perché la capacità di conversione di queste nuovissime celle era molto bassa, o comunque insostenibile rispetto ai comuni pannelli in silicio. La ricerca è stata poi ripresa dal fisico e ricercatore **Andreas Mershin**. Nel dettaglio, il dott. **Mershin** si occupa di tutto quello che concerne le **tecniche fotovoltaiche applicate alla bioelettronica e ai sistemi di rilevamento chimico di vari tecnologie** che utilizzano le proteine vegetali integrati ai semiconduttori elettrici. **Mershin**, seguendo le orme del suo predecessore, si è quindi applicato su **biofotovoltaico**.

Questa nuova disciplina **integra i processi della fotosintesi clorofilliana per la conversione dell'energia luminosa in energia elettrica per mezzo di un insieme di sostanze organiche**.

(Tipi di cellule biofotovoltaiche)

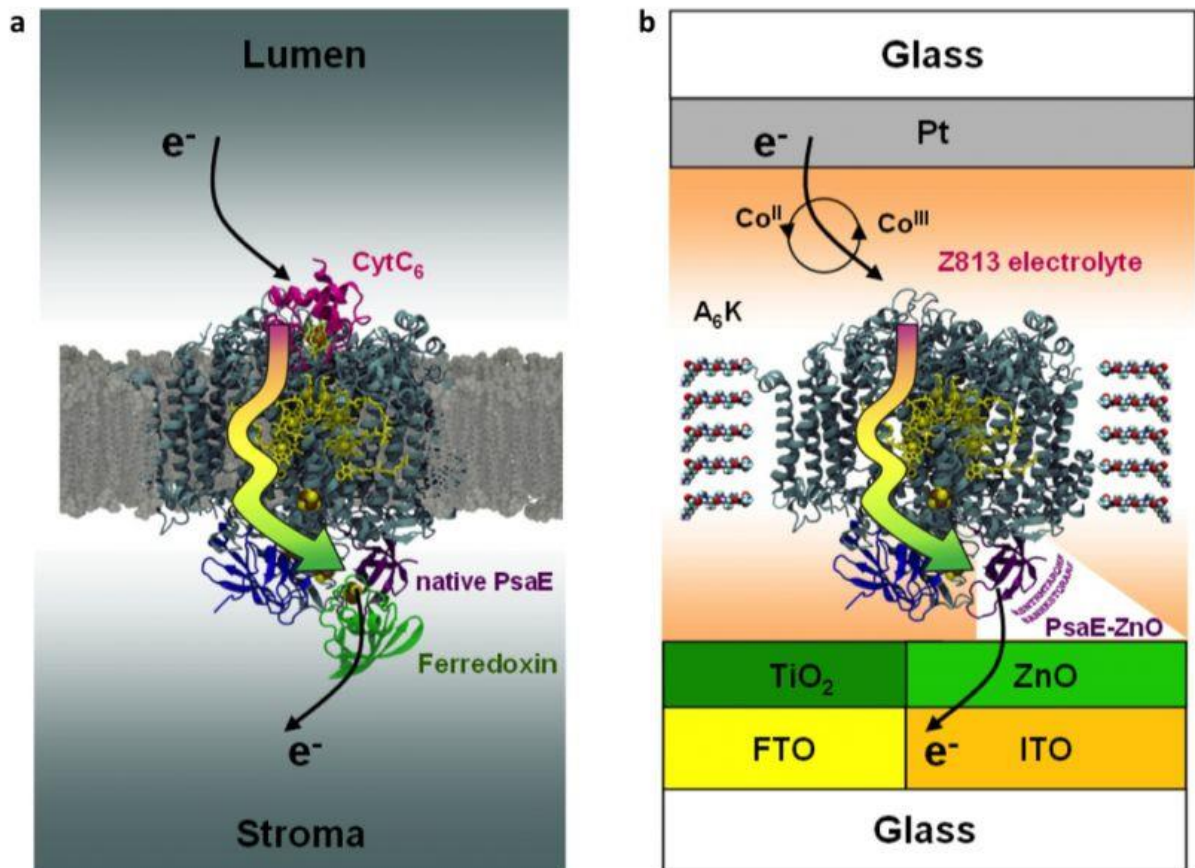


Figura 65

Nello specifico, il ricercatore si è basato sul **comportamento del Fotosistema-I (PS-I)**, un complesso di molecole che è responsabile della **seconda fase della fotosintesi**, ovvero la fase di fissazione del carbonio, o fase oscura cioè indipendente dalla luce. Per essere specifici, la **fotosintesi** è quel processo chimico che coinvolge piante verdi e altri organismi come alghe e batteri i quali producono carboidrati o sostanze chimiche in generale a partire dall'anidride carbonica dispersa nell'atmosfera e nell'acqua in presenza di luce solare.

Questo processo, consiste, quindi, in una **serie di reazioni chimiche anaboliche, ovvero di sintesi del carbonato**.

La fotosintesi si sviluppa principalmente in **due fasi**, una prima **luminosa** e una di **fissazione del carbonio** ed è proprio su questa che la ricerca del MIT si è concentrata perché nella seconda avviene il **massimo assorbimento della luce**.

(Struttura del fotosistema)

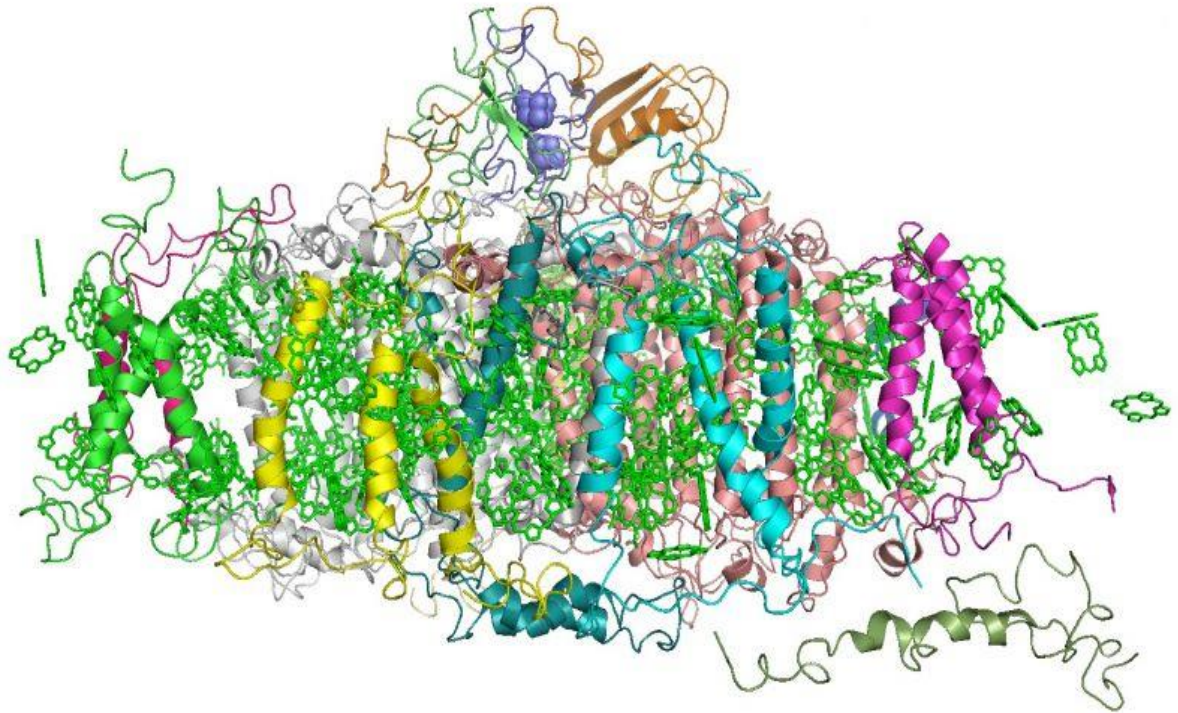


Figura 66

Durante la ricerca il **PS-I** è stato estratto da alcuni vegetali, in particolare alghe blu e verdi, ed è stato **deposto sul vetro della cella in modo da creare uno strato chimicamente stabile che avrebbe potuto produrre corrente elettrica quando esposto alla luce**, esattamente come in una cella fotovoltaica. Lo **strato di PS-I** è composto precisamente da **96 molecole di clorofilla con i donatori di elettroni e accettori tali da realizzare un passaggio coerente di energia.**

Per permettere la **trasmissione** dell'energia accumulata in superficie, sotto lo strato di vetro sono stati installati dei **nano-tubi** (tubicini di diametro incredibilmente ridotto) di **ossido di zolfo**. Questo crea un **substrato** completamente estraneo al complesso ma necessario al funzionamento del pannello, come accade per le molecole di **biossido di carbonio** distribuite sempre al di sotto del vetro.

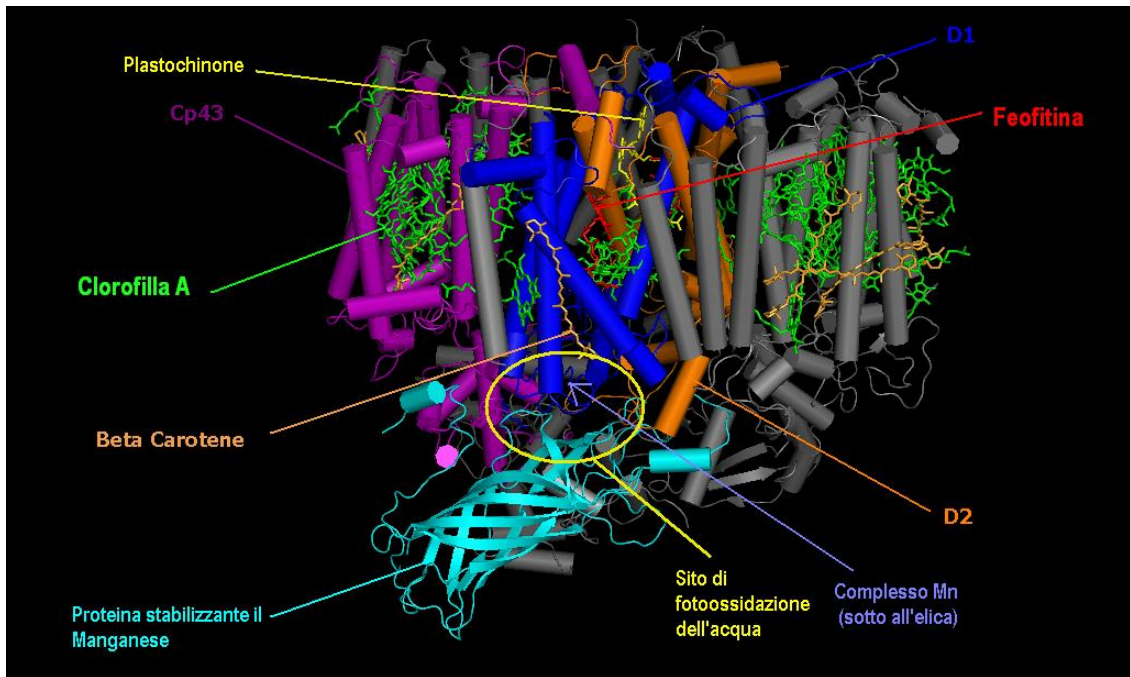


Figura 67 – Complesso evolvente ossigeno fotosistema PSII

Quando i raggi solari colpiscono la cella, il **processo di conversione** avviene sia **grazie alle molecole di biossido** sia al **concatenamento del PS-I con lo zolfo**. L'insieme di queste molecole **assorbe le radiazioni e le trasmette attraverso i nano-tubi**, che di conseguenza trasmettono il segnale alle strutture sottostanti. **Ricerche simili** erano state condotte anche sulle **celle fotovoltaiche organiche**.

(Fotovoltaico organico)

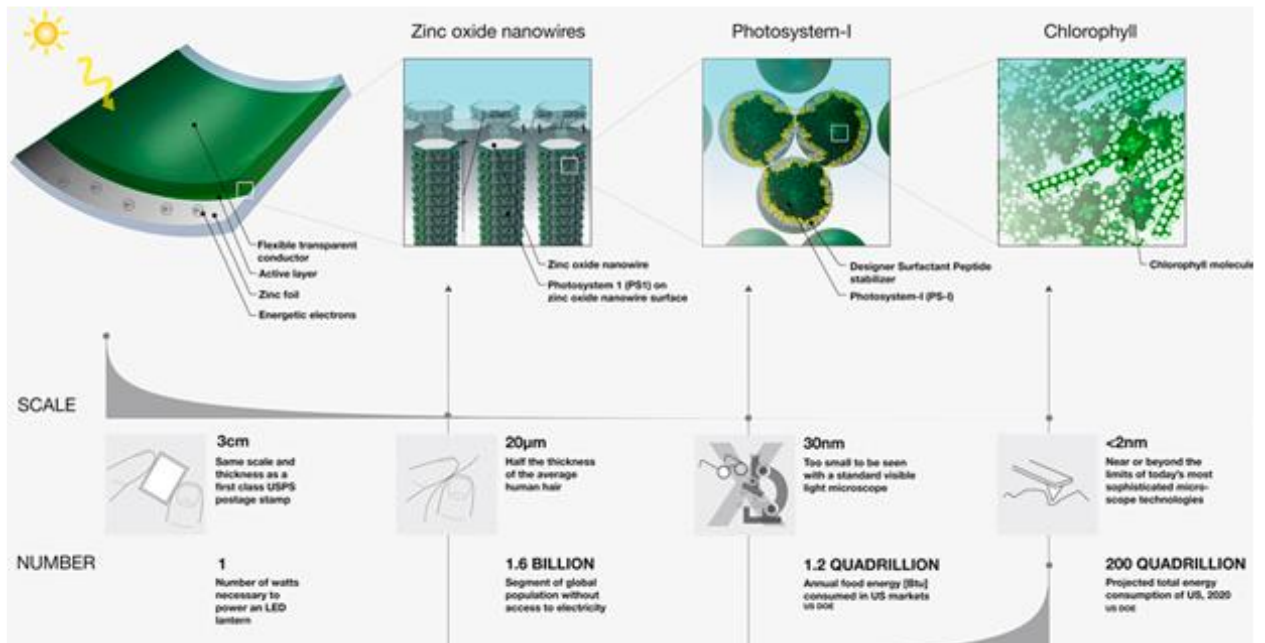


Figura 68

I **problemi** che sono sorti durante la sperimentazione dei pannelli biofotovoltaici sono, però, due. Il **primo** consiste nell'**essiccamento** e **una denaturazione dell'estratto di PS-I** a causa proprio delle molecole estranee che vengono aggiunte e questo comporta una rapida perdita della funzione, il **secondo** problema, invece, mette in evidenza una **scarsa potenza elettrica del biofotovoltaico** e, di conseguenza, uno scarso interesse per la sua produzione.

Le ricerche effettuate da Andreas **Mershin** e dal suo team hanno **innalzato questa soglia** fino a portare il nuovo sistema ad essere oltre 10 mila volte più efficiente del precedente e una delle **motivazioni** che il ricercatore ha addotto per valorizzare la sua ricerca è stata quella della **necessità di osservare la natura**, i pini in particolare, decidendo, quindi, di "**Creare una foresta su un microscopico chip**".

Inoltre il campo delle celle solari organiche comprende tutti quei dispositivi la cui parte fotoattiva è basata sui composti organici del carbonio. La struttura base di una

cella organica è semplice: essa è detta "a sandwich" ed è composta da un substrato, generalmente vetro ma anche plastica flessibile, e da una o più sottilissime pellicole, che contengono i materiali fotoattivi, frapposte tra due elettrodi conduttivi (vedere Figure 69/a e 69/b).

Le celle organiche più efficienti, ispirandosi al processo di fotosintesi clorofilliana, utilizzano una miscela di materiali in cui un pigmento assorbe la radiazione solare e gli altri componenti estraggono la carica per produrre elettricità. La gamma di pigmenti che possono essere impiegati include quelli a base vegetale, come le antocianine derivate dai frutti di bosco, i polimeri e le molecole sintetizzate in modo da massimizzare l'assorbimento dello spettro solare.

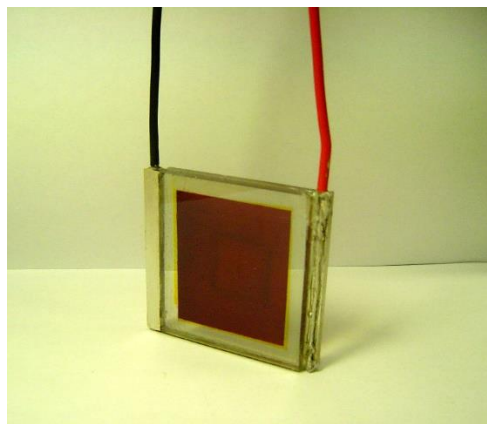


Figura 69/a

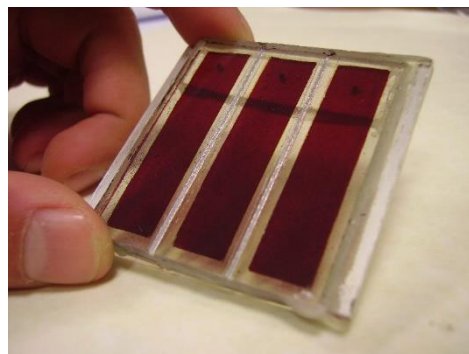


Figura 69/b

La gamma di celle solari organiche è ampia e si trova in diversi stadi di ricerca e di maturazione tecnologica e comprende, in sintesi, le celle “dye sensitized” (la cui parte fotoelettricamente attiva è costituita da un pigmento, da ossido di titanio e da un elettrolita), organiche (la cui parte attiva è totalmente organica o polimerica), ibride organico/inorganico e ibride biologico. In queste ultime, allo scopo di permettere l'utilizzazione di materiali biologici in dispositivi optoelettronici pratici, la ricerca punta a stabilizzare tali materiali, attraverso per esempio particolari surfactanti, e anche ad aumentare l'efficienza d'assorbimento della cella stessa (oggi le efficienze si avvicinano all'1%).

Questo tipo di cella è particolarmente interessante per la bio-compatibilità del materiale fotoattivo (la gamma utilizzabile va dalle antocianine fino a veri e propri complessi proteici fotosintetici estratti, per esempio, dalle foglie di spinaci) e per applicazioni dove questo aspetto è vantaggioso e desiderabile. Infatti un'altra componente importante che viene utilizzata frequentemente nella cella solare, per estrarre la carica generata nel pigmento dopo l'assorbimento della luce, è una pasta di ossido di titanio: un ingrediente comune e certamente eco-compatibile che si trova in innumerevoli prodotti, come dentifrici, vernici idrosolubili per interni e creme solari. L'ambizione della ricerca in questo tipo di cella è difatti proprio quella di sviluppare una cella solare all'insegna della bio-ecocompatibilità.

Le celle dye sensitized attualmente più vicine ad una maturazione tecnologica, e quindi ad uno sfruttamento commerciale per applicazione su larghe aree, sono quelle in cui il pigmento è stato sintetizzato attraverso i processi della chimica organica, anche dopo complessi studi di simulazione teorica, con lo scopo di aumentarne il più possibile la fotostabilità e l'assorbimento totale dello spettro solare. Efficienze massime del 10%-12% e tempi di vita di vari anni, valori comunque in costante aumento, sono stati misurati in laboratorio per questo tipo di cella.

Le celle fotovoltaiche invece completamente polimeriche sono recentemente arrivate al 4%-5% di efficienza massima. Per aumentarne ancora l'efficienza e specialmente il tempo di vita, rendendole quindi appetibili per applicazioni in cui la durata è importante, sono in atto grossi sforzi di ricerca e sviluppo, comprese nuove tecniche raffinate di incapsulamento del dispositivo e strategie quali l'introduzione di nanocristalli inorganici nella matrice polimerica. Questo tipo di cella è molto interessante

in quanto le tecniche di fabbricazione sono le più semplici da attuare e quindi con costi di produzione ancor più ridotti.

Infatti, il grosso vantaggio dei materiali fotovoltaici organici o ibridi in generale risiede nel fatto che questi possono essere depositati, su larghe aree e a costi molto ridotti, in soluzione liquida come veri e propri inchiostri o paste. È possibile quindi usare metodi tipici dell'industria della stampa e applicarli nel campo del solare organico, eliminando così gli alti costi di materiale e di processo tipici dell'industria a semiconduttore in cui la purezza e le alte temperature richieste per la liquefazione, cristallizzazione e drogaggio del silicio provocano dispendio energetico ed economico e causano inoltre scarichi nocivi per l'ambiente.

I materiali organici o ibridi, invece, una volta depositati assumono la forma di vere e proprie pellicole, che sono da qualche decina di volte fino ad oltre mille volte più sottili dei wafer in silicio. I materiali sono anche compatibili con film o rotoli di plastica e depositabili su substrati trasparenti flessibili con sensibili vantaggi nei costi, trasporto, risparmio di materiale e facilità l'installazione.

Il programma tecnico d'innovazione nella costruzione del pannello è quello quindi di utilizzare, alcune tecniche a scansione a basso costo, quale per esempio l'ink jet printing (i.e. stampa a getto di inchiostro) e lo screen printing (tecnica simile alla serigrafia).

Nella costruzione delle celle verranno anche utilizzati nuovi contatti multistrato per aumentare la tensione e l'efficienza della cella.

I nuovi materiali e le nuove tecniche di fabbricazione previste presentano vantaggi notevoli. Innanzitutto sono processi additivi: cioè, solo il materiale che serve viene depositato, con risparmi in materiale di oltre il 90% rispetto ai metodi ordinari, riducendo così ulteriormente l'impatto ambientale. Inoltre, questi inchiostri sono sia utilizzabili su substrati di vetro rigidi, sia compatibili con metodi di produzione a nastro o a rullo, con ulteriore abbassamento di costi. Infine, i processi di fabbricazione da impiegare sono facilmente estensibili alla produzione di pannelli su larghe aree e su substrati flessibili o film di plastica. In futuro, attraverso anche lo sviluppo di tecniche di incapsulamento efficaci per substrati flessibili, ciò può aprire una vasta serie di nuove possibilità di integrazione, di applicazioni e di mercati

(immaginate un futuro in cui si possano rivestire, con delle pellicole fotovoltaiche, una gran varietà di superfici rendendole produttrici di energia al contatto con la luce). Si prevede che lo sviluppo dei vantaggi esposti in questo dossier e dei miglioramenti in efficienza e tempi di vita, attuabili nei prossimi anni, e necessari per rendere il fotovoltaico organico commerciabile, possano portare il costo del fotovoltaico dai circa 6-12 €/Wp dei pannelli in silicio odierni a circa 2 €/Wp o meno, rendendo finalmente competitivo il fotovoltaico con le fonti di energia odierne.

## CAPITOLO 9

### CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

#### 9.1 CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE DSSC

Sono attualmente in fase di studio le celle solari organiche, o DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). I **pannelli solari organici** (o pannelli solari naturali) sono pannelli formati da celle fotovoltaiche, in grado di **produrre energia elettrica sfruttando un principio simile a quello della fotosintesi clorofilliana**.

Queste celle organiche vengono anche chiamate **celle di Grätzel** (o Graetzel), o **celle fotoelettrochimiche, celle DSSc o DSC** (dall'inglese dye-sensitized solar cell).

La tecnologia DSC ha bassissimi costi di produzione, si basa sul **principio di funzionamento della fotosintesi clorofilliana** e si differenzia quindi moltissimo dalla tecnologia basata sul silicio, e avrebbe costi inferiori anche ai moduli cadmio-tellurio CdTe e grandi potenzialità applicative.

Tali celle organiche per realizzare dei pannelli solari naturali al posto del silicio utilizzano, sulla base del processo della fotosintesi clorofilliana, dei **vegetali (pigmenti) della frutta**. Ad esempio si utilizzano pigmenti di mirtilli.

In Italia, la sinergia tra l'Università di Tor Vergata di Roma e la Regione Lazio ha permesso di far nascere un Polo sperimentale all'avanguardia nella produzione dei pannelli naturali: si tratta del **Polo Solare Organico della Regione Lazio** (CHOSE da Center for Hybrid and Organic Solar Energy).

Queste celle organiche sono nate nel 1991. Inizialmente erano state concepite per mimare il processo di fotosintesi. Un film di ossido di titanio, sensibilizzato da un colorante o pigmento, agisce da materiale assorbente luce. Questo tipo di cella permette un uso più flessibile dei materiali e la tecnologia di produzione è molto conveniente. Tuttavia, i coloranti usati in queste celle soffrono problemi di degrado se esposti al calore o alla luce ultravioletta, ma nonostante questo problema è una tecnologia emergente con un impatto commerciale previsto entro 10-15 anni.

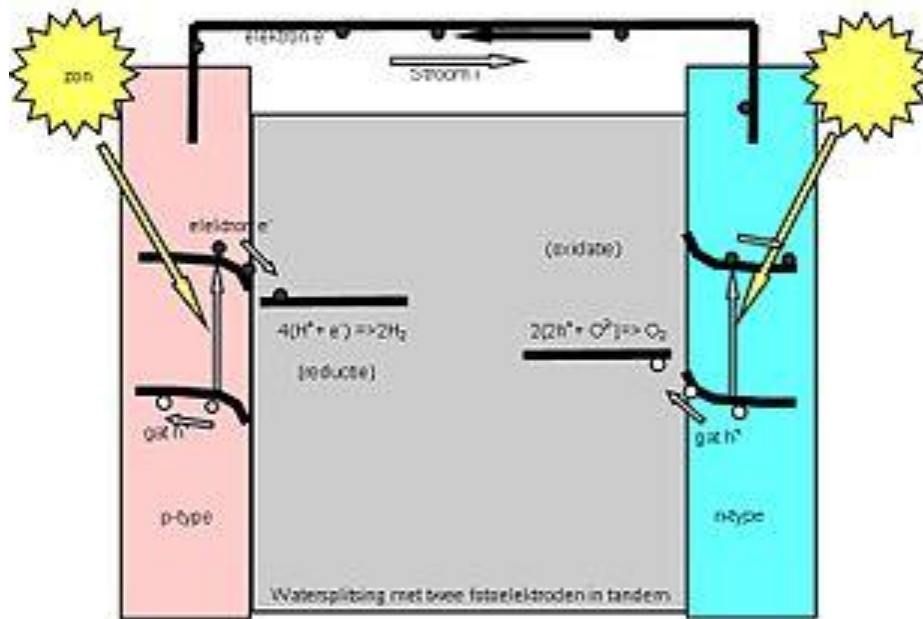
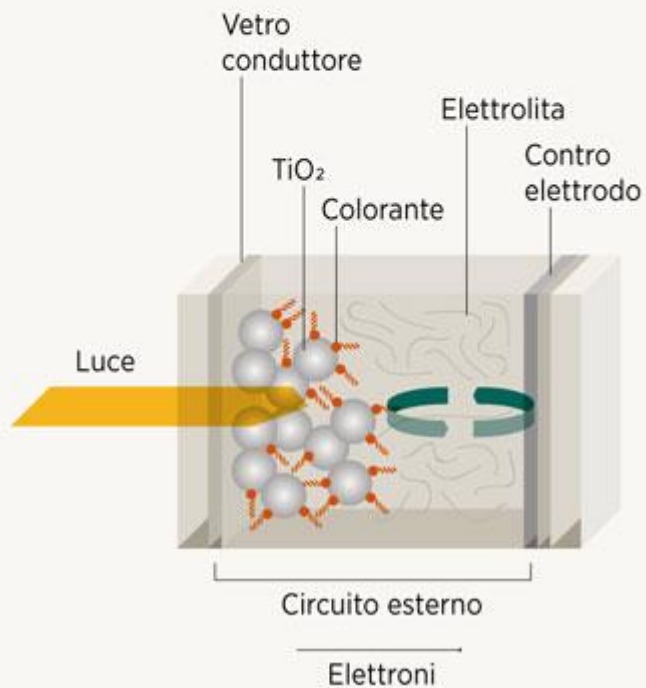


Figura 70 - Cella di Graetzel

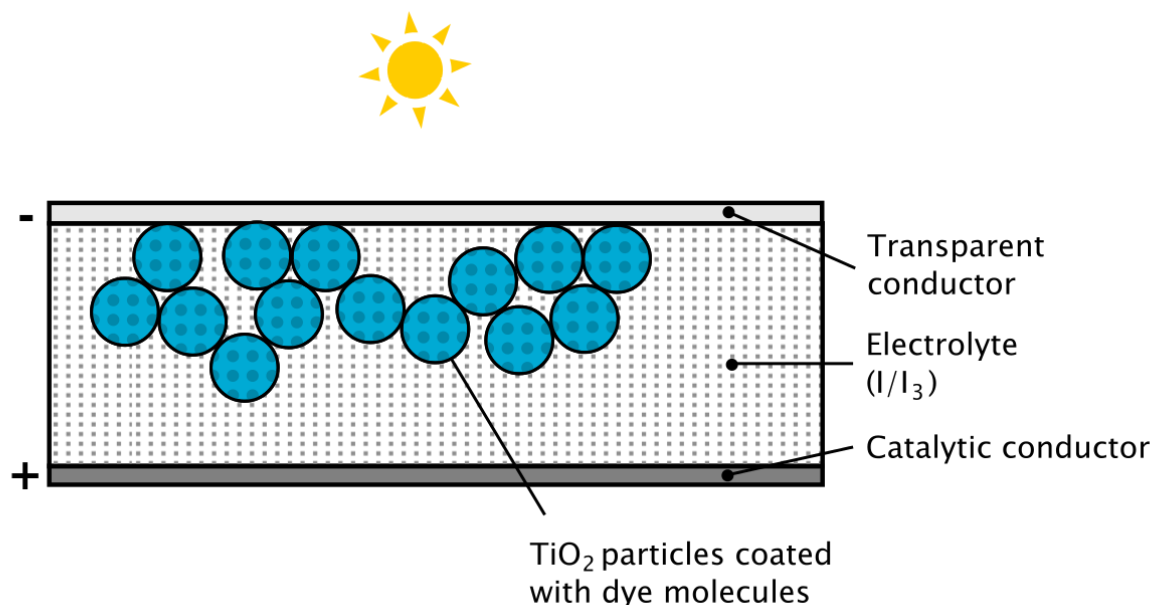
## COME FUNZIONA

# Cella di Grätzel

Le celle solari Dye-sensitized Solar Cell (DSC) sono composte da un pigmento, dall'ossido di titanio e da un elettrolita.



**Principio di funzionamento Cella di Grätzel**



### Schema di funzionamento di una cella di Grätzel

Le **celle di Grätzel** (o **DSSC** o **DSC**, dall'inglese *dye-sensitized solar cell*) sono delle particolari celle fotoelettrochimiche costituite da due vetri conduttori, che fungono da elettrodi, separati da uno strato di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), dal materiale attivo e dalla soluzione elettrolitica. in Riferimento a ricerche dei dott.ri Michael Grätzel e Brian O'Regan (anno 1991)

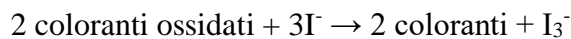
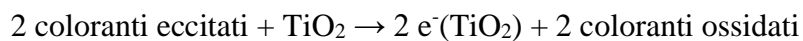
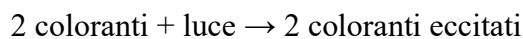
Il meccanismo di funzionamento è il seguente: il materiale attivo è costituito da un colorante (*dye*) che trasferisce elettroni al biossido di titanio in seguito all'assorbimento di fotoni. Per quanto concerne il colorante, sono state utilizzate molecole estratte dal succo di more e lamponi<sup>[21]</sup>, in particolar modo antocianine che, a seguito dell'assorbimento di radiazione luminosa, iniettano gli elettroni fotoeccitati in uno strato di  $\text{TiO}_2$ . Versioni più sofisticate ed efficienti di DSSC fanno uso di *dyes* basati su molecole organiche sintetiche.

Il  $\text{TiO}_2$  è un semiconduttore che permette il passaggio della luce, utilizzato come base su cui si legano un grande numero di molecole di colorante. Per migliorare il rendimento, si scalda lo strato di  $\text{TiO}_2$  in un forno per formare una struttura porosa,

in modo da creare una struttura con porosità nanometriche per aumentare la superficie cui si può fissare il colorante, incrementando l'area attiva.

La soluzione elettrolitica, in genere a base di iodio ( $I_2$ ) e ioduro di potassio (KI), ha il compito di permettere il trasporto della lacuna elettronica formatasi contemporaneamente all'emissione dell'elettrone quando la molecola di colorante viene colpita da un fotone, in direzione del controlettrodo. In questo modo viene restituito al colorante l'elettrone perso attraverso l'ossidazione e il ciclo si può quindi ripetere indefinitamente

Le reazioni del processo sono le seguenti:



Quando la cella è in funzione, la luce solare attraversa l'elettrodo trasparente superiore, colpendo il colorante depositato sulla superficie di  $TiO_2$ . I fotoni che colpiscono il colorante con sufficiente energia per essere assorbiti creano uno stato eccitato della molecola del colorante, da cui un elettrone può essere "iniettato" direttamente nella banda di conduzione del  $TiO_2$  e da lì si muove per un gradiente di diffusione chimica verso l'anodo. Nel frattempo, la molecola del colorante ha perso un elettrone e la molecola si decomporrà se non le viene fornito un altro elettrone. Quindi il colorante ne strappa uno dallo ioduro ( $I^-$ ) presente nella soluzione elettrolitica, ossidandolo in un triioduro ( $I_3^-$ ).

Questa reazione avviene piuttosto velocemente se paragonata al tempo che impiega l'elettrone iniettato nel  $TiO_2$  per ricombinarsi con la molecola di colorante ossidata. In questo modo si evita la reazione di ricombinazione tra colorante ossidato ed elettrone che abbasserebbe fortemente l'efficienza della cella solare. Il triioduro quindi recupera il suo elettrone mancante diffondendo verso il fondo della cella, dove

il controelettrodo reintroduce gli elettroni dopo che sono passati attraverso il circuito esterno.

Quindi il  $\text{TiO}_2$  funge da accettore di elettroni, il colorante organico è la pompa elettrochimica, mentre la soluzione elettrolitica agisce come donatore di elettroni.

### 9.1.1 Efficienza

Per confrontare tra loro due differenti celle fotoelettrochimiche, può essere utilizzata come cifra di merito l'efficienza di conversione solare, pari alla percentuale del rapporto della potenza elettrica prodotta rispetto alla potenza luminosa incidente sulla cella.

In una giornata limpida, la radiazione solare all'equatore raggiunge in media i  $1000 \text{ W/m}^2$ ,<sup>[3]</sup> perciò un modulo fotovoltaico di un metro quadrato con un'efficienza del 10%, riesce a produrre circa 100 W. L'efficienza delle attuali celle solari varia dal 6% per quelle basate su silicio amorfo fino al 30% per i prototipi di laboratorio a giunzioni multiple con silicio cristallino.<sup>[senza fonte][4]</sup>

Oltre all'efficienza, il confronto tra due celle fotoelettrochimiche va svolto sul costo dei materiali utilizzati; infatti celle basate su materiali esotici come arseniuro di gallio o seleniuro di indio producono una potenza elettrica maggiore (di 4 volte) rispetto ad una cella commerciale a silicio amorfo, ma presentano costi maggiori, anche di 100 volte.

La potenza elettrica è il prodotto tra corrente ( $J_{sc}$ ) e voltaggio ( $V_{oc}$ ), mentre l'efficienza quantica (*quantum efficiency*) è la probabilità che un fotone dotato di una certa energia provochi il rilascio di un elettrone.

In termini di efficienza quantica, le celle di Grätzel sono estremamente efficienti. Grazie allo spessore della nanostruttura c'è una probabilità molto alta che un fotone venga assorbito. Inoltre il colorante è molto efficiente nel convertire un fotone in un elettrone. L'efficienza quantica totale è intorno al 90%, dove il 10% è dovuto

principalmente alle perdite di conduzione tra il  $\text{TiO}_2$  e l'elettrodo, oppure dovute alle perdite ottiche nell'elettrodo frontale. L'efficienza quantica delle celle tradizionali varia in funzione del loro spessore, ma sono abbastanza simili a quelle delle DSSC.

Il massimo voltaggio generato da queste celle, in teoria, è semplicemente la differenza tra il livello di Fermi del  $\text{TiO}_2$  e il potenziale redox dell'elettrolita, cioè intorno a 0.7 V totali (Voc). Quindi, se una cella di Grätzel è connessa a un voltmetro in modalità circuito aperto, si leggerebbe un valore pari a 0,7 V. In termini di voltaggio le DSSC offrono una Voc leggermente maggiore delle controparti in silicio che si attestano su 0,6 V. Questa è una differenza molto piccola, quindi le differenze sostanziali sono date dalla produzione di corrente, cioè la Jsc.

Sebbene il colorante sia molto efficiente nel convertire fotoni in elettroni, solo quegli elettroni con abbastanza energia da superare il gap della banda del  $\text{TiO}_2$  porteranno a una produzione di corrente. Questo gap energetico è leggermente maggiore che nelle celle al silicio, ciò significa che meno fotoni nella luce solare sono utilizzabili per la generazione di corrente. Inoltre l'elettrolita limita la velocità alla quale le molecole del dye possono riguadagnare i loro elettroni e diventare nuovamente disponibili per la fotoeccitazione.

Questi fattori limitano la corrente generata da un DSSC. Una cella solare tradizionale basata sul silicio offre all'incirca  $35 \text{ mA/cm}^2$ , mentre la corrente offerta da una DSSC è intorno a  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

Combinato con un *fill factor* (cioè il rapporto percentuale tra la potenza massima ottenibile in pratica e quella teorica) di circa 70%, il picco totale di produzione di potenza per le attuali DSSC rappresenta un'efficienza di conversione circa dell'11%, dove i comuni pannelli commerciali low-cost al Silicio operano tra il 12% e il 15%. Celle a film sottili flessibili sono tipicamente intorno all'8%.

Questo rende le celle di Grätzel estremamente attraenti come rimpiazzo delle tecnologie esistenti per le applicazioni "a bassa densità", come impianti solari sui tetti. Al momento non sono altrettanto interessanti per utilizzi in larga scala, dove vengono utilizzate celle più costose ed efficienti, ma basterebbero piccoli incrementi

nell'efficienza di conversione delle DSSC per renderle adatte anche per alcuni di questi ruoli.

Ad ogni modo c'è anche un'altra questione pratica da considerare. Il processo di iniezione di un elettrone direttamente nel  $\text{TiO}_2$  è qualitativamente differente di ciò che accade in una cella tradizionale, dove l'elettrone è promosso all'interno del cristallo originale. In teoria, dato un basso tasso di fotoni, nel silicio l'elettrone ad alta energia potrebbe ricombinare con la sua stessa lacuna, restituendo l'energia sotto forma di fotone, quindi senza generare corrente. Tale processo è però poco probabile, mentre più efficiente è la ricombinazione dell'elettrone fotoeccitato con la lacuna prodotta da un'altra fotoeccitazione. Questo è uno dei limiti maggiori all'efficienza delle celle tradizionali.

Al contrario, il processo di iniezione usato nelle DSSC non introduce una lacuna nel  $\text{TiO}_2$  ma solo un elettrone extra. Sebbene sia energeticamente possibile che l'elettrone si ricombini nuovamente con il colorante ossidato, la probabilità che ciò avvenga è piuttosto bassa rispetto alla probabilità che il colorante recuperi un elettrone dall'elettrolita. Questo perché la velocità del secondo processo è molto maggiore del primo. Inoltre la ricombinazione diretta dal  $\text{TiO}_2$  all'elettrolita non è possibile a causa delle differenze nei livelli energetici. Quindi la ricombinazione lacuna-elettrone che colpisce l'efficienza delle celle tradizionali non è presente nel DSSC.

Grazie a entrambe queste caratteristiche, cioè basse perdite e mancanza di ricombinazione, le DSSC funzionano anche in condizione di poca luce. Le DSSC sono quindi in grado di funzionare sotto cieli nuvolosi e non illuminate da luce diretta, quando invece le celle tradizionali soffrono di un "cutout" a un certo limite inferiore di illuminazione: in tal caso si ha una bassa mobilità del portatore di carica e quindi la ricombinazione diventa una questione importante. Il "cutoff" delle DSSC è così basso che sono state addirittura proposte per essere posizionate *indoor*, raccogliendo energia dalle luci della casa, fornendo così la corrente a piccoli dispositivi.

L'unico grande svantaggio di questo design è l'utilizzo del liquido elettrolita, che ha problemi di stabilità termica. A basse temperature l'elettrolita può congelare, bloccando la produzione di potenza e causando potenzialmente danni fisici. Al contrario, alte temperature provocano l'espansione del liquido, facendo sì che diventi un problema sigillare i pannelli. Sostituire il liquido elettrolita con un solido è stato finora uno degli aspetti principali della ricerca, poiché l'uso di un elettrolita solido elimina i suddetti problemi ma diminuisce drasticamente l'efficienza di conversione totale e rende la cella non pancromatica.

Riprendendo la ricerca sulla cella di **Graetzel** i coloranti usati nelle prime celle sperimentali DSSC (nel 1995 circa) erano sensibili solo alle alte frequenze, nell'ultravioletto e nel blu, cioè alla fine dello spettro solare.

Nuove versioni furono velocemente introdotte (intorno al 1999) che avevano una risposta in frequenza molto più ampia, chiamate "triscarboxy-terpyridine Ru-complex" [Ru(2,2',2''-(COOH)3-terpy)(NCS)3], efficienti anche nel campo a basse frequenze della luce infrarossa e rossa. L'ampia risposta spettrale ha come conseguenza che il colorante è caratterizzato dall'aver un colore marrone scuro-nero e viene chiamato semplicemente "black dye". Questi coloranti hanno un'eccellente probabilità di convertire un fotone in un elettrone: in origine era intorno all'80%, ma grazie ai miglioramenti nelle conversioni ormai quasi perfette dei coloranti più recenti, l'efficienza complessiva è intorno al 90%, con il 10% delle perdite dovute principalmente per le perdite ottiche all'elettrodo superiore.

Una cella solare deve essere in grado di produrre elettricità per almeno vent'anni, senza una diminuzione significativa nell'efficienza (arco di vita della cella). Il sistema con colorante "black dye" è stato sottoposto a 50 milioni di cicli, che equivalgono a 10 anni di esposizione al sole in Svizzera. Non sono state osservate diminuzioni significative durante l'esperimento. Ad ogni modo, questo colorante è soggetto al breakdown elettrico in condizioni con alta intensità di luce.

Nell'ultimo decennio, si è condotto un estensivo programma di ricerca (concluso nel 2007) per rimediare a questo problema. Durante questo lavoro, si è anche cercato di trovare una serie di nuove formulazioni di coloranti, mentre continuava lo sviluppo

sul "Ru-complex". Si sono così trovati l'1-etil-3 metilimidazolio tetracianoborato [EMIB(CN)<sub>4</sub>], che è estremamente leggero e stabile al variare della temperatura, il rame-diselenio [Cu(In,GA)Se<sub>2</sub>], che offre maggiori efficienze di conversione, e altri composti con proprietà diversificate per scopi specifici.

Le celle di Grätzel sono ancora all'inizio del loro ciclo di sviluppo, è quindi realistico attendersi un aumento dell'efficienza ed è recentemente iniziato uno studio molto più ampio riguardo alle possibili migliorie della cella di Grätzel. Questo include l'uso dei "quantum dots" per la conversione della luce a più alta energia (cioè a più alte frequenze) in più elettroni, l'utilizzo di elettroliti allo stato solido per una migliore risposta alla temperatura e la modificazione del drogaggio del TiO<sub>2</sub> per accoppiarlo al meglio con l'elettrolita specifico che viene utilizzato.

Nell'agosto 2006, si è svolto un esperimento per testare la resistenza chimica e termica della cella solare a 1-etil-3 metilimidazolio tetracianoborato. I ricercatori hanno sottoposto la cella a 80 °C al buio per 1000 ore, seguito da un bagno di luce a 60 °C per altrettanto tempo. Dopo questo processo, è stata ottenuta il 90% dell'efficienza fotovoltaica iniziale. È la prima volta che si ottiene una tale stabilità termica per un elettrolita liquido che offre una così alta efficienza di conversione. Contrariamente alle celle solari al Silicio, i cui rendimenti diminuiscono all'aumentare della temperatura, questo tipo di celle è stato influenzato in modo trascurabile quando si è aumentata la temperatura da quella ambientale a 60 °C.

Nell'aprile 2007, Wayne Campbell alla Massey University, in Nuova Zelanda, ha compiuto esperimenti su una vasta gamma di coloranti organici basati sulla porfirina. In natura, la porfirina è il blocco costruttivo base delle emoproteine, che includono la clorofilla nelle piante e l'emoglobina negli animali. Ha ottenuto efficienze dell'ordine del 7% usando questi coloranti a basso costo.

Nel giugno 2008 Michael Grätzel e colleghi all'accademia cinese delle scienze hanno raggiunto efficienze dell'8.2%, utilizzando un nuovo elettrolita completamente solido costituito dalla fusione di tre sali. Sebbene l'efficienza con questo elettrolita sia più bassa dell'11% di quella ottenuta con le soluzioni già esistenti basate sullo iodio, il

team è fiducioso che sia possibile migliorarne ulteriormente l'efficienza. Si noti che l'8.2% è già alla pari dell'efficienza della maggior parte delle celle a film sottile.

### **9.1.2 Industrializzazione della cella di Grätzel**

Si descrive nel seguito lo stato dell'arte di quello che l'industria nel mondo è in grado di proporre al mercato sull'argomento, sia che si tratti già di una produzione vera e propria sia che si tratti (e sono la maggioranza) di progetti di sviluppo dell'industrializzazione.

Attualmente, la posizione più avanzata sembra sia da attribuire dalla società australiana Dyesol, che ha già avviato la produzione dei moduli in Grecia e Turchia. In questo prodotto il materiale organico è integrato con biossido di titanio. Inoltre fino ad adesso la Dyesol ha prodotto "quantità sperimentali" di DSSC per diversi anni e vendendo al contempo anche i mezzi e i componenti chimici necessari per permettere agli altri di costruire le proprie DSSC.

Il progetto di produzione della Konarka Technologies prevede invece l'utilizzo di un sigillante per contenere il materiale elettrolitico liquido in un film sottile. Per la sua realizzazione si utilizza un processo simile a quello industriale per la pellicola fotografica, ottenendo anche in questo caso dei rotoli di materiale fotovoltaico. A questa soluzione collabora Arno Penzias, Premio Nobel per la fisica e vi partecipa anche la Siemens. Attualmente l'efficienza delle loro celle è bassa, circa 5% ma il prezzo di vendita dovrebbe essere compreso tra 1 e 0,5 €/Wp.

La Nanosolar ha sviluppato una cella composta da un substrato flessibile e a basso costo. Su questo substrato viene applicata una vernice semiconduttrice organica (in questo caso senza la necessità dell'elettrolita liquido) con un processo simile al processo di stampa. Le celle fotovoltaiche si presentano sotto forma di rotoli di materiale laminato. L'efficienza è del 10% e dichiarano di poter raggiungere il tempo di rientro della spesa (rimborso energetico) in 3 mesi; obiettivo dichiarato è un prezzo inferiore a 1 €/Wp.

La STMicroelectronics, società italo-francese, leader mondiale nella produzione di semiconduttori, ritiene sia possibile produrre sistemi fotovoltaici con semiconduttori organico-polimerici ad un costo di 200 €/kWp: 20 volte meno dei sistemi attuali al silicio. L'efficienza dovrebbe essere del 5-10% e quindi per avere 1 kW<sub>e</sub> di picco servono dai 20 ai 10 m<sup>2</sup> di superficie fotovoltaica.

Il progetto più recente è sviluppato al MIT, in collaborazione con altri centri di ricerca, e prevede l'utilizzo di cloroplasti e proteine fotosintetiche per la produzione di una cella fotovoltaica ad alta efficienza (teorica 70%, prove attuali 12%) e a basso costo (inferiore a 0,1 €/kWp). Il primo esperimento è del maggio 2004, la messa a punto di una cella commerciale è prevista a medio termine (10-20 anni).

In Italia una linea di ricerca sulla produzione di Dye solar cell è sviluppata dall'Università di Tor Vergata (Roma), utilizzando un pigmento, le antocianine, simile a quello che caratterizza il colore dei frutti di bosco.

Il padiglione austriaco all'Expo di Milano del 2015 ha presentato per la prima volta al mondo un'installazione dei pannelli sulla facciata basati sulle celle di Graetzel, 90 m<sup>2</sup> di pannelli producono circa 24 kWh al giorno di energia<sup>[5]</sup>.

## Note

1. <sup>^</sup> [\(EN\) Photoelectrochemistry of Semiconductors Archiviato il 6 aprile 2012 in Internet Archive.](#)
2. <sup>^</sup> [Characterization of anthocyanin based dye-sensitized organic solar cells \(DSSC\)](#)
3. <sup>^</sup> [Facoltà di Architettura Università di Genova, pp.6 \(PDF\)](#), su *arch.unige.it*.
4. <sup>^</sup> [Latest chart on record cell efficiencies](#), su *onlinelibrary.wiley.com* (archiviato dall'url originale).
5. <sup>^</sup> [Expo, il 'bosco' del Padiglione austriaco tra natura ed efficienza energetica - Panorama](#), su *panorama.it*. URL consultato il 30 luglio 2015 (archiviato dall'url originale il 29 giugno 2015).

## 9.2 Soluzioni tecnologiche e conclusioni

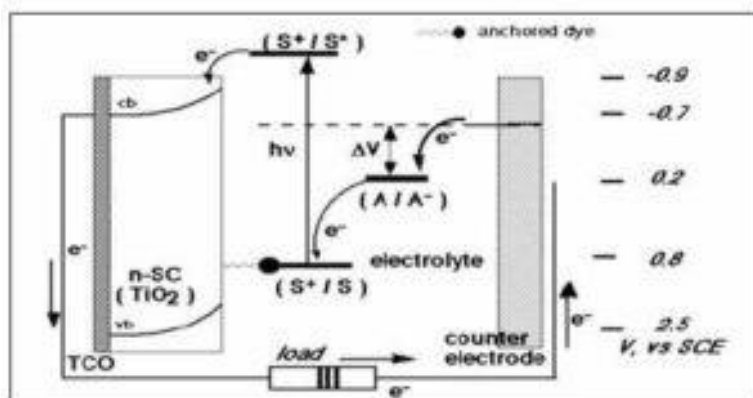
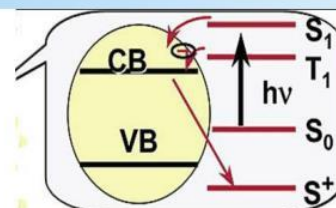
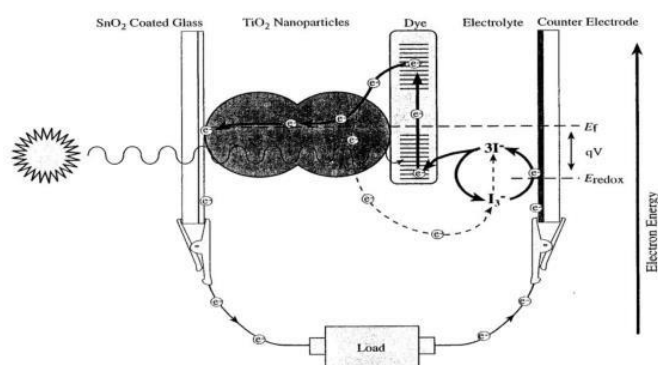


Figura 71 – diagramma schematico funzionamento cella elettrochimica fotovoltaica sensibilizzata con coloranti

### Il principio di funzionamento della cella di Graetzel e le reazioni coinvolte

#### Energy Diagram for Dye Sensitized Solar Cell



Lo stato eccitato del colorante si trova ad energia più alta della banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$

1. colorante + luce  $\rightarrow$  colorante eccitato
2. colorante eccitato +  $\text{TiO}_2 \rightarrow e^-(\text{TiO}_2) + \text{colorante ossidato}$
3.  $e^-(\text{TiO}_2) + \text{C.E.} \rightarrow (\text{TiO}_2) + e^-(\text{C.E.}) + \text{energia elettrica}$
4.  $\frac{1}{2} \text{I}_3^- + e^-(\text{C.E.}) \rightarrow \frac{3}{2} \text{I}^- + \text{C.E.}$
5. colorante ossidato +  $\frac{3}{2} \text{I}^- \rightarrow \text{colorante} + \frac{1}{2} \text{I}_3^-$



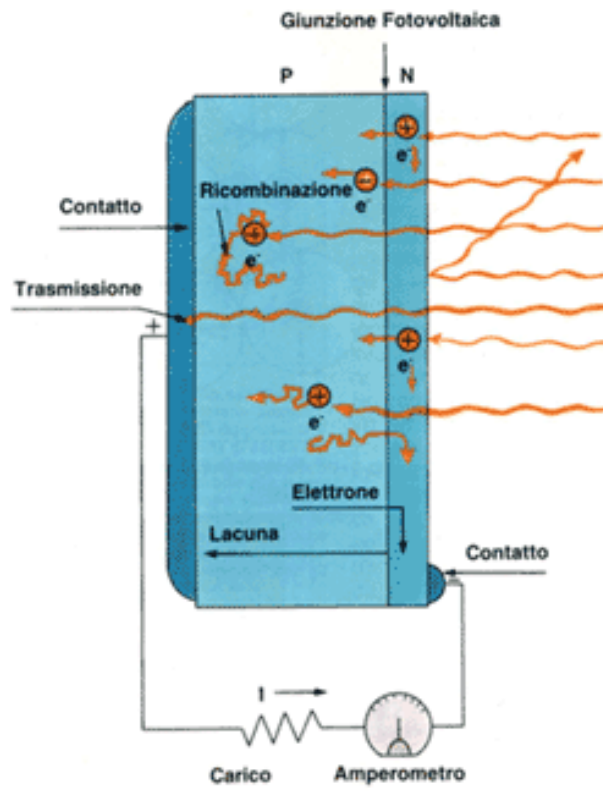


Figura 72

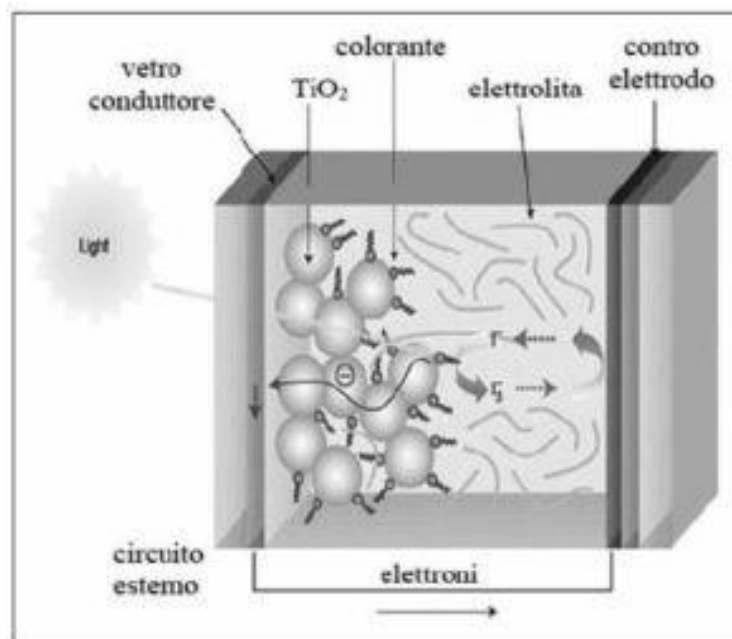


Figura 73 – schema di una cella tipo Grätzel

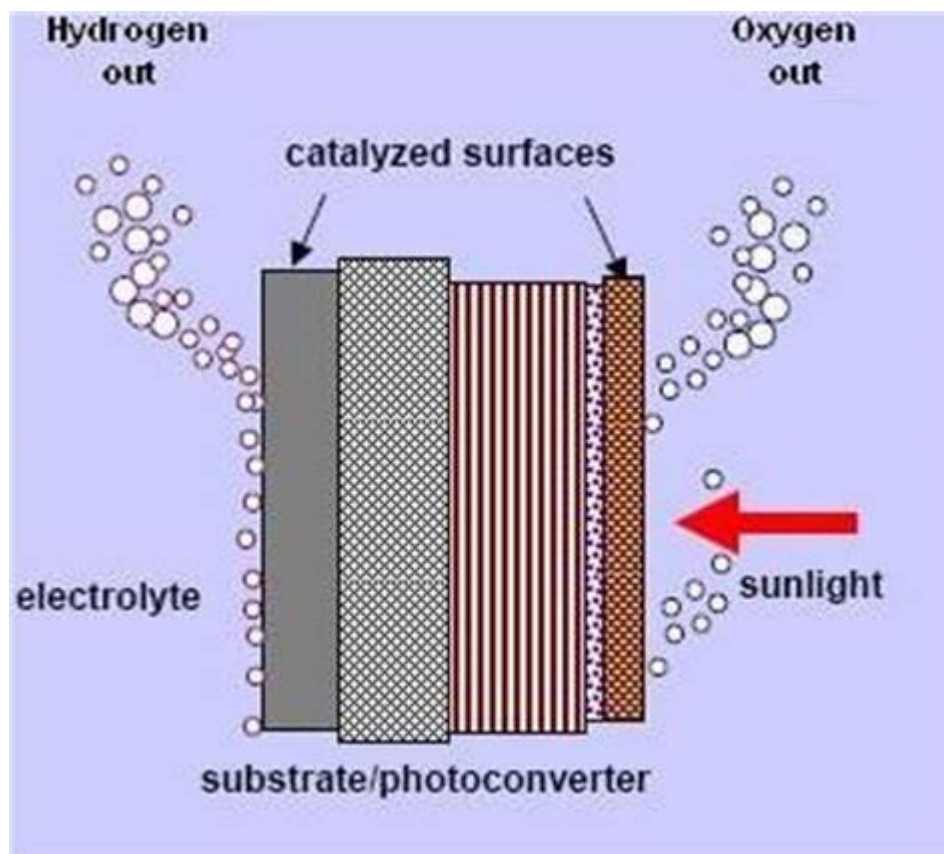


Figura 74

Anche l'incapsulamento della cella solare può comportare alcuni problemi relativi, soprattutto, all'ermeticità del dispositivo. L'evaporazione dell'elettrolita o l'ingresso di aria, infatti, potrebbero compromettere irrimediabilmente le prestazioni della cella solare, tanto da rendere necessario lo sviluppo di diverse tecniche di incapsulamento alla ricerca dell'alternativa migliore.

Inizialmente, infatti, nelle prime celle solari organiche gli elettrodi venivano posizionati uno di fronte all'altro frapponendo tra di loro uno spaziatore e, successivamente, venivano sigillati tra loro sui quattro lati, avendo cura di lasciare aperti i fori per l'immissione dell'elettrolita. Una volta introdotto l'elettrolita, i fori venivano chiusi con pasta termosaldante. Questa tecnica di incapsulamento, però, non forniva garanzie di completa ermeticità, in quanto l'elettrolita poteva facilmente

dissolvere la pasta utilizzata per chiudere i fori, consentendo all'aria di entrare nel dispositivo.

Per risolvere tale problema si è cominciato a realizzare celle solari organiche monolitiche, cioè completamente sigillate e prive di foro per l'ingresso dell'elettrolita. Solo dopo aver incapsulato il dispositivo, si è proceduto a forare superiormente il controlettrodo e ad immettere l'elettrolita in assenza di aria al fine di evitare ossidazioni pericolose che si verrebbero a creare. Il foro viene poi sigillato con un patch in vetro, così facendo non introduce più alcuna problematica relativa all'interazione della parte attiva del dispositivo con agenti esterni, come monossidi o biossidi presenti in atmosfera.

In ultima analisi, si può dire che al fine di consentire la diffusione capillare delle celle solari organiche sarà necessario, in futuro, mettere sia in atto nuove strategie costruttive per migliorare l'efficienza di conversione del dispositivo e sia cosa più importante giungere alla realizzazione di un sistema totalmente automatico di produzione (a camera bianca), indispensabile a rendere concretamente possibile la sostituzione del costoso fotovoltaico tradizionale con l'innovativa tecnologia fotovoltaica organica.

## BIBLIOGRAFIA

- Califano F., *La progettazione dei sistemi fotovoltaici*, 1988
- Cirillo E., *Gli impianti fotovoltaici: le celle solari*, 1988
- CNR, *Dati climatici per la progettazione edile ed impiantistica*, 1982
- Colombo U., *Energia*, 1996
- Cucumo M.A., Marinelli V., *Ingegneria solare, principi ed applicazioni*, 1994
- Dekker A.J., *Fisica dello stato solido*, Milano, 1965.
- Di Giovanni D., *La sicurezza degli impianti elettrici*, Milano, 2005.
- ENEA, *La radiazione solare globale al suolo in Italia negli anni 1996-1997*, 1999
- Falk A., *Il fotovoltaico per professionisti*, 2006
- FV Fotovoltaici elettricità dal sole – rivista bimestrale luglio-agosto anno 2007
- Gambarelli L., *Elettrotecnica industriale*, Padova, 1970
- Green M.A., *Solar cells*, 1986
- Groppi F., *Impianti solari fotovoltaici*, Redecesio di Segrate (MI), 2000.
- Hamakawa Y., *Energia elettrica dal sole*, Le Scienze Giugno 1987
- Hans R., *Energia solare*, Milano, 1976.
- John Eggert, *Trattato di chimica fisica ed elettrochimica*, 1946
- Journal: J. Am. Chem. Soc.; Nano Lett., *Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells applications; High Open-Circuit Voltage Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with Organic Dye*, 2009
- ISES Italia, *Energia elettrica dal sole*, 1998
- Lasnier F., *Photovoltaic Engineering Handbook*, 1990
- Liu B.Y. e Jordan R.C., *The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse and total solar radiation*, Vol.4, 1960
- Makvart T., *Practical andbook of Photovoltaics*, 2003

- Millmann , *Microelettronica*, Torino, 1990  
Mohan N., *Power Electronics*, 1989
- Morris M. Noel, *Elementi di elettronica teorica e pratica*, Milano, 1981
- NASA Solar Energy Panel, University of Maryland, 1972
- PV Tecnology – rivista quadrimestrale anno 1 nn.1 e 2, 2007
- Quaderni di elettrificazione, *elettricità da celle fotovoltaiche*, 1982-1983
- Quaderni di elettrificazione, *l'energia solare*, 1984
- Ray Peter M., *La vita delle piante*, 1985
- Robotti A., *Conversione diretta dell'energia solare in elettricità*, 1984
- Salisbury Frank B., *Fisiologia vegetale*, 1990
- Silvestri M., *Il futuro dell'energia*, Torino, 1988
- Zweibel K., *Harnessing SolarPower, the photovoltaics challenge*, New York, 1990
- Y.L. Hall, T.J. Flowers, R.M. Roberts, *La cellula vegetale: struttura e metabolismo*, 1984
- Immagine delle celle fotovoltaiche organiche DSSC, Fonte immagini:*  
<http://www.chose.uniroma2.it/research/celle-organiche-ibride-dssc/celle-fotovoltaiche-organiche.html>
- Photon il mensile del fotovoltaico [...] [Italienische Ausgabe] - 2012,11

## SITOGRAFIA

<https://www.rinnovabili.it/energia/fotovoltaico/celle-solari-alghe-bio-fotovoltaico/>

<https://www.rinnovabili.it/energia/fotovoltaico/celle-solari-bio-efficienti/>

<http://www.nature.com/srep/2012/120202/srep00234/full/srep00234.html>

<http://www.epia.org>

<http://www.uni-solar.com>

<http://www.enea.it>

<http://www.nrel.gov>

<http://www.sharp.it>

<http://www.decaservice.net>

<http://www.sanyo-component.com>

<http://www.esaenergie.it>

<http://www.schueco.it>

<http://www.spectrolab.com/prd/space/cell-main.asp>

Photoelectrochemistry of Semiconductors Archiviato il 6 aprile 2012 in Internet Archive.

Characterization of anthocyanin based dye-sensitized organic solar cells (DSSC)

Latest chart on record cell efficiencies, su *onlinelibrary.wiley.com* (archiviato dall'url originale).

Expo, il 'bosco' del Padiglione austriaco tra natura ed efficienza energetica - Panorama, su *panorama.it*. URL consultato il 30 luglio 2015 (archiviato dall'url originale il 29 giugno 2015).