

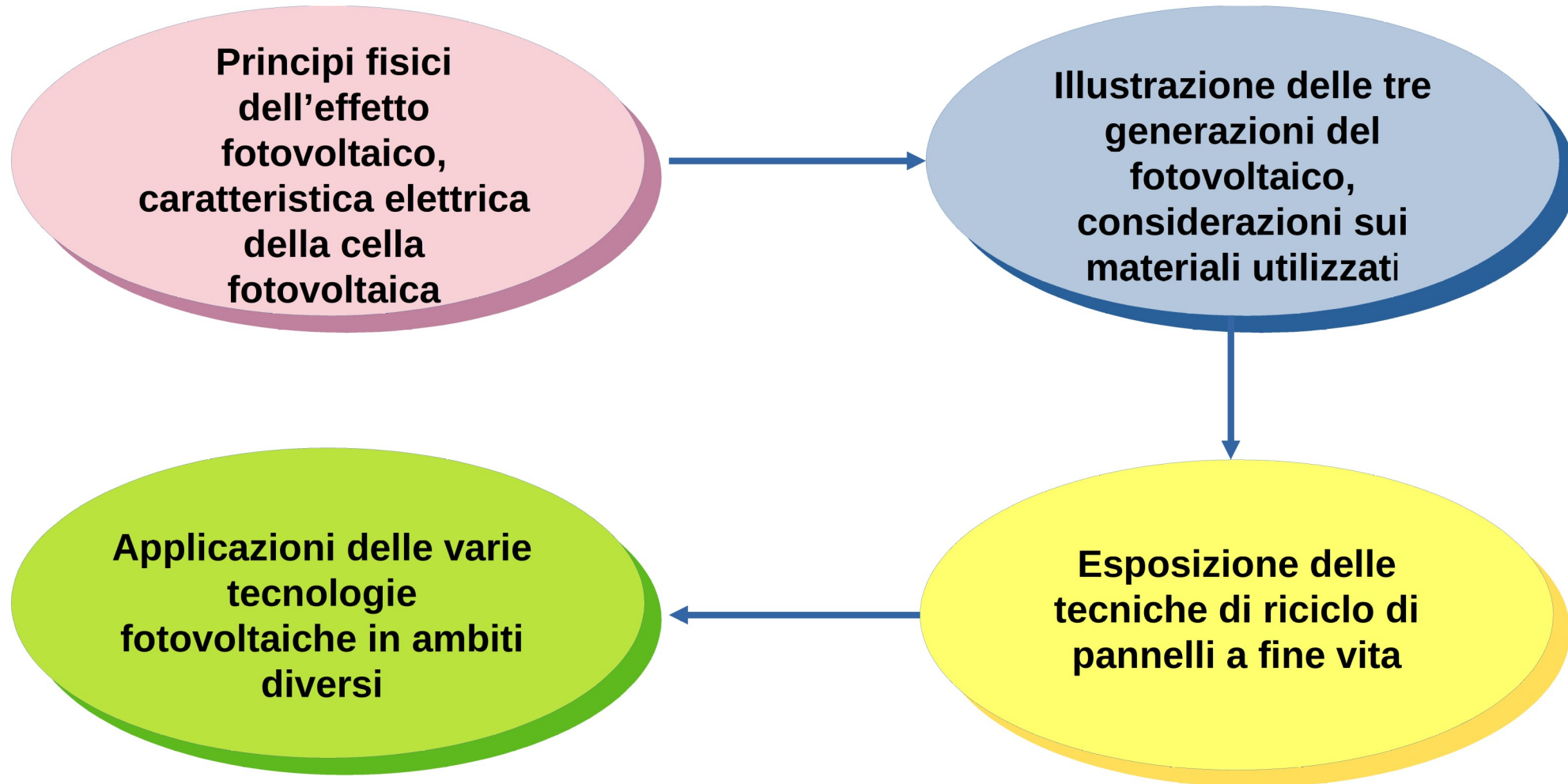
Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria dell'energia

Relazione per la prova finale
**«Evoluzione dei materiali per
le tecnologie del fotovoltaico»**

Tutor universitario: Prof. Roberta Bertani

Laureando: Letizia Bortolan, 1221123

Padova, 22/11/2022



Perché il solare è un'ottima fonte di energia rinnovabile?

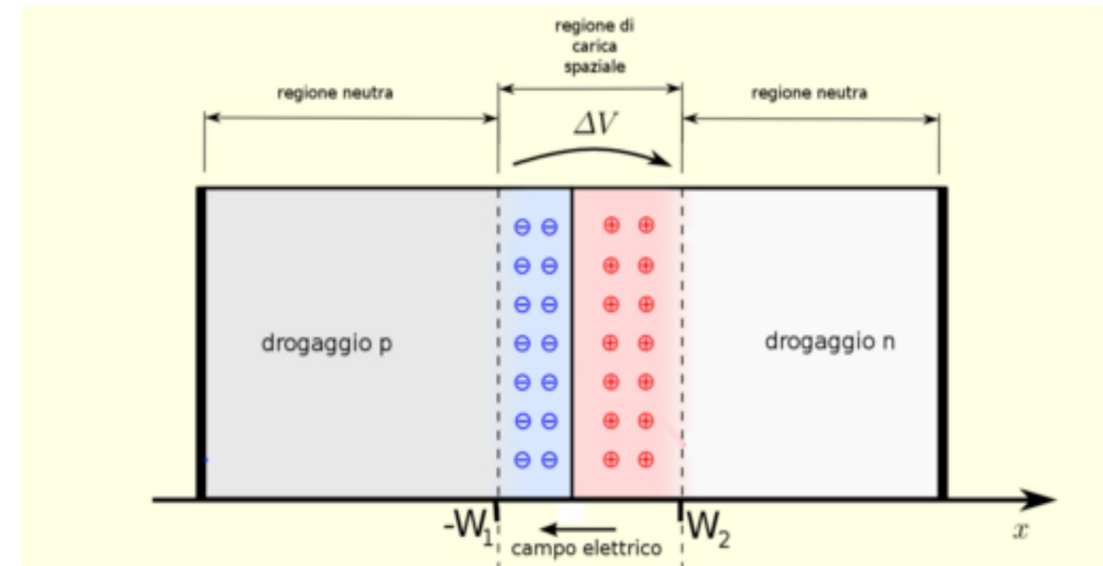
- ◆ L'energia solare è la fonte di energia rinnovabile più disponibile in natura
- ◆ La conversione dell'energia solare in energia elettrica non emette sostanze inquinanti in atmosfera e non è fonte di rumore



- ◆ Non vengono utilizzati combustibili fossili, ad eccezione degli impianti ibridi
- ◆ La conversione in energia elettrica non richiede i passaggi intermedi tipici dei convenzionali cicli termodinamici

Effetto fotoelettrico: un elettrone, assorbendo un quanto di radiazione incidente, assorbe abbastanza energia per svincolarsi dall'atomo di appartenenza, diventando così libero e disposto alla conduzione elettrica

- *Banda di valenza:* banda quasi completamente occupata, con elettroni con mobilità trascurabile
- *Banda di conduzione:* banda dove gli elettroni sono quasi assenti

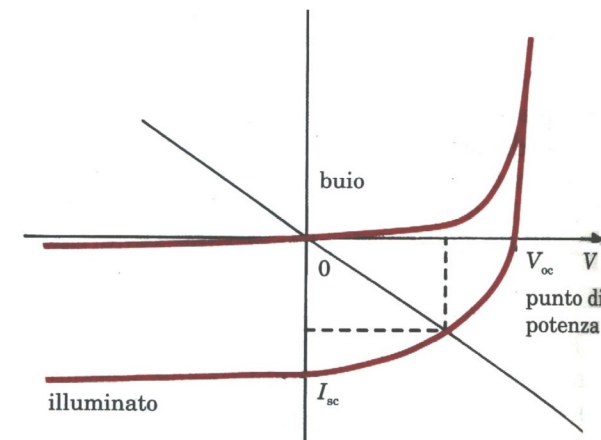


Band gap energy: energia che se superata e applicata a un elettrone di valenza, fa saltare quest'ultimo in banda di conduzione, questo evento è più probabile se l'atomo ha struttura cristallina (per il Si **1,1 eV**)

Per il *silicio* drogaggio n con Fosforo e drogaggio p con Boro: formazione della giunzione p-n, gli elettroni si diffondono dal lato n al lato p, **in prossimità della giunzione** si formano sul lato p uno strato di accettori carichi negativamente, sul lato n uno strato di donatori carichi positivamente, con scomparsa di elettroni e lacune nelle vicinanze della giunzione (*zona di svuotamento*), con comparsa di **campo elettrico** orientato da n a p.

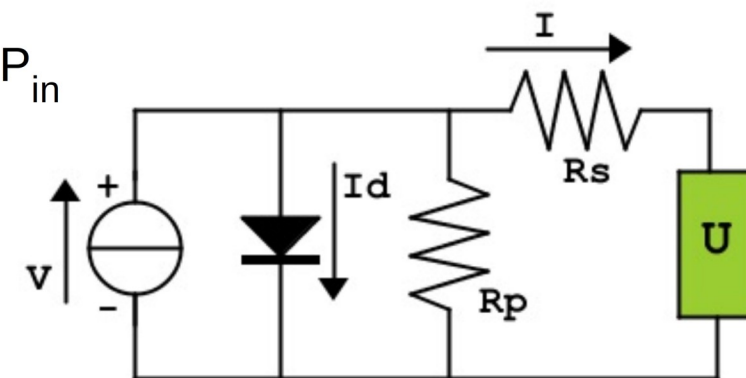
Le coppie elettrone-lacuna hanno vita molto breve (ms), dopodiché si ricombinano generando energia sotto forma di calore. Prima che ciò accada, gli elettroni e le lacune che arrivano alla giunzione vengono accelerate dal campo elettrico, che porta gli elettroni nel lato n e le lacune nel lato p.

- **Cella fotovoltaica non illuminata:** comportamento da diodo
- **Cella fotovoltaica illuminata:** comportamento paragonabile a un diodo in parallelo a un generatore di corrente e ad una resistenza parassita, il tutto collegato in serie a una resistenza di shunt
- **Condizioni di corto circuito:** massima corrente generata (I_{sc})
- **Condizioni di circuito aperto:** massima tensione (V_{oc})



Rendimento massimo di una cella solare: $P_{max} / P_{in} \rightarrow n = FF * (V_{oc} * I_{sc}) / P_{in}$

Fill Factor (FF): $P_{max} / (V_{oc} * I_{sc})$





Silicio monocristallino: ha da sempre avuto la maggiore rilevanza come materiale per la realizzazione di celle fotovoltaiche. È lo stato allotropico del silicio in cui la struttura molecolare è un reticolo continuo regolare in cui ogni atomo è legato con altri quattro atomi. L'efficienza dei pannelli realizzati con questo materiale va dal 15 al 20%, con un calo del rendimento annuo dell'1%. Risulta essere la soluzione più costosa di quelle tradizionali, ma anche quella migliore se si vuole sfruttare totalmente lo spazio disponibile.



Silicio policristallino: questa tecnologia sfrutta un agglomerato di piccoli cristalli di silicio, gli atomi non hanno una disposizione preferenziale di crescita, quindi si disporranno casualmente nella struttura cristallina, per cui durante la fase di solidificazione tra un grano e l'altro vengono a depositarsi delle impurità, che ostacolano il flusso di corrente, peggiorandone il rendimento (circa 13%). Anche in questo caso si hanno perdite di rendimento annue dell'1%, dovute all'invecchiamento del pannello. Risulta essere una soluzione meno costosa della precedente, tuttavia a causa del minor rendimento c'è uno sfruttamento minore dell'area.

Il silicio è ampiamente presente nella crosta terrestre sotto forma di silice (SiO_2) nell'argilla, nel granito o nel quarzo.

Ottenimento del silicio e purificazione

Carboriduzione: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$, la silice viene fatta reagire col carbonio a una temperatura di $2000\text{ }^\circ\text{C}$ \longrightarrow silicio di grado metallurgico con purezza del 98%, non ancora sufficiente

- **Purificazione per via chimica:**

1. Formazione del tricloruro di silano $\longrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ (a $300\text{ }^\circ\text{C}$)

2. Processo Siemens \longrightarrow tecnica di deposizione chimica da vapore

- **Purificazione per via fisica:** utilizzando un forno a radiofrequenze, il silicio viene riscaldato tramite onde elettromagnetiche. Quando il silicio raffredda si avranno le impurità localizzate alle estremità del lingotto, vengono quindi tagliate le estremità \longrightarrow processo ripetuto tre o quattro volte

Crescita del cristallo

- Silicio monocristallino \longrightarrow *metodo Czochralsky*: sollevamento a velocità molto bassa di un seme di silicio monocristallino immerso per pochi mm in un crogiolo di Si puro fuso

- Silicio policristallino \longrightarrow *metodo Bridgman*: barra di silicio riscaldata in un crogiolo di quarzo, il calore viene poi estratto creando un gradiente di temperatura

La realizzazione delle celle a film sottile avviene tramite lo **sputtering**, tecnica che consiste in un bombardamento ionico.

Silicio amorfo: reticolo disordinato, i legami liberi rappresentano degli ostacoli alla conduzione della corrente. Vengono impiegate quantità molto piccole di silicio, dato il loro spessore ridotto (micron), e presentano rendimenti circa dell' 8%. La **passivazione** del silicio amorfo con l'idrogeno è in grado di risolvere la minor lunghezza di conduzione

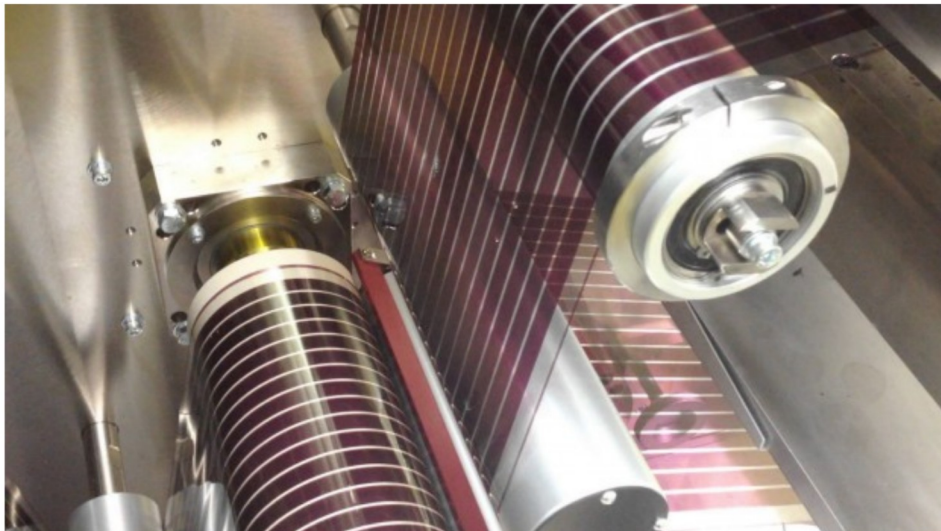
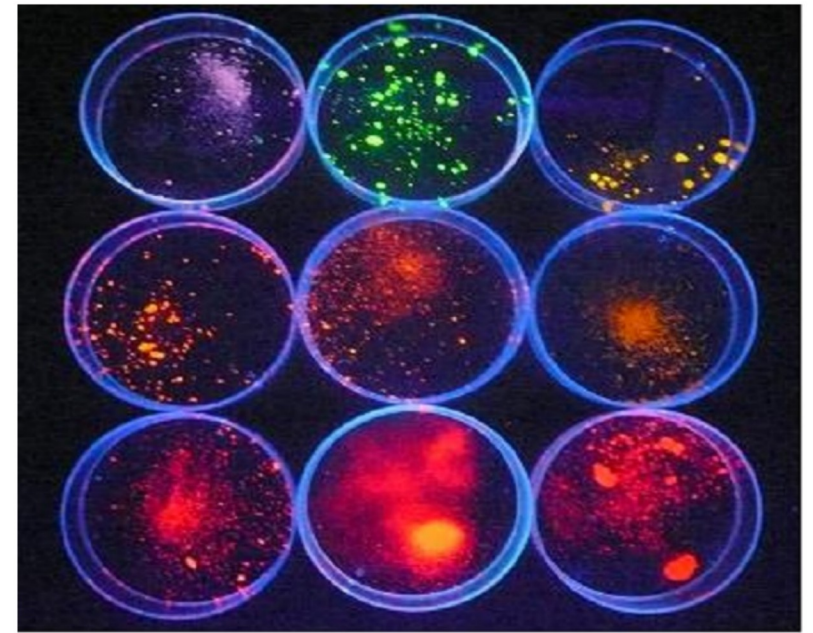


Tellururo di Cadmio (CdTe): materiale che presenta un ottimo coefficiente di assorbimento della luce e un'ottima efficienza di conversione (fino al 22%). Richiede meno acqua per la produzione e ha un tempo di recupero dell'energia minore rispetto alle alte tecnologie e costi inferiori rispetto al silicio amorfo. I materiali impiegati sono però tossici, il processo di fabbricazione è quindi lento e poco flessibile.

Diseleniuro di Indio Rame Gallio (CIGS): ha la maggiore efficienza di conversione rispetto alle altre tecnologie a film sottile, non ha abbassamento delle prestazioni nel tempo grazie al rame, che rigenera la struttura del reticolo cristallino e presentano alta flessibilità. Svantaggio principale dato dalla scarsa reperibilità di indio.

Solfuro di zinco rame stagnato (CZTS): realizzate con materiali economici e atossici, ma che hanno rendimenti ancora abbastanza bassi (12,6%)

Punti quantici (nanocristalli): nanoparticelle di semiconduttori inorganici (nanocristalli) che subiscono un processo in soluzione e presentano un gap di banda facilmente regolabile. Traggono beneficio dalla temperatura di realizzazione non troppo elevata e da un'ottima resistenza. Le principali applicazioni sono in elettronica e per i sensori.



Celle solari organiche: basate sull'utilizzo di polimeri fotoattivi, le cariche tendono a ricombinarsi facilmente dopo la suddivisione da parte del fotone, questo effetto può essere attenuato utilizzando un materiale organico bistrato (donatore=polimero ; accettore=fullerene), posto tra due elettrodi. Con eterogiunzione **bulk** c'è un maggior rendimento (5%). Sono celle di semplice realizzazione e con alta flessibilità, ma presentano una vita limitata.



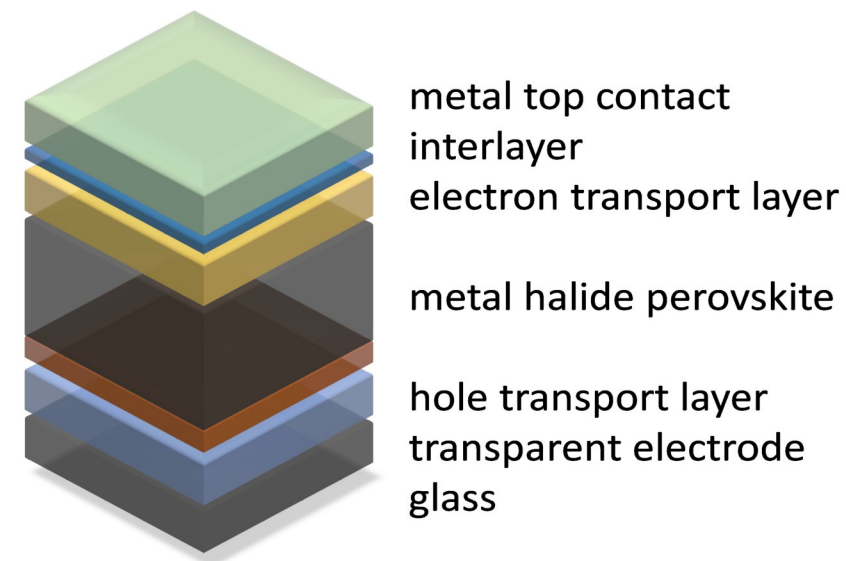
DSSC (dye sensitized solar cells): fotovoltaico organico-inorganico, utilizza un elettrolita (titanio) e colorante (rutenio). Definita 'fotosintesi artificiale', con CO_2 =titanio, clorofilla = colorante. Raggiungono un'efficienza del 12% e hanno durata di vita molto superiore a quelle completamente organiche. Hanno un alto coefficiente di assorbimento.

Celle in perovskite: la perovskite è un minerale composto da titanato di calcio.

Quando lo strato di perovskite è colpito dalla luce si generano coppie elettrone-lacuna, che successivamente si ricombinano originando corrente nel circuito.

Le perovskiti a base di Pb hanno maggiore efficienza rispetto a quelle a base di alogenuri metallici, tuttavia il Pb è un materiale tossico e di difficile smaltimento.

Raggiungono alte efficienze (25,8 %) ma presentano una vita molto ridotta a causa della veloce degradazione, data dalla loro scarsa resistenza all'umidità e alle alte temperature



Dato il continuo aumento di pannelli a fine vita, c'è sempre più necessità di sviluppare metodi di riciclo accessibili, specie per i pannelli in c-Si.

Il riciclaggio si può dividere in due passaggi: **delaminazione del modulo** e **recupero dei materiali**.

- **Delaminazione del modulo:** rimozione dell'EVA (etilene vinil acetato), materiale elastico che incapsula le celle fotovoltaiche. Questa procedura si può suddividere in tre categorie: **termica, meccanica, chimica**. Specialmente la delaminazione chimica presenta delle criticità, a causa degli agenti chimici utilizzati. Essi infatti hanno costi elevati, e gli agenti inquinanti secondari prodotti dal trattamento (ossidi di azoto) sono altamente inquinanti. Viene inoltre ridotta la qualità del silicio della cella, per cui è poco applicabile alle moderne celle sottili.



- **Recupero dei materiali:** può essere suddiviso in due categorie, in base allo scopo che avranno i materiali recuperati:
 - **polvere di silicio:** utile per la produzione di anodi per batterie al litio
 - **incremento della qualità dei moduli :** è preferibile il trattamento di delaminazione chimica

Tuttavia i pannelli ricavati da moduli riciclati hanno rendimenti minori rispetto ai moduli di nuova fabbricazione, inoltre solo la lavorazione su larga scala può giustificare elevati investimenti.

In conclusione, attualmente il riciclo dei pannelli a fine vita non è ancora economicamente competitivo

BIPV (Building Integrated Photovoltaic) → sistemi in cui l'elemento fotovoltaico assume il ruolo di elemento da costruzione, oltre alla funzione di produrre elettricità

I moduli fotovoltaici trasparenti possono essere utilizzati come materiali di copertura, essendo utili come barriere contro acqua e sole. In stanze con grandi vetrate la protezione dal sole è necessaria per evitare un riscaldamento eccessivo degli ambienti, specialmente nel periodo estivo. Le celle infatti assorbono dal 70 all'80% della radiazione solare



Negli ultimi anni l'integrazione in architettura dei moduli sta evolvendo fortemente. I nuovi prodotti, infatti, per dimensioni e caratteristiche, sono in grado di sostituire integralmente molti dei componenti costruttivi tradizionali. Con elemento da costruzione si intende un componente edilizio utilizzato come parte dell'involucro dell'edificio o come componente architettonico 'accessorio'. Gli impianti BIPV, oltre a produrre elettricità, hanno l'obiettivo di migliorare l'estetica dell'edificio.

Inizialmente nell'ambito aerospaziale venivano utilizzate celle in silicio monocristallino, tuttavia a causa del grande coefficiente di temperatura del silicio, ad alte temperature la loro efficienza decresce notevolmente. Negli anni si è cercato comunque di aumentare l'efficienza delle celle in silicio per renderle più adatte ad applicazioni aerospaziali → maggiore texturing delle superfici e celle sottili con riflettori sulla faccia opposta

Negli anni per le missioni spaziali hanno trovato sempre più impiego le **celle a giunzione multipla**, consistenti in due o più celle sovrapposte, costituite dallo stesso semiconduttore o semiconduttori differenti.

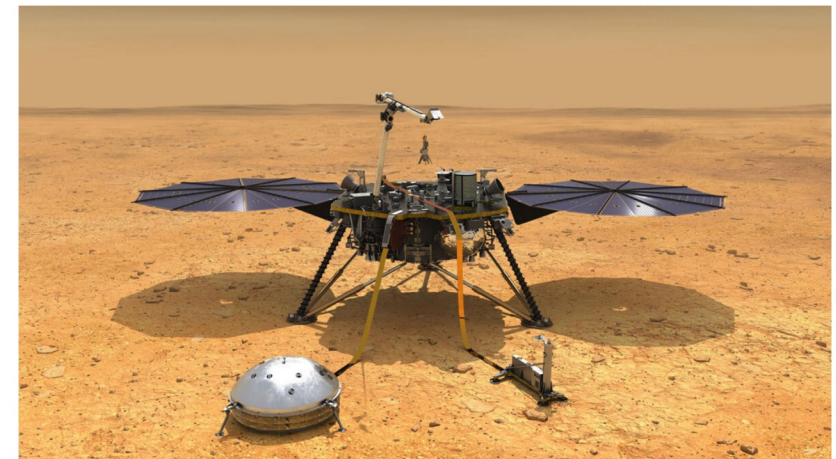
GaAs (arseniuro di gallio) → materiale molto diffuso per la produzione di celle a giunzione multipla, ottima resistenza alla radiazione solare

GaInP, GaAs, Ge in giunzione tripla → una delle celle solari col maggior rendimento (26,9%)

Ge (germanio) → minor costo e maggiore resistenza meccanica rispetto a GaAs

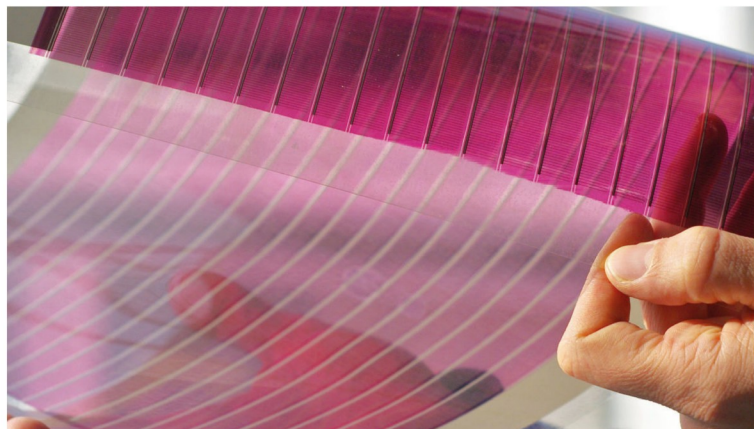
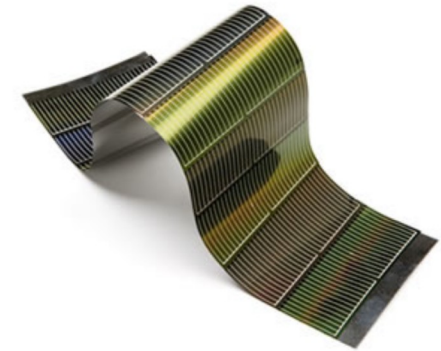
Missione InSight: si tratta di una spedizione spaziale su Marte della NASA. Alcune complicazioni sono state causate dall'accumulo di sabbia presente sulla superficie di Marte sui pannelli di alimentazione del lander, che non essendo dotato di spazzole di pulizia per ridurre i punti vulnerabili, ha dovuto fare affidamento al solo vento marziano.

Tuttavia questa soluzione non è risultata sufficiente, comportando la fine della missione spaziale a breve



Prima generazione: i pannelli a silicio monocristallino sono i più diffusi sul mercato globale, grazie al loro alto rendimento. Tuttavia, se sono destinati a lavorare ad alte temperature, il loro rendimento cala notevolmente, inoltre non sfruttano in modo ottimale la luce diffusa e sono particolarmente sensibili agli ombreggiamenti. Sono comunque ottimali in caso di orientamento corretto, a parità di potenza installata.

Seconda generazione: nonostante abbiano una minor efficienza rispetto ai pannelli di prima generazione, presentano diversi vantaggi, ovvero uno sfruttamento ottimale della luce diffusa, una minor quantità di materiale per la realizzazione e materiali più economici. Inoltre hanno un coefficiente di invecchiamento minore rispetto ai pannelli di prima generazione. Per questi motivi questo tipo di pannelli è ottimale in caso di installazioni con orientamenti sfavorevoli per la cattura della radiazione diretta



Terza generazione: materiali più leggeri e ecocompatibili. Con il continuo aumento della potenza installata, e con i metodi di riciclaggio non convenienti e decisamente poco ecologici, questo tipo di pannello risulta essere la migliore prospettiva futura, anche se il rendimento e la durata di questi pannelli dovrà essere incrementata, grazie alla ricerca