

### CONCENTRATORI LUMINESCENTI PER BUILDING INTEGRATED PHOTOVOLTAICS

*Mauro Sassi, Sara Mattiello, Paolo Brazzo, Luca Beverina*

*Dipartimento di Scienza dei Materiali*

*Università di Milano-Bicocca*

[luca.beverina@unimib.it](mailto:luca.beverina@unimib.it)

*I concentratori solari luminescenti - lastre di materiale ad elevato indice di rifrazione drogate con materiali luminescenti - consentono un miglior sfruttamento delle attuali tecnologie fotovoltaiche. Materiali luminescenti innovativi offrono prospettive per uno sfruttamento su larga scala.*

#### **Luminescent Solar Concentrators for Building Integrated Photovoltaics**

Luminescent Solar Concentrators (LSCs) could provide cost reduction, while ensuring operational capabilities under diffuse illumination conditions for standard photovoltaic cells. LSCs are slabs of transparent, high optical quality materials doped with luminescent molecules possessing minimal overlap between absorption and emission. We summarize relevant results in the preparation of LSC doped with luminescent organic molecules, lanthanide chelates and quantum dots.

L'energia solare ha un potenziale enorme. In poco più di un'ora, il sole convoglia sulla superficie terrestre una quantità di energia sufficiente a soddisfare le richieste energetiche del pianeta per un anno. Nonostante i notevolissimi progressi degli ultimi vent'anni, questo potenziale è tuttavia ben lontano dall'essere completamente sfruttato. La tecnologia fotovoltaica attuale, contrariamente alle ottimistiche previsioni degli anni Settanta/Ottanta, è infatti ancora relativamente poco efficiente e, allo stesso tempo, troppo costosa per rendere questo tipo di fonte rinnovabile realmente competitiva rispetto ai combustibili fossili. Uno dei reali motivi della forte espansione del fotovoltaico, particolarmente in Italia, negli ultimi anni è stata la decisione strategica di incentivarlo in modo sostanziale, diminuendo fortemente i costi reali che utenti e imprenditori avrebbero dovuto sostenere.

Esistono due principali strategie per ridurre il costo dell'energia prodotta tramite fotovoltaico: lo sviluppo di materiali alternativi al silicio per la produzione di moduli a basso costo (celle a film sottile, celle a base organica, celle elettrochimiche a base ibrida organica/inorganica e, recentemente, celle a base di perovskite infiltrate) e le strategie di concentrazione. Queste ultime non si fondano sullo studio di materiali convertitori alternativi a quelli attualmente impiegati nella produzione di massa di pannelli fotovoltaici, ma sulla diminuzione, a parità di potenza elettrica prodotta, dell'area attiva di dispositivo necessaria. La tecnologia di concentrazione più comune è quella ottica e prevede l'utilizzo di specchi in grado di concentrare e focalizzare la radiazione solare incidente su una vasta area, convogliandola su piccoli pannelli ad elevata efficienza (le cosiddette celle a multigiunzione, le cui efficienze possono superare il 40%). Benché appropriata per la produzione di massa, questo tipo di tecnologia è poco applicabile al caso delle reti distribuite. La corretta focalizzazione della radiazione solare necessita infatti di complessi e costosi sistemi di rotazione degli specchi, che ne permettano il costante allineamento rispetto alla posizione del sole durante il giorno e al variare delle stagioni. Inoltre, l'integrazione di questo tipo di installazioni in un ambiente urbano è sicuramente problematica.

I concentratori luminescenti sono dispositivi alternativi che svolgono un'azione concettualmente simile a quella dei concentratori ottici classici, basandosi però su una strategia molto differente<sup>1</sup>. Nella sua declinazione più semplice, un concentratore luminescente è costituito da una lastra di un materiale lavorabile a qualità ottica (vetro o un opportuno polimero) ed avente indice rifrazione superiore a quello dell'aria. Le caratteristiche ottiche della lastra vengono modificate incorporandovi un colorante luminescente in grado di assorbire efficientemente la radiazione solare incidente e di emetterla, a lunghezze d'onda superiori, all'interno della stessa.

A questo punto, per effetto della differenza di indice di rifrazione tra la lastra stessa e l'aria, una parte della radiazione emessa viene convogliata verso i bordi a seguito del fenomeno della riflessione totale. Il fenomeno alla base di questo comportamento è lo stesso che determina il comportamento delle fibre ottiche; un concentratore luminescente ideale è infatti assimilabile ad una fibra ottica planare. Più alta è la differenza di indice di rifrazione, maggiore è la frazione di luce che viene guidata e concentrata verso i bordi della lastra.

Nel complesso quindi il dispositivo si comporta come una lente; è infatti in grado di assorbire luce dall'ambiente circostante, indipendentemente dal fatto che si tratti di luce diffusa o diretta, concentrandola presso i propri bordi, dove è possibile disporre celle solari standard in grado di convertirla in energia elettrica. Questa strategia ha due principali vantaggi: un forte risparmio sull'area attiva di dispositivi fotovoltaici necessaria (la lastra assorbe tutta la luce incidente sulla sua area esposta ma le celle fotovoltaiche devono corrispondere solo all'area dei bordi) e la capacità di rendere le normali celle al silicio operative anche in condizioni di illuminazione diffusa, quali alba, tramonto o cielo coperto. I normali pannelli fotovoltaici, infatti, sono in grado di sfruttare solo la luce solare diretta al di sopra di una certa intensità di soglia al di sotto della quale l'efficienza crolla (per esempio, condizioni di cielo coperto). Non ultimo vantaggio di questa classe di dispositivi è la loro diretta integrabilità in edifici (la cosiddetta *building integrated photovoltaics*). Un concentratore può essere infatti considerato sia un elemento strutturale, come una finestra o un divisorio, sia un elemento decorativo; ma è allo stesso tempo un dispositivo attivo in grado di produrre energia. In tutte le applicazioni proposte, il reale elemento in grado di convertire la luce in energia elettrica è integrato nel telaio del pannello stesso e quindi non visibile (Fig. 1).

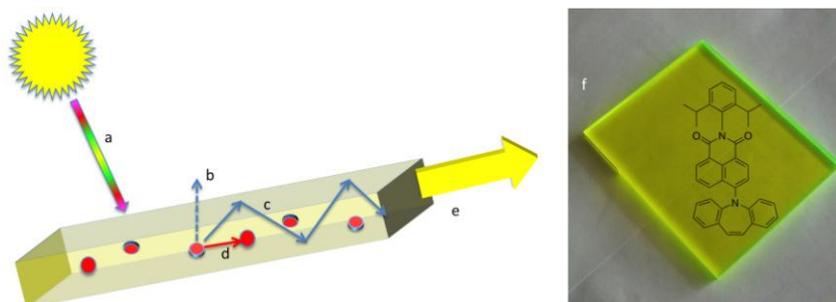


Fig. 1 - Principio di funzionamento di un concentratore luminescente: (a) la radiazione solare illumina la lastra e viene assorbita dal luminifero; la luce riemessa viene in parte (b) ridistribuita nell'ambiente e in parte (c) viene convogliata ai bordi per riflessione totale; parte della luce può essere riassorbita (d) dal luminifero stesso; la luce guidata ai bordi viene riemessa, concentrata, (e) dai bordi per poter essere convertita in energia elettrica

Il concetto dei concentratori solari luminescenti (LSC) è stato originariamente proposto negli anni Settanta e intensamente studiato negli anni Ottanta per essere poi sostanzialmente abbandonato sino a quando, negli ultimi anni, corposi sviluppi nel campo dei materiali luminescenti impiegati ne hanno determinato un ritorno al centro dell'interesse delle energie rinnovabili<sup>2</sup>. Il principale limite della tecnologia descritta è infatti determinato dall'elevata probabilità di riassorbimento della luminescenza emessa. La quasi totalità dei materiali luminescenti è caratterizzata da una certa sovrapposizione tra le proprie bande di assorbimento e di emissione. Questa caratteristica, unitamente a una resa quantica di luminescenza non unitaria, comporta la perdita di una significativa porzione della luce riemessa e di fatto limita l'area attiva utile di questi dispositivi a circa 100-400 cm<sup>2</sup>, a seconda dei luminiferi impiegati. Recentemente, ricercatori del MIT hanno dimostrato che la realizzazione di dispositivi multistrato permette di ridurre sostanzialmente l'incidenza del fenomeno migliorando le prestazioni. Tuttavia, queste modifiche alla geometria del dispositivo, si ripercuotono negativamente sia sulla complessità del processo di produzione sia sul suo costo complessivo. I concentratori a singolo strato restano comunque la soluzione tecnologicamente più appetibile.

I materiali luminescenti applicabili in questo contesto si distinguono in tre principali famiglie: coloranti organici, chelati di lantanidi e nanocristalli colloidali a semiconduttori<sup>3</sup>. In dipendenza del luminifero selezionato, è possibile ottenere due tipi distinti di LSC: le finestre concentratrici, essenzialmente incolori, e i pannelli concentratori che, al contrario, sono fortemente colorati e tendenzialmente poco trasmissivi. Le finestre concentratrici sono basate su efficaci assorbitori UV aventi intensa luminescenza nell'infrarosso.

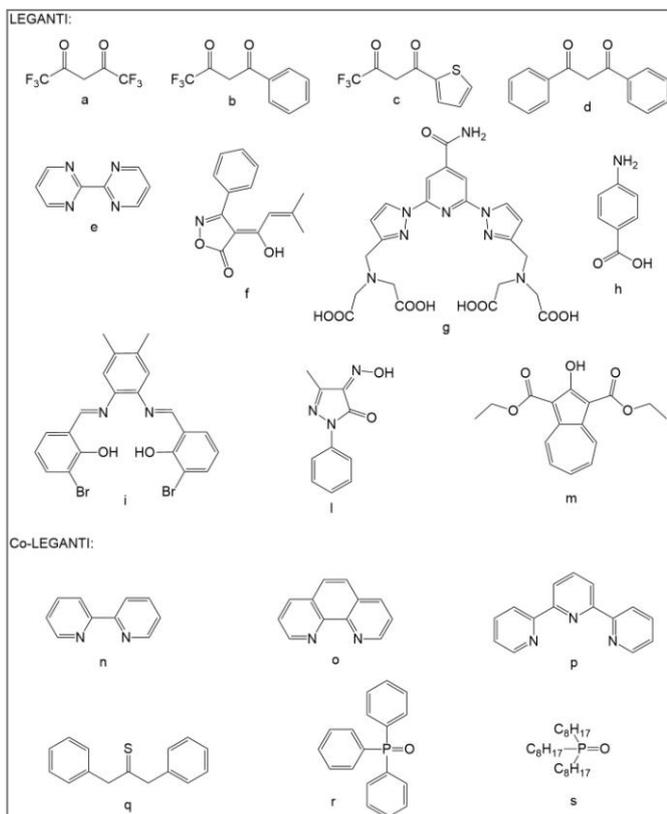
Dato che assorbimento ed emissione sono al di fuori dello spettro visibile, questi pannelli sono trasparenti ed incolori e possono sostituire i vetri delle finestre di un edificio. Le celle fotovoltaiche possono essere disposte nell'intelaiatura della finestra e solo in corrispondenza della cornice del pannello, con elevati benefici dal punto di vista dei costi e dell'impatto estetico complessivo. Al contrario, i pannelli concentratori contengono uno o più materiali luminescenti in grado di assorbire la porzione più ampia possibile dello spettro solare e di convertirlo in radiazione infrarossa guidata alla cornice. Questi concentratori fortemente colorati possono comunque essere integrati in edifici, ad esempio come elementi decorativi.

### Finestre concentratrici

I chelati di lantanidi, in particolar modo quelli a base di itterbio, sono con ogni probabilità gli unici materiali in grado di soddisfare il particolarissimo requisito di assorbire nell'ultravioletto ed emettere nel vicino infrarosso. Questa separazione spettrale è resa possibile dal cosiddetto effetto antenna: l'assorbimento è svolto dalle molecole organiche chelanti, le quali trasferiscono l'energia al lantanide, che a sua volta emette la radiazione per luminescenza. Dal momento che i lantanidi, essendo elementi del blocco f, presentano transizioni per lo più proibite dalla regola di selezione di Laporte, il loro contributo complessivo all'assorbimento del chelato è del tutto trascurabile. Accoppiando al lantanide nello stato di ione  $\text{Ln}^{3+}$  una molecola il cui livello di tripletto eccitato giaccia in corrispondenza del livello emissivo dell'atomo e il cui singoletto eccitato giaccia poco al di sopra del tripletto, si verifica il trasferimento dell'energia assorbita dalla molecola allo ione metallico attraverso un meccanismo tipo FRET (Förster Resonant Energy Transfer). In questo modo è possibile ottenere sia un buon assorbimento, in virtù degli elevati coefficienti di assorbimento delle molecole organiche, sia una buona emissione, grazie all'intrinseca elevata efficienza nativa del lantanide.

La differenza di energia tra il livello di singoletto eccitato del legante e il livello emissivo del lantanide si traduce in un'ampia separazione spettrale tra assorbimento ed emissione, con conseguente eliminazione delle perdite dovute al riassorbimento.

Dal punto di vista del design strutturale, la scelta di opportuni leganti per questo tipo di applicazione deve tenere conto delle peculiari caratteristiche chimiche dei lantanidi. Gli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  sono classificati come acidi duri, pertanto sono chelati bene da basi dure, ossia da centri ossigeno carichi negativamente: come leganti più comuni si trovano quindi i carbossilati e i  $\beta$ -dichetonati. Dal momento che i lantanidi hanno raggi ionici piuttosto elevati (compresi tra 98 e 116 pm), presentano un numero di coordinazione pari a 8 o 9, tuttavia raramente si dispone di leganti in grado di dare questo numero di legami. Onde evitare che nella prima sfera di coordinazione si inseriscano molecole d'acqua (la cui presenza ha effetti deleteri sulla luminescenza dello ione), si accostano ai chelanti carichi negativamente, dei co-leganti neutri (sia ossigenati sia azotati) in grado di saturare completamente i siti di coordinazione disponibili. Lo Schema 1 riporta alcuni esempi di chelanti a base ossigeno per lantanidi.



Al momento le efficienze di conversione migliori sono state osservate per gli ioni dell'europio e del terbio, che hanno il massimo di emissione rispettivamente nel rosso e nel verde. Questo tipo di chelati ha trovato applicazioni sia in imaging biologico sia in dispositivi organici emettitori di luce (OLED). Il nostro gruppo di ricerca, grazie a un generoso contributo della Fondazione Cariplo, sta attualmente studiando chelati a base di itterbio, un lantanide avente massimo di emissione a 980 nm, quali materiali di elezione per la realizzazione di finestre concentratrici. Tali leganti sono infatti in grado di assorbire la porzione UVB dello spettro solare (l'UVA viene filtrato dalla matrice utilizzata), riemettendola in una regione spettrale al di fuori del visibile ma ancora utile come input per celle convenzionali al silicio, il cui gap di banda è pari a 1,1 eV (1130 nm circa)<sup>4</sup>. Le efficienze di conversione di questo tipo di chelati, teoricamente molto elevate, risultano al momento modeste a causa della incompatibilità tra gli stati eccitati di ioni itterbio e la presenza di oscillatori infrarossi ad alta frequenza (il secondo ordine delle vibrazioni di legami OH, NH, CH, SH). Idealmente, sia il chelato sia la matrice in cui questo viene incorporato per realizzare il concentratore dovrebbero essere perfluorurate e rigorosamente idrofobe, il che rappresenta una sfida tecnologica molto rilevante. La Fig. 2 mostra un dimostratore di concentratore ottenuto a partire da un legante non perfluorurato in matrice di polimetilmetacrilato (PMMA) la cui efficienza di conversione complessiva è dell'ordine del 2,3%, un valore comunque elevato rispetto ad analoghi derivati non perfluorurati. Ancorché caratterizzati da efficienze così modeste, i concentratori a base di lantanidi sono comunque considerati promettenti grazie alla completa assenza di fenomeni di riassorbimento.

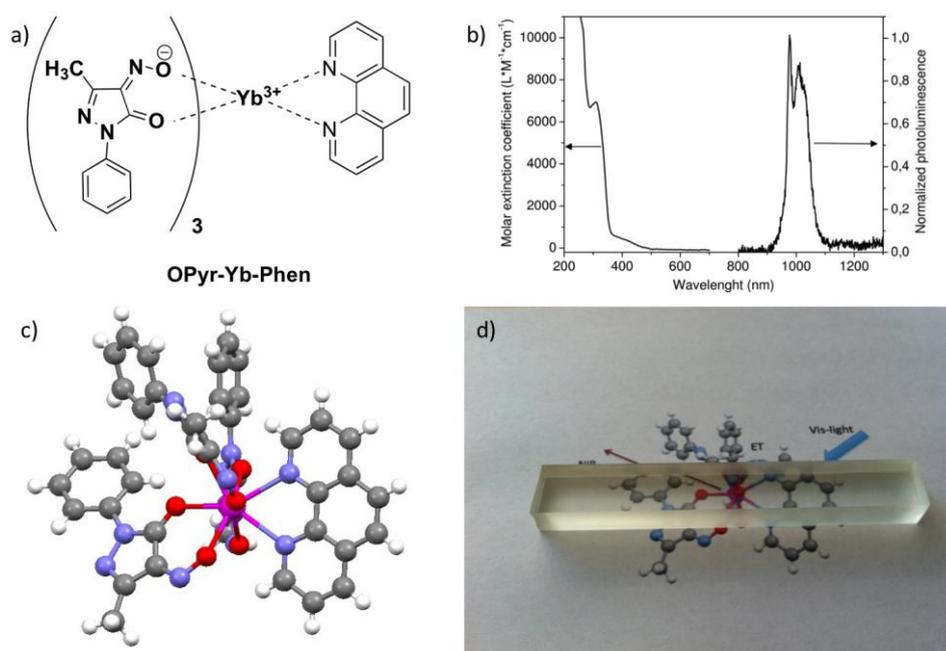


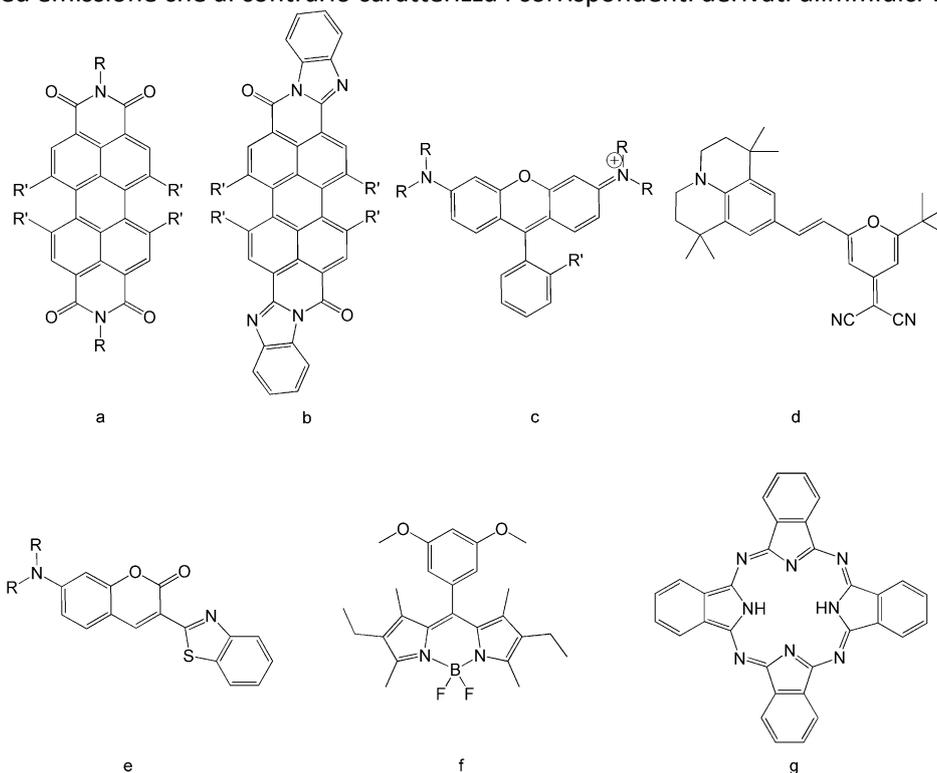
Fig. 2 - a) Chelato di itterbio a chelante pirazolonico e co-legante fenantrolico; b) spettri di assorbimento ed emissione del legante e c) sua struttura a raggi X; d) dimostratore di concentratore incolore a base PMMA contenente il derivato OPyr-Yb-Phen

### Pannelli concentratori

La ricerca condotta presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università Milano-Bicocca, ha altresì permesso di ottenere rilevanti risultati anche nel campo dei pannelli concentratori, sia a base di fluorofori organici standard (lo Schema 2 riporta una selezione delle varie classi di cromofori proposti per questo tipo di applicazione), sia a base di *quantum dots* colloidal di tipo *core-shell* specificatamente progettati per questo tipo di applicazione. In entrambi i casi è stato possibile sia ottenere materiali luminescenti ad elevate prestazioni, sia produrre dei dimostratori di pannelli concentratori a base PMMA per polimerizzazione diretta in massa di una soluzione di materiale luminescente nel monomero prescelto.

Per quel che riguarda i fluorofori organici, abbiamo focalizzato la nostra attenzione sui derivati perilenmono- e diimidici. La scelta è stata dettata dall'estrema efficienza di luminescenza ed elevatissima inerzia chimica di questo tipo di materiali. In particolare, ci siamo dedicati alla sintesi di derivati

monoimmidici donatore-accettore in grado di mitigare significativamente la sovrapposizione tra assorbimento ed emissione che al contrario caratterizza i corrispondenti derivati diimmidici<sup>5</sup>.



Schema 2 - Classi di derivati luminescenti utilizzabili in concentratori luminescenti: a) perilenediimmidi, b) perilenebisimidazoli, c) rodamine, d) dye lasers, e) cumarine, f) BODIPY, g) ftalocianine

La Fig. 3 mostra un dimostratore di concentratore a base perilenmonoimmidica sotto illuminazione da parte di un simulatore solare standard AM 1.5. Si noti l'estrema concentrazione della luminescenza riemessa in corrispondenza dei bordi della lastra.

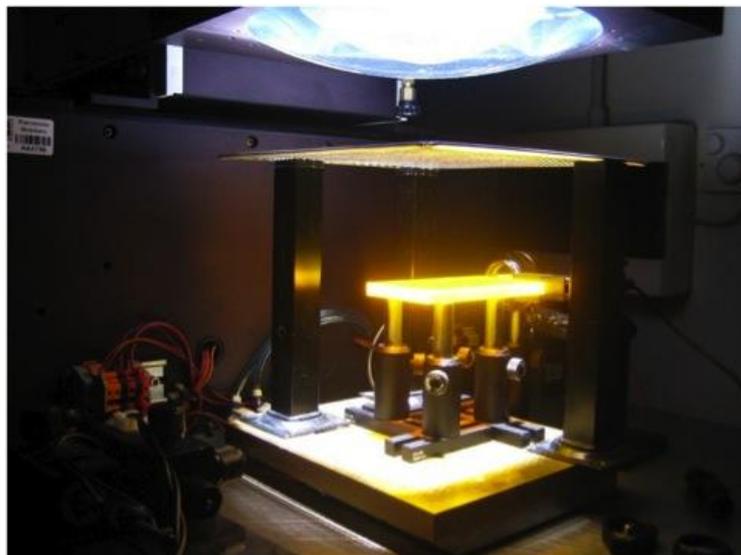


Fig. 3 - Dimostratore di concentratore luminescente sotto illuminazione di simulatore solare AM 1.5

Da ultimo, abbiamo avviato un'attività esplorativa relativa all'utilizzo di *quantum dots core-shell* luminescenti quali droganti attivi delle lastre. La peculiare separazione spettrale che caratterizza questi derivati è una diretta conseguenza della loro struttura. Nella quasi totalità dei *quantum dots core-shell* descritti in letteratura, la presenza della *shell* è unicamente votata all'incremento della resa di luminescenza complessiva, risultata possibile impendendo che l'eccitazione ottica localizzata nel *core* sia in

grado di raggiungere i siti difettivi, presenti prevalentemente alla superficie del nanocristallo. Nel caso dei nanocristalli *core-shell* giganti, sintetizzati presso i Los Alamos National Laboratories nel gruppo del prof. Klimov e selezionati e completamente caratterizzati dal dott. Sergio Brovelli del Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università Milano-Bicocca, l'elemento assorbitivo è la spessa *shell* a alto *gap* ottico di solfuro di cadmio, la quale trasferisce la propria eccitazione al *core* di seleniuro di cadmio (Fig. 4). Esattamente come nel caso dei chelati di lantanidi, il materiale che assorbe la luce e quello che la riemette sono distinti, rendendo quindi possibile una separazione fra spettro di assorbimento ed emissione essenzialmente completa<sup>6</sup>.



Fig. 4 - Dimostratore di concentratore luminescente a base di quantum dots *core-shell* CdSe/CdS

Prevediamo che questo tipo di approccio possa completamente rivoluzionare il campo dei concentratori luminescenti. A differenza dei chelati di lantanidi, i nanocristalli giganti *core-shell* possono essere ingegnerizzati in modo da estendere il loro assorbimento ad una porzione significativa dello spettro visibile, pur mantenendo un'essenziale separazione spettrale tra emissione ed assorbimento. Infatti, in un nanocristallo il *gap* ottico può essere controllato entro ampi limiti tramite il controllo delle dimensioni: più il dominio è piccolo più il suo assorbimento sarà spostato verso il rosso. Il controllo delle dimensioni relative di *core* e *shell* di questo tipo di sistemi, unitamente al ricorso ad un opportuno drogaggio, può quindi permettere di ottenere *shell* esterne assorbitive e *core* interni emissivi in una larga parte dello spettro visibile e vicino infrarosso.

Il futuro dei concentratori luminescenti è brillante e guarda decisamente alle nanotecnologie.

### Bibliografia

- <sup>1</sup>M.G. Debije, P.P.C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 12.
- <sup>2</sup>W.G.J.H. M.van Sark *et al.*, *Opt. Express*, 2008, **16**, 21773.
- <sup>3</sup>A. Tiwari *et al.*, *Solar Cell Nanotechnology*, John Wiley & Sons, 2013.
- <sup>4</sup>A. Sanguineti *et al.*, *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**, 6445.
- <sup>5</sup>A. Sanguineti *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1618.
- <sup>6</sup>F. Meinardi *et al.*, *Nature Photonics*, accettato per la pubblicazione.