

Il International Workshop Photovoltaics: New Frontiers and Applications

di Roberto Giannantonio*, Giuseppe Gigli**, Francesco Matteucci*

*Nanotechnology Living Labs, Dhitech Scarl

Distretto Tecnologico High Tech, Lecce

**Dipartimento di Matematica

e Fisica 'E. De Giorgi'

Università del Salento

francesco.matteucci@dhitech.it

Si è tenuto a Lecce il secondo workshop internazionale dal titolo "Photovoltaics - New Frontiers and Applications". Il workshop è stato un appuntamento in cui ricercatori italiani ed europei si sono confrontati sui nuovi sviluppi in ambito fotovoltaico. Al workshop, che ha registrato oltre 100 ricercatori, sono stati presentati i risultati delle ricerche condotte sui materiali e su varie tipologie di celle fotovoltaiche. In dettaglio, sono stati trattati i materiali ed i dispositivi per celle fotovoltaiche a film sottile, concentratori solari, celle fotovoltaiche di terza generazione - a base di perovskite (MSSC), organiche (OPV), dye sensitized solar cells (DSSC), ibride organiche-inorganiche -, dispositivi elettro e fotovoltacromici e solar fuels



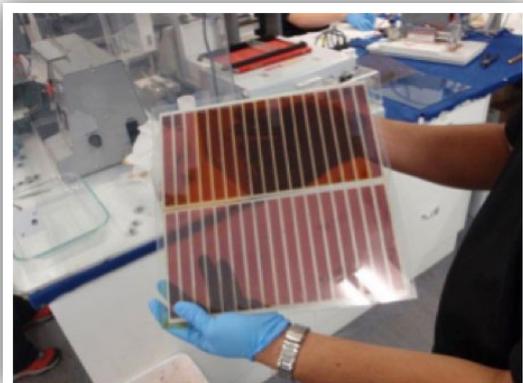
La produzione di energia da fonte rinnovabile è una necessità dettata sia da questioni ambientali che economiche. Grazie alla diminuzione del costo dell'energia prodotta dai sistemi eolici e fotovoltaici e allo sviluppo di sistemi di generazione distribuita dell'energia, il target di produrre in Europa nel 2020 il 20% dell'energia da fonte rinnovabile sarà quasi raggiunto. Nel settore fotovoltaico negli ultimi tre anni la diminuzione del prezzo delle celle a base di silicio di prima generazione - mono o policristallino - sotto da 1 €/Wp ha di fatto messo in crisi tutta la produzione di celle a film sottile, o di seconda generazione, in quanto il costo dell'energia (€/kwh) prodotta da quelle di prima generazione è nettamente inferiore rispetto a quello delle celle di seconda generazione. Inoltre, l'enorme sviluppo tecnologico delle celle di prima generazione ha "relegato" le applicazioni di tutte le altre tipologie di celle fotovoltaiche a mercati quali quello del *Building Integrated Photovoltaics* (BIPV) e dei *portable devices*.

Il secondo workshop internazionale *Photovoltaics - New Frontiers and Applications*, organizzato dal Dhitech - Distretto Tecnologico dell'High Tech Pugliese - in collaborazione con il CNR e l'Università del Salento, grazie ai fondi PON02 del Progetto MAAT - *Molecular Nanotechnology for Health and Environment* - ha rappresentato un importante momento di discussione tra ricercatori operanti nei diversi settori del fotovoltaico. Il presente articolo mostrerà i principali risultati presentati nel workshop e cercherà di tratteggiare brevemente i limiti e le potenzialità delle varie tecnologie/materiali discussi. In dettaglio, il workshop si è sviluppato lungo due giornate di lavori e sono state presentate dieci relazioni plenarie e ventuno comunicazioni orali. Il programma è stato poi completato da una sessione poster, che ha occupato il tardo pomeriggio del primo e del secondo giorno del workshop, dove sono state presentate 43 comunicazioni. Il workshop è stato dedicato al dr. Gianluca Latini, ricercatore del CNR-Nano operante nel settore fotonico-fotovoltaico prematuramente scomparso nel 2011, la cui memoria ed attività scientifica è stata ricordata in diversi interventi di suoi colleghi-collaboratori.

Il programma e il volume degli abstract sono consultabili al sito <http://photovoltaicsworkshop.dhitech.it/>.

DSSC (elettro/fotovoltaico) - Celle a base di Perovskite

I dispositivi fotovoltaici fotoelettrochimici semisolidi (di seguito DSSC o *dye sensitized solar cells*) sono oggetto di numerose ricerche a partire dal 1991, anno di pubblicazione del primo lavoro scientifico sull'argomento da parte di Michael Grätzel e Brian O'Regan. Ad oggi, su tali dispositivi e sui relativi materiali che li compongono sono comparse oltre 3.000 pubblicazioni scientifiche e 2.000 domande di brevetto.



Inoltre, diversi progetti industriali sono in corso nel tentativo di commercializzare tali dispositivi. Attualmente, però, nessuna azienda produce e commercializza DSSC su volumi "industriali" per motivi tecnico-economici riconducibili ad un non ottimale ottenimento di un accettabile compromesso tra costo del kWh prodotto/efficienza e stabilità del dispositivo, ed al fatto che il mercato dell'edilizia sostenibile, uno dei due mercati a cui si rivolgono le DSSC, non ha ancora raggiunto gli importanti volumi attesi. Nel corso del workshop sono state presentate ricerche mirate allo sviluppo di nuovi materiali per DSSC che possano aumentarne l'efficienza, attualmente intorno al 12% su

piccola area e al 5-7% su larga area, e la stabilità, minata da fenomeni quali fotodegradazione dei materiali, fuoriuscita di soluzione elettrolitica, diffusione di inquinanti dall'esterno e corrosione dei sigillanti. In particolare, sono state presentate le seguenti ricerche in ambito DSSC:

- coloranti organici innovativi, sviluppati a partire da diversi approcci sintetici, o impiegando più coloranti (*cosensitizers*) che coprono diverse regioni spettrali in un solo dispositivo;
- nuove architetture per il fotoanodo a base di nanoTiO_2 mesostrutturata di diverse dimensioni, nanoTiO_2 additivata con nanotubi di carbonio (CNT) e/o grafene, AZO e diversi strati di nanoTiO_2 ;
- nuovi approcci per aumentare la stabilità delle DSSC o per comprenderne i meccanismi di degrado.

In dettaglio il Dr. Zani, del CNR-ICCOM di Firenze ed il Prof. Suranna, del DICATEch (Politecnico di Bari), hanno presentato la sintesi e la caratterizzazione chimica e tecnologica, cioè in DSSC, di nuovi coloranti organici con architettura D- π -A e D-A- π -A. Sono stati inoltre evidenziati i vantaggi dell'impiego di co-sensibilizzatori, sintetizzati ad hoc, nell'ottimizzazione delle proprietà di *light-harvesting* dei dispositivi. Il Dr. Zanotti, del CNR-ISM di Roma, ha mostrato la sintesi e la caratterizzazione di coloranti per DSSC a base di ftalocianine complessate con diversi ioni metallici.

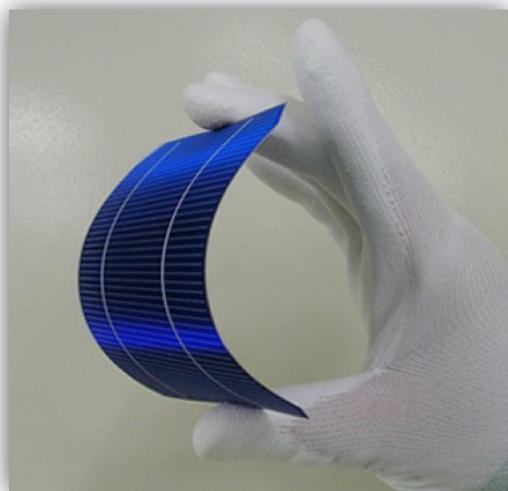
La Prof.ssa Barolo, dell'Università di Torino, ha mostrato come tramite un approccio multivariato chemiometrico (DoE, *Design of Experiment*) si possano arrivare a progettare le condizioni sperimentali per ottenere DSSC che massimizzino l'efficienza e la stabilità dei materiali impiegati, mentre la Prof.ssa Tresso, del Politecnico di Torino, ha mostrato i materiali e la tecnologia di fabbricazione di DSSC su supporto flessibile, senza TCO, trasparenti e adattabili a forme complesse.

A livello di ricerca di base, a partire dal 2012, grazie alle ricerche di Henry Snaith, al fine di ovviare ai problemi tecnici della limitata stabilità ed efficienza delle DSSC, sono in corso numerosi studi su una nuova tipologia di dispositivi fotovoltaici fotoelettrochimici solidi a base di perovskiti (di seguito MSSC - *mesosuperstructured solar cells*). Da evidenziarsi che, grazie al rapido sviluppo delle prestazioni delle MSSC, in dettaglio efficienza su piccola area >15% e basso costo delle materie prime e delle tecnologie di produzione, sono state costituite le prime start-up mirate a sviluppare know-how e realizzare i primi prototipi su larga-area di MSSC. Nel corso del workshop sono state presentate sia ricerche in ambito MSSC mirate alla comprensione e alla modellazione del comportamento e delle proprietà fotofisiche dei dispositivi e dei relativi materiali/interfaccia tra i diversi materiali, sia alla realizzazione e alla caratterizzazione di dispositivi MSSC di piccola e larga area. In dettaglio, i due interventi delle Dr.ssa Pedrozza (IIT di Milano) e Colella (CNR-Nano di Lecce) hanno illustrato le principali proprietà fotofisiche e ottico/strutturali delle MSSC - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e Cl-doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - evidenziando il ruolo dell'interfaccia e degli spessori dei/tra i vari strati. Da evidenziare, inoltre, i diversi interventi mirati alla caratterizzazione e comprensione dei meccanismi di funzionamento delle MSSC, tra cui quelli del Dr. Ruani, CNR-ISMN di Bologna, e della Dr.ssa Alberti, CNR-IMM di Catania. L'intervento del Prof. Di Carlo ha mostrato la realizzazione di moduli monolitici di MSSC (efficienza pari al 4,5%) connessi in serie e di larga area (100

cm²), impiegando tecnologie di fabbricazione riproducibili. Diversi interventi, inoltre, sono stati dedicati alla modellistica molecolare applicati alle DSSC e alle MSSC, tra cui quelli del Dr. De Angelis, CNR-ISTM di Perugia, e del Dr. Mattoni, del CNR-IOM di Cagliari, che hanno mostrato come, grazie ai recenti sviluppi in questo ambito, sia possibile impiegare la matematica computazionale per supportare la progettazione e lo sviluppo di materiali per DSSC e MSSC. Per quanto riguarda lo sviluppo di dispositivi fotoelettrochimici per applicazioni nel settore BIPV, in particolare nelle *smart windows*, sono da evidenziarsi i lavori sui dispositivi elettrocromici alimentati da DSSC, Dr.ssa Serantoni di TRE-Tozzi Renewable Energy, e sui dispositivi plasmocromici, Dr. Manca di iit di Lecce.

Celle fotovoltaiche organiche ed ibride

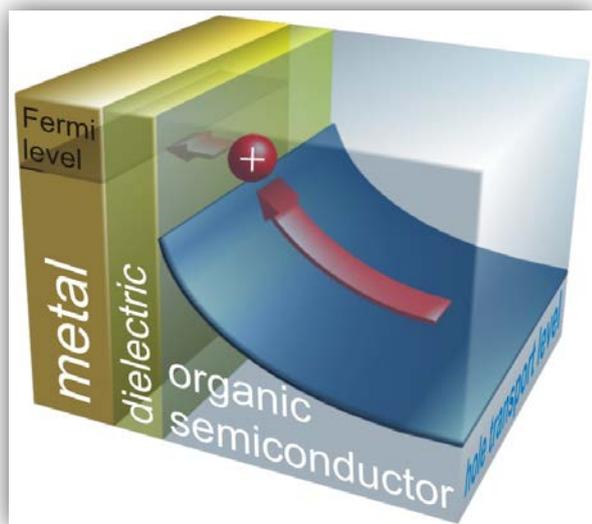
Il workshop ha visto la partecipazione dei principali gruppi italiani e di molti gruppi internazionali attivi nella ricerca di sistemi fotovoltaici organici e ibridi organici-inorganici. In particolare, Franco Cacialli (University College London e London Centre for Nanotechnology, UK) ha presentato i risultati dello studio finalizzato al controllo delle interazioni intermolecolari basato sull'organizzazione gerarchica di semiconduttori polimerici per la riduzione dell'impaccamento molecolare che determina red-shift e quenching della luminescenza. Cacialli ha descritto le proprietà di sistemi denominati *threaded molecular wires* tra i quali, ad esempio, quelli costituiti da poly(*para*-phenylene), poly(4,4'-diphenylene vinylene) or poly(9,9'-fluorene) infilati in anelli di α - o β -ciclodestrina. L'approccio supramolecolare consente di spostare verso il blu la fotoluminescenza dei semiconduttori polimerici e di aumentarne l'efficienza, conservando tuttavia il trasporto di carica e quindi l'elettroluminescenza allo stato solido. Cacialli ha inoltre illustrato le proprietà di nanofibre basate su poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) le cui proprietà ottiche e di trasporto pure risultano fortemente influenzate dalle interazioni intermolecolari. L'elevata cristallinità dei film nanostrutturati determina una mobilità di carica particolarmente interessante per lo sviluppo di sistemi quali i field-effect transistors (FETs) e i diodi fotovoltaici (PVDs). Carlos Silva (Université de Montréal, Canada) ha presentato i risultati dello studio sulla dinamica di foto-generazione dei polaroni ovvero dei portatori di carica in polimeri semiconduttori all'interfaccia polimero/fullerene. Prelevando lo spettro di risonanza Raman risolto nel tempo, ottenuto in seguito a fotoeccitazione ultraveloce, Silva ha determinato, in particolare, che i tempi caratteristici di formazione dei polaroni risultano inferiori ai 300 fs. Olle Inganäs



(Linköping University, Sweden) ha riassunto lo stato dell'arte sulle bulk heterojunctions fullerene-free. In particolare, Inganäs ha evidenziato come le proprietà di assorbimento ottico e l'efficienza di formazione di charge carriers di eterogiunzioni polimero/polimero e molecola-D/polimero-A inizino a risultare oggi superiori a quelle ottenibili utilizzando fullerene come accettore. Attraverso l'utilizzo di alcuni *polymer processing tools*, Natalie Stingelin (Imperial College London, UK) ha mostrato come controllare le trasformazioni di fase e l'organizzazione allo stato solido di semiconduttori organici utilizzati per la realizzazione di dispositivi OPV e OFET. In particolare, la Stingelin ha illustrato alcune correlazioni stabilite tra le proprietà strutturali ed elettroniche di dispositivi OPV e le loro principali proprietà funzionali: corrente di corto-circuito (J_{sc}), tensione ad anello aperto (V_{oc}) e fill factor (FF). Le

proprietà morfologiche risultano anche influenzare la dinamica degli stati a trasferimento di carica. Francesca Brunetti (Università di Roma Tor Vergata) ha illustrato le proprietà di celle solari organiche realizzate utilizzando un elettrodo in grafene al posto dell'usuale elettrodo in indium tin oxide (ITO). Strutture 3D reticolari sull'elettrodo di grafene cedono allo stesso le proprietà di un cristallo fotonico che consentono di incrementare l'assorbimento ottico del 27% rispetto ad un elettrodo non strutturato. Dispositivi costituiti da P3HT:PCBM, quale strato attivo, da PEDOT:PSS o MoO_3 , quale strato HTL, e da un elettrodo in grafene multistrato mostrano efficienze dell'1,5%. L'efficienza risulta pari alla metà di quella ottenuta utilizzando ITO al posto del grafene. Giuseppe Marzano (Università di Bari) illustra l'approccio DHAP (Direct Hetero-Arylation Polymerization) quale alternativa alle reazioni di cross-coupling (ad esempio, Stille), non facilmente scalabili, alla sintesi di polimeri semiconduttori. In particolare, Marzano discute la sintesi di un copolimero ternario random basato su benzotriazolo e benzotriadiazolo come unità accettore e benzoditiofene come donatore. Alessandra Operamolla (Università di Bari) ha illustrato la sintesi di una famiglia di semiconduttori organici con struttura push-pull, aventi gruppi terminali alchiltioacetilici, utilizzati come terzi elementi in bulk heterojunction solar cells. In particolare, la Operamolla ha mostrato come

l'efficienza di una cella OPV costituita da P3HT:PCBM e da un terzo elemento con core benzotriazolico e sostituenti periferici tioacetilici risulti superiore del 20% rispetto alla medesima cella priva di additivi. I gruppi alchiltioacetilici consentono una migliore solubilità e compatibilità del terzo elemento nella miscela a beneficio di light harvesting e generazione di carica. Aurora Rizzo (CNR-NNL) ha illustrato i più recenti lavori relativi allo sviluppo di sistemi fotovoltaici basati su strati autoassemblati di nanocristalli semiconduttori, aventi proprietà di assorbimento anche nel NIR. In particolare, la Rizzo ha discusso sull'ingegnerizzazione dei capping layers posti sulla superficie di nanocristalli di PbS che consente di ottenere per via umida eterogiunzioni all-inorganic basate su TiO₂ quale accettore di elettroni. Le efficienze ottenute grazie al controllo fine della morfologia delle eterogiunzioni risultano pari al 3%. Giuseppe Mattioli (CNR-ISM) ha illustrato lo studio teorico, effettuato mediante un approccio multiscala basato su calcoli ab-



initio, delle caratteristiche dell'eterogiunzione ibrida ternaria P3HT/ZnPc/ZnO. L'intercalazione di zincoftalocianina migliora l'iniezione di elettroni in ZnO e porta a un aumento della power conversion pari al 50%, come verificato attraverso specifiche misure sperimentali effettuate su eterogiunzioni planari.

Fotovoltaico in film sottile, sistemi bio-inspired e solar fuels

Gianluca M. Farinola (Università degli Studi di Bari e CNR ICCOM) ha illustrato la sintesi e le proprietà di fotoconvertitori ibridi bio-organici, ottenuti attraverso funzionalizzazione covalente del centro di reazione di un fotoenzima presente sul batterio fotosintetico *Rhodobacter Sphaeroides*. Antenne basate su core bis-tiofene benzotriazolico o bis-tiofene tiazolochinossalina consentono di estendere

le proprietà di light harvesting dell'enzima. Farinola ha mostrato anche come la funzionalizzazione selettiva dei sistemi bio-organici ne consenta l'ancoraggio a grafene o l'incorporazione in membrane per lo sviluppo di fotoelettrodi ed altri dispositivi optoelettronici. Giuseppe Calogero (CNR-IPCF) ha illustrato lo studio teorico, la caratterizzazione spettroscopica e le proprietà funzionali di dyes biomimetiche ottenuti modificando il core del sensibilizzatore naturale 2-phenyl-1-benzopyrylium (flavylium). Il sistema 7-(N,N-diethylamino)-3',4'-dihydroxyflavylium definisce una struttura D- π -A simile ad un sensibilizzatore *push-pull* che mostra un'efficienza di conversione pari al 3,6%, una tensione a circuito aperto pari a 0,4 V e una densità di corrente di cortocircuito di 16 mA/cm². Alessandro Abbotto (Università di Milano-Bicocca) ha illustrato le tecnologie sviluppate dal suo gruppo di ricerca, dalla sintesi di sensibilizzatori organici, organometallici e metal-free, allo sviluppo di elettroliti quasi-solidi e iodine-free, alla sintesi di sottosistemi basati su TiO₂ nanostrutturato. In particolare, Abbotto ha discusso l'applicazione di sensibilizzatori aventi geometria multi-branched nella generazione di idrogeno da acqua indotta da irraggiamento solare. Infine, Abbotto ha introdotto EnerCHEM che, in seno Società Chimica Italiana, sostiene lo sviluppo della Chimica delle Energie Rinnovabili. Lucio Claudio Andreani (Università di Pavia) ha esposto i risultati di uno studio teorico di celle solari di silicio microcristallino (mc-Si) in film sottile integrate in strutture fotoniche ordinate, disordinate e ibride. Le simulazioni elettro-ottiche agli elementi finiti mostrano che, ottimizzando la distribuzione delle strutture ordinate e delle strutture disordinate, è possibile migliorare il light trapping e, minimizzando la ricombinazione di carica superficiale, è possibile ottenere celle in film sottile aventi caratteristiche analoghe alle celle fotovoltaiche ottenute da wafers di silicio. Cosimo Gerardi (STMicroelectronics e 3SUN) ha presentato una sintesi delle attività orientate allo sviluppo di celle solari in film sottile, caratterizzate da un'elevata efficienza in modulo ed ottenute attraverso processi che consentono di produrre sistemi fotovoltaici a costi competitivi rispetto alle celle in silicio massivo. Oltre ai sistemi α -Si, mc-Si, CdTe e CIGS, Gerardi ha discusso le potenzialità di celle bulk heterojunction ibride, inorganico-inorganico e organico-inorganico, ottenute per solution processing.

Conclusioni

Il workshop è stato un momento di networking delle varie unità scientifiche operanti nel settore, al fine di consolidare le collaborazioni in vista di future ricerche o attività di fund-raising. Nel caso delle MSSC, argomento scientifico/tecnologico di notevole interesse nella comunità “fotovoltaica”, il workshop ha evidenziato come, grazie alle ricerche mirate alla comprensione dei meccanismi di funzionamento di tali dispositivi, si potrà poi pensare di portarli ad una produzione su scala industriale. La limitata partecipazione di rappresentanti del mondo industriale ha confermato come in Italia siano poche le iniziative imprenditoriali che hanno creduto o credono nello sviluppo industriale dei dispositivi fotovoltaici di terza generazione. Eventi come il workshop e strutture quali gli ILO (Industrial Liaison Office), i TT office (Technology Transfer Office) o i Living Labs stanno acquisendo esperienza nella valorizzazione dei risultati delle ricerche in ambito fotovoltaico. In questa direzione, infatti, anche durante il workshop diverse presentazioni hanno mostrato gli aspetti applicativi e i potenziali problemi/soluzioni nel caso di produzione di questi dispositivi su scala pilota. In conclusione, il workshop ha mostrato l’ottimo livello scientifico della

comunità europea, ed in particolare italiana, nel settore del fotovoltaico di terza generazione. L’obiettivo di tali eventi di disseminazione, finanziati tramite progetti di ricerca pubblico/privati, è quello di favorire la collaborazione sempre più stretta tra la comunità scientifica ed il mondo industriale/imprenditoriale, anche grazie a strutture preposte alla valorizzazione dei risultati della ricerca, affinché si sviluppino iniziative “business-oriented” nel settore del fotovoltaico di terza generazione che possano poi originare ecosistemi dell’innovazione in grado di orientare futuri investimenti privati e/o pubblici in questo settore dalle notevoli potenzialità di mercato.

