



IL RUOLO DELLA CHIMICA NEI
TEMI TECNOLOGICI DELL'ENERGIA
CNR - AULA CONVEGNI - P.le Aldo Moro 7, Roma
21 giugno 2011

La chimica nelle celle fotovoltaiche DSSC

Francesco Matteucci

SOMMARIO

Introduzione Gruppo Tozzi

Sviluppo del progetto DSSC

Principio di funzionamento delle celle DSSC

La chimica nelle DSSC

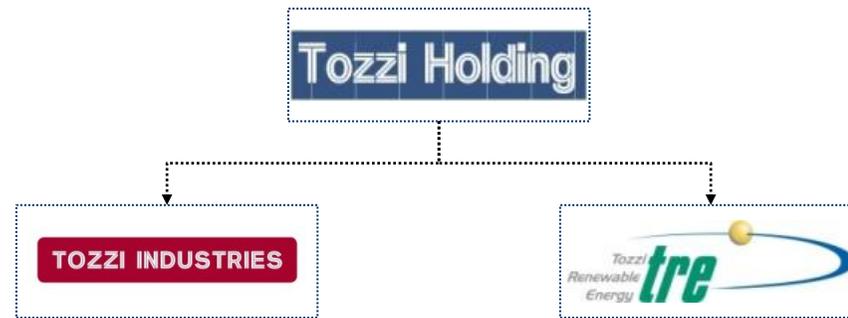
Chimica – R&S - DSSC

Introduzione Gruppo Tozzi

GRUPPO TOZZI

La storia di Tre S.p.A. è fortemente legata a quella del Gruppo Tozzi, impresa italiana con un'esperienza di oltre cinquant'anni nei settori dell'impiantistica elettro - strumentale e dei quadri elettrici di strumentazione.

Oggi il Gruppo Tozzi presenta un'offerta di servizi e prodotti ampiamente diversificata e in seguito alla riorganizzazione avvenuta nel 2006, il Gruppo è attualmente controllato da Tozzi Holding, guidata dalla famiglia Tozzi



Installazioni elettro -strumentali: storico core business del Gruppo Tozzi oggi gestito dalla sub-holding Tozzi Industries

Energie rinnovabili: Il Gruppo Tozzi definisce compiutamente la propria “green identity” attraverso la costituzione di Tre S.p.A Tozzi Renewable energy che promuove e sviluppa impianti di produzione (idroelettrico, fotovoltaico, eolico e biomassa), sino alla fase di cantierizzazione e successivo esercizio.

TOZZI RENEWABLE ENERGY

TRE

Pioniera tra gli operatori privati che investono nelle fonti rinnovabili, Tre si presenta sul mercato come soggetto industriale in grado di portare a compimento l'iter necessario alla messa in esercizio di un impianto, potendo contare sulle diverse competenze delle società di Tozzi Holding.

Le attività di Tre S.p.A:

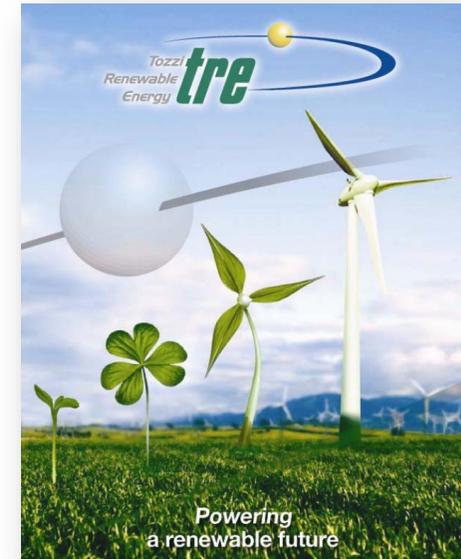
- **Realizzazione di impianti;**
- **Produzione di Energia Elettrica;**
- **Vendita di Energia Elettrica;**
- **Ricerca e Sviluppo;**

ATTIVITA'

- La TRE è attiva nello sviluppo e nella gestione di impianti mini-idroelettrici, fotovoltaici, parchi eolici on shore e off shore ed impianti a biomassa (sia solida che liquida) attraverso le diverse società partecipate;
- Oltre a produrre e vendere energia elettrica, Tre si propone, attraverso le società di Tozzi Holding, come EPC contractor per gli impianti di produzione di energia da fonti rinnovabili;
- Con l'obiettivo di essere sviluppatore e produttore di tutte le tecnologie necessarie a realizzare impianti per la generazione distribuita di energia da fonte rinnovabile, Tre ha avviato insieme ad alcune sue società partecipate progetti di ricerca, che toccano due macro ambiti:

produzione di energia rinnovabile (turbine eoliche di piccola taglia, celle fotovoltaiche di terza generazione, olio vegetale da Jatropha e altre oleaginose);

produzione e impiego di H₂ da fonte rinnovabile (Elettrolizzatori PEM, Fuel Cell PEM, fitodepurazione da microalghe).



IMPIANTI IN ESERCIZIO - COSTRUZIONE

Wind Farms

Plant	Installed Capacity (Mw)	Yearly Production (Mwh)	Operating Hours (hhhh)
Total Operating	171	374.231	2.278
Total Under Costruction	190,5	416.895	2.230
Total Wind Power	361,5	791.126	2.226

CALVELLO



Hydro power plants

Plant	Installed Capacity (MW)	Yearly Production (MWh)	Operating Hours (hhh)
Total Operating	49.65	105.042	2.115
Total Under Construction	8,4	25.000	2.976
Total Hydro Power	58,08	130.042	2.239

MALLERO



Photovoltaic Power Plants

Plant	Installed Capacity (Mw)	Yearly Production (Mwh)	Operating Hours (hhhh)
Total Operating	70.0	87.500	1250
Total Under Costruction	68.0	102.000	1500
Total PV Power	138.0	189.500	1310

SANT'ALBERTO PLANT



ALTRE ATTIVITA' DA FONTE RINNOVABILE

ALTRE ATTIVITA' DA FONTE RINNOVABILE

JATROPHA CURCAS

TRE è coinvolta nello sviluppo di piantagioni di Jatropha Curcas con lo scopo di assicurare la fornitura di olio vegetale per i relativi impianti a biomassa liquida in fase di sviluppo.

- **Jatropha Curcas** è un arbusto nativo del Centro America ed è tradizionalmente coltivato come recinto vegetale in molti paesi tropicali e sub-tropicali
- è facilmente coltivabile; infatti può crescere in terreni degradati e in zone soggette a scarse precipitazioni (350-700 mm) e può essere irrigato anche con acque di scolo;
- comincia la produzione di frutti dopo la seconda stagione delle piogge; raggiunge la maturità al quinto anno ed ha una vita produttiva di più di 25 anni;
- in condizioni ideali la sua produttività può raggiungere 1 e 6 tonnellate di semi per ettaro;
- in condizioni ottimali i semi ottenuti possono produrre olio per una quantità pari a più del 35% del loro peso per ettaro coltivato;
- i semi di Jatropha possono anche essere bruciati per produrre energia, utilizzati come eccellente fertilizzante organico e come materia prima per sapone di bassa qualità.

**Pianta di
Jatropha**



Frutto di Jatropha



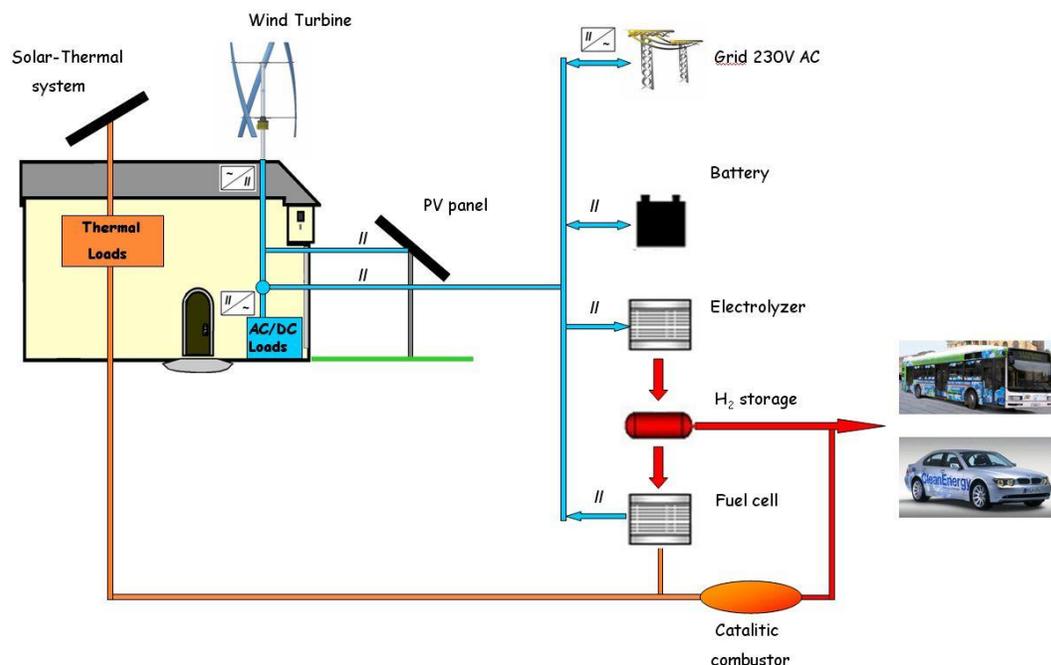
**Semi di
Jatropha**



PROGETTI DI RICERCA E SVILUPPO

RICERCA E SVILUPPO NEL SETTORE ENERGIE RINNOVABILI

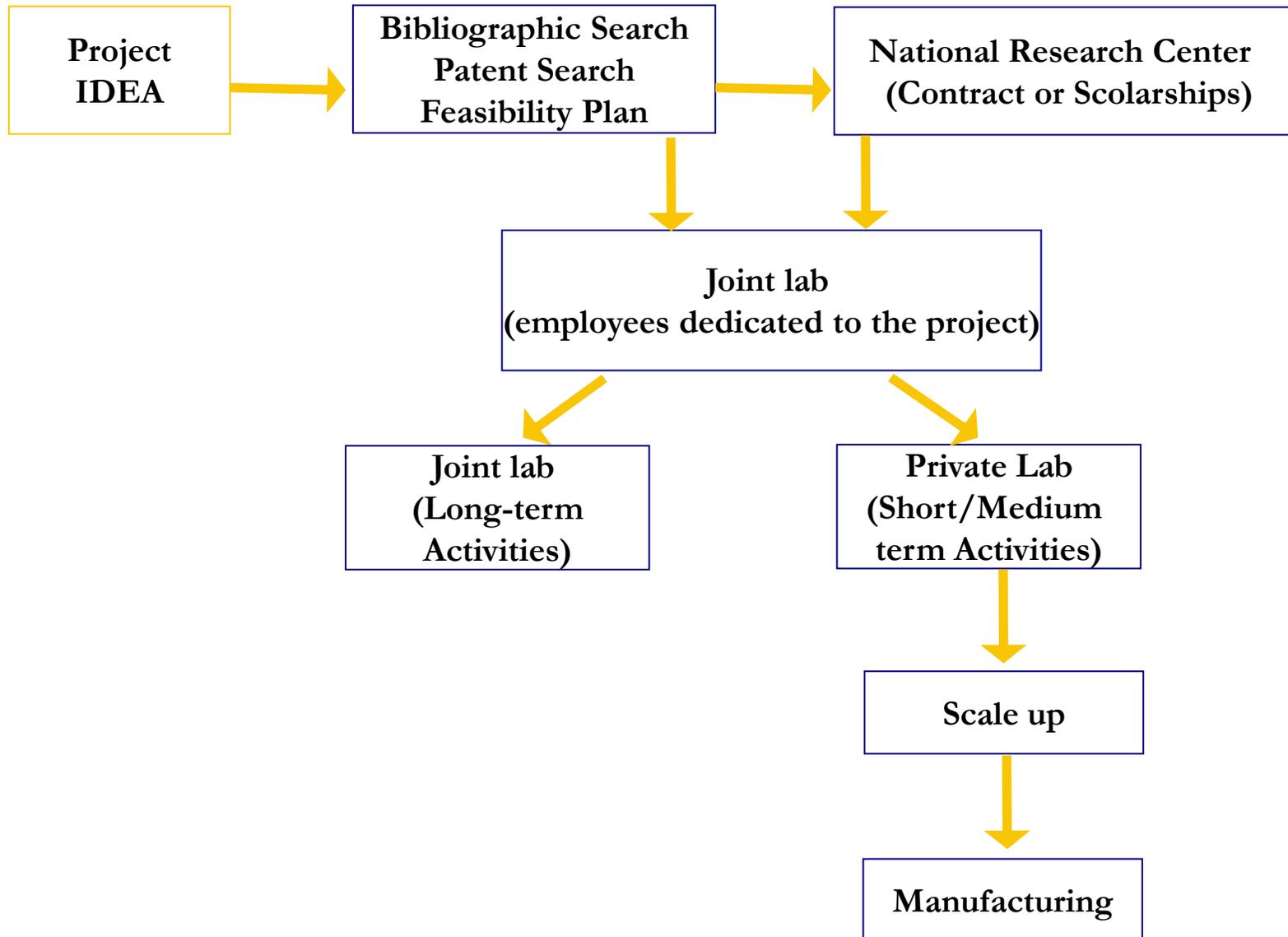
Sistemi di generazione distribuita (DGs): è un sistema di produzione di energia di piccole dimensioni (10kW-10MW) situato nel sistema di distribuzione vicino al punto di consumo..



PROGETTI DI RICERCA E SVILUPPO

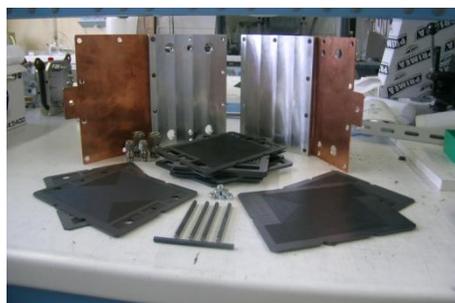
- 1) Celle fotovoltaiche foto-elettrochimiche (**DSSC**) – **Daunia Solar Cell** - 7 Ricercatori
- 2) Turbine micro e minieoliche – **Tozzi Nord** – 11 Ricercatori (14 Dipendenti)
- 3) Produzione e impiego di H₂ da fonte rinnovabile – **TRE** - 4 Ricercatori
- 4) Impiego di microalghe nella fito-depurazione – **TRE** – 1 Borsa di Dottorato finanziata ad UNIBO

LAB to FAB strategy



RICERCA E SVILUPPO NEL SETTORE ENERGIE RINNOVABILI

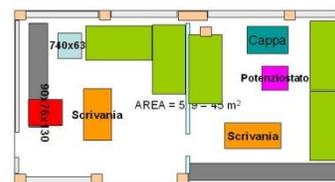
- Tecnologie per la produzione e impiego di idrogeno - Lo scopo del progetto è lo sviluppo, la realizzazione e la produzione di sistemi per la produzione (elettrolizzatori) di idrogeno (H₂) e l'impiego dello stesso per produrre energia elettrica (celle a combustibile o fuel cell) basati su tecnologia PEM (polymer electrolyte membrane). Inoltre, il progetto mira a sviluppare tutto il know-how necessario alla progettazione e alla realizzazione di sistemi che impiegano l'idrogeno quale vettore energetico: in dettaglio, tali sistemi impiegano la fonte di energia rinnovabile per produrre idrogeno e, successivamente, a richiesta dell'utente, impiegano l'idrogeno prodotto e stoccato per alimentare una cella a combustibile che produrrà l'energia richiesta.
- Il progetto è stato avviato nel Febbraio 2007 in collaborazione con il CNR-ITAE di Messina. Attualmente sono stati progettati, realizzati e collaudati presso i laboratori ITAE di Messina (Jointlab CNR – Tozzi) da personale Tozzi e personale del CNR uno stack fuel cell PEM ed un elettrolizzatore PEM ed è in fase di realizzazione il sistema fuel cell ed elettrolizzatore corredato del sistema di controllo. Inoltre, a carattere dimostrativo è stata realizzata e testata una bicicletta a pedalata assistita alimentata ad idrogeno ed entro fine 2010 sarà allestito a Mezzano il laboratorio di Ricerca Tozzi sulle tecnologie ad idrogeno, dove verranno svolte le attività di collaudo ed ottimizzazione dei prodotti sviluppati.



**Componenti
Stack Fuel Cell
PEM**



**Bicicletta a pedalata assistita
alimentata ad H₂ realizzata dal
Jointlab CNR-Tozzi**



**Lay-out Laboratorio
Tecnologie Idrogeno
Mezzano**



**Stack
Elettrolizzatore
PEM**

RICERCA E SVILUPPO NEL SETTORE ENERGIE RINNOVABILI

- **Tozzi Nord** fondata a Novembre 2006 come società di R&S nel settore del mini e microeolico, Tozzi Nord ha ideato, sviluppato e testato la gamma dei suoi prodotti puntando a due mercati: produttori di energia elettrica da fonte eolica di piccola taglia e settore residenziale/domestico. Nel primo caso, Tozzi Nord, forte dell'esperienza del Gruppo Tozzi nel settore eolico, ha sviluppato e commercializza dal 2010 due turbine eolica ad asse orizzontale di piccola taglia (TN420 e TN535) il cui target di clienti sono quei cittadini, imprese o imprenditori che vogliono fare un investimento nel rinnovabile, installando in un terreno una o più turbine mini-eoliche e ottenendo ricavo e utile dalla vendita delle'energia elettrica al GSE (Gestore Servizi Elettrici) tramite la tariffa omnicomprensiva al GSE (Finanziaria 2008). Nel secondo caso, Tozzi Nord sta collaudando una turbina eolica ad asse verticale di piccola taglia (TN1.5) il cui target di clienti sono tutti quei cittadini o amministrazioni pubbliche che vogliono installare nel proprio giardino o sul proprio tetto una turbina eolica rientrando nell'investimento tramite i proventi derivanti dalla vendita dell'energia prodotta (Finanziaria 2008).



**Turbina ad asse orizzontale
TN535 (in commercio)**



**Mini-parco eolico con Turbine ad asse
orizzontale
TN420 (in commercio)**

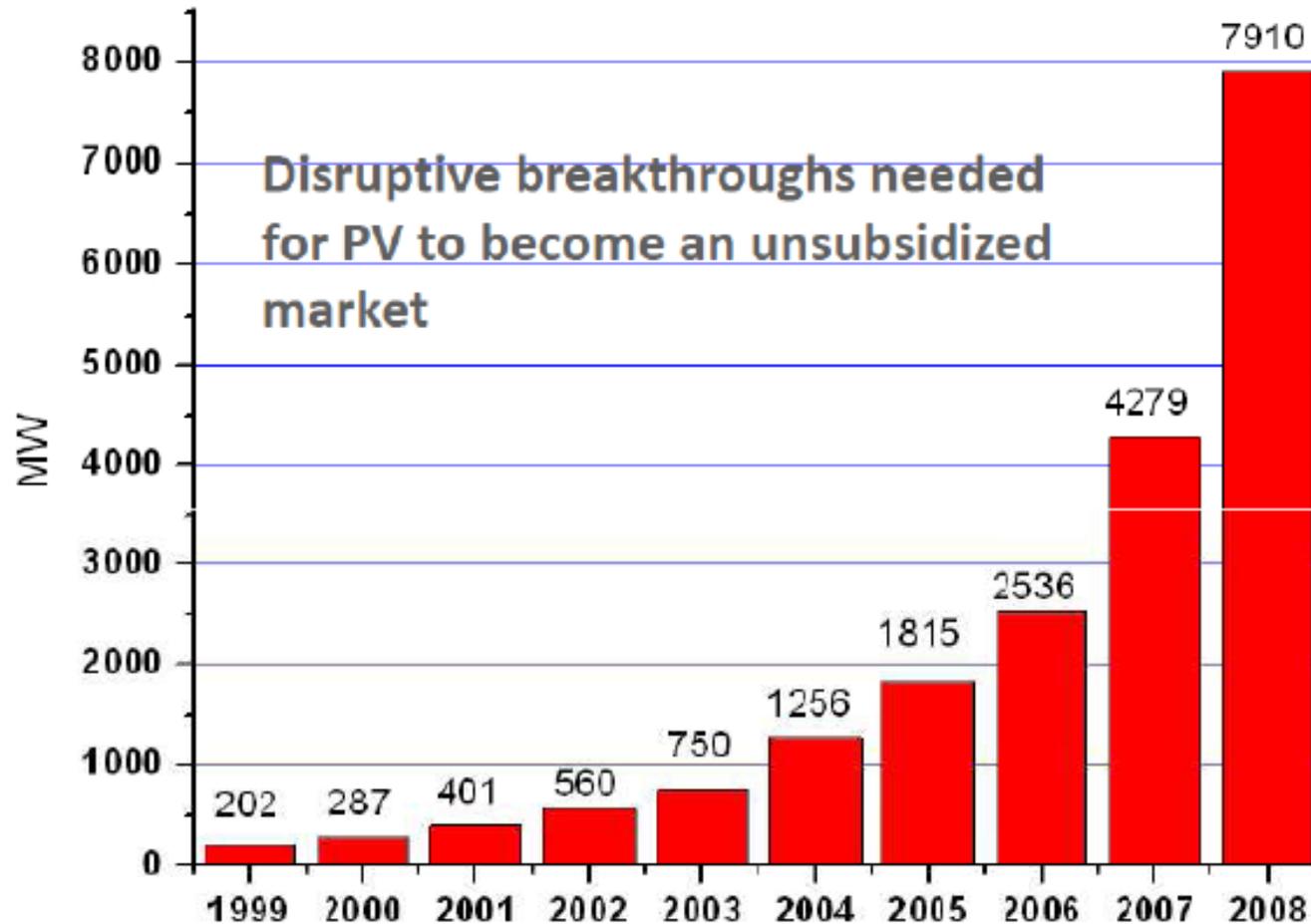


**Turbina ad asse verticale
TN1.5 (in sviluppo)**



Sviluppo del progetto DSSC

PROJECT IDEA



Annual PV production (both crystalline cells and thin-film modules) over the last decade. [Source: Photon International, March 2009]

PROJECT IDEA

Region	North America		Europe			Asia
	California	Ontario	France	Germany	Italy	South Korea
Feed-in tariffs	0.23	0.26-0.51	0.42-0.58	0.33-0.43	0.43-0.48	0.27-0.36
€/kWh		Guaranteed for 20 years				
Average Electricity Rates €/kWh	0.06-0.15	0.04-0.09	0.06-0.10	0.10-0.14	0.10-0.18	0.04-0.06
Solar Insolation Annual Average	5.4	3.44	3.34	2.98	4.21	4.16
kWh/m ² /day	Los Angeles	Toronto	Paris	Munich	Rome	Seoul

*“The market for silicon and inorganics in BIPV will account for **\$2 billion in 2013**”*
(fonte Pira International)

*“the global BIPV market will reach **\$8.2 billion in revenues by 2015** driven by the cost advantage that BIPV can provide versus conventional PV solutions.”*
(fonte GMT Research)

*“revenues from building-integrated PV will grow from about **\$1.8 billion this year 2010**, to reach over **\$8.7 billion in 2016.**”*
(fonte Nanomarkets)

PROJECT IDEA

BIPV – Building Integrated PhotoVoltaics

Funzionalizzazione degli “involucri”:

BIPV-Building Integrated PhotoVoltaics

Posizionando l'impianto fotovoltaico all'esterno degli edifici si consegue l'integrazione architettonica.



I costi degli impianti BIPV sono superiori a quelli degli impianti tradizionali.
Politiche di supporto a livello nazionale (“Nuovo Conto Energia”) e comunitario.



- **VANTAGGI**
- Produzione di energia elettrica
- Isolamento termico
- Ombreggiamento
- Progettazione architettonica
- No costi acquisizione terreni
- Produzione di energia elettrica nel punto di utilizzo (o in prossimità), abbattendo costi e perdite dovuti a trasmissione e distribuzione



PROJECT IDEA

SPECIFICITA'

Buona resa ai bassi livelli di illuminazione

Resa stabile anche per incidenza obliqua

Non necessitano di diodi di by-pass

Bassissima “embedded energy” della cella finale

Processi di fabbricazione puliti



CARATTERISTICHE OPZIONALI

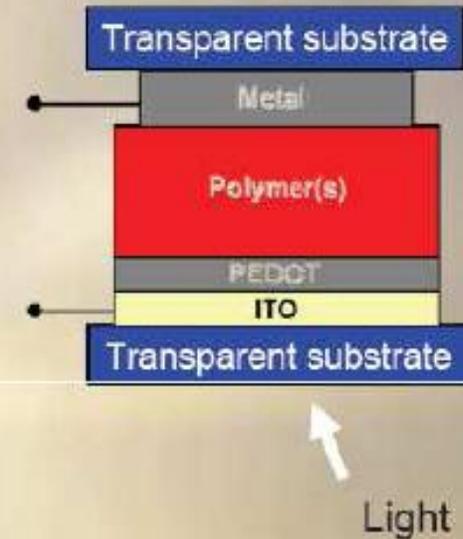
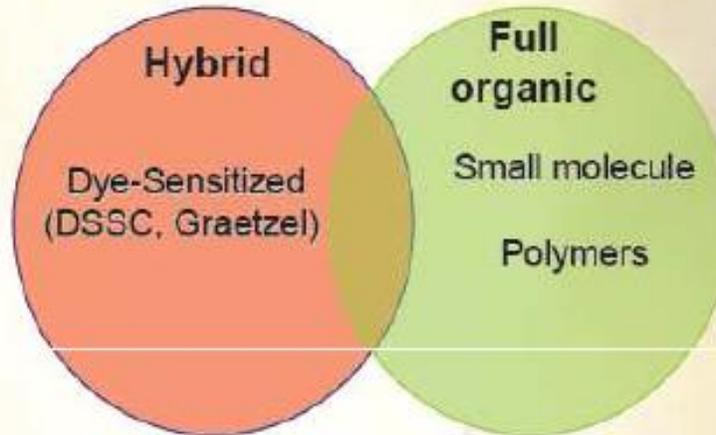
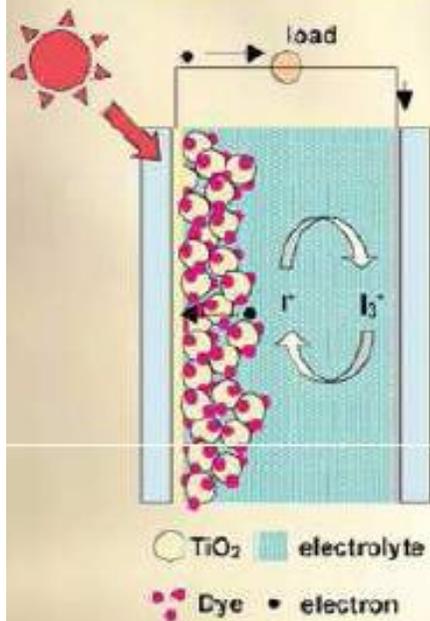
Flessibilità

Colore modulabile

Semitrasparenti e bifacciali

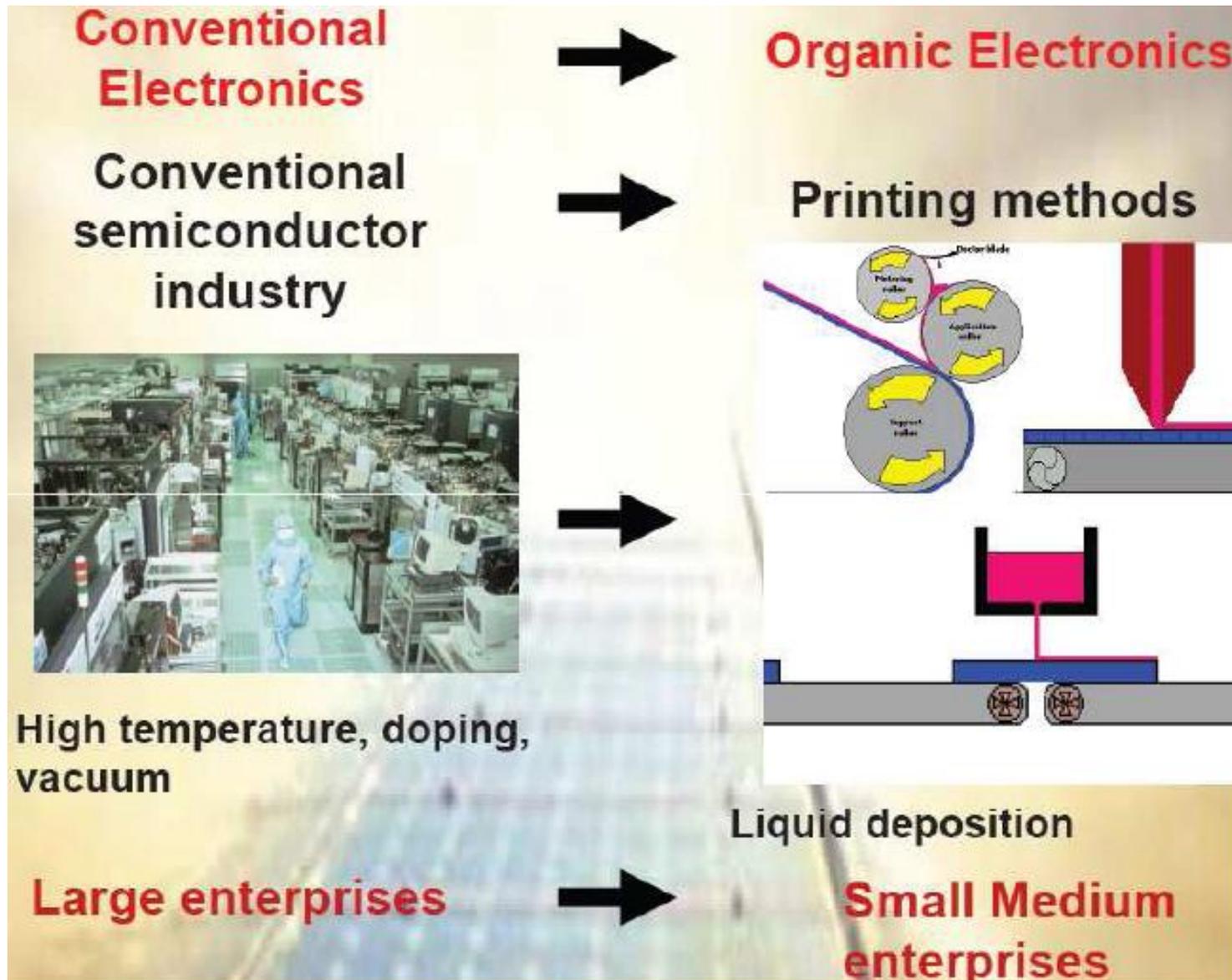
Integrabilità su Vetro, Plastica, Acciaio

Organic photovoltaics

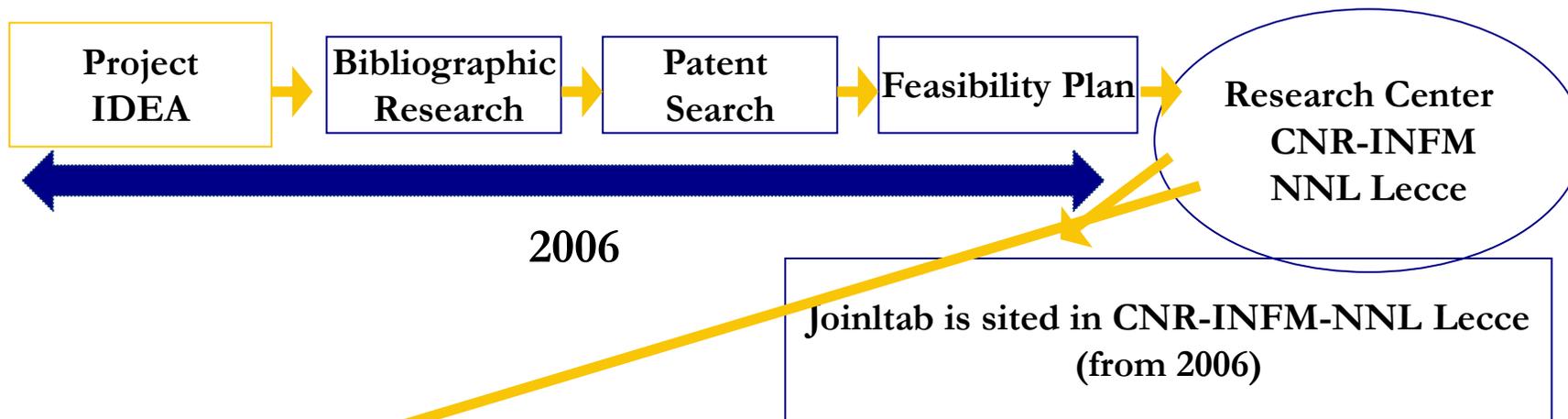


Type	Max lab efficiency	Stability	R&D
Hybrid Dye Sensitized (Graetzel)	~ 11-12%	15 years	University and industry
Full organic solar cells	~ 5%	3 years	University and industry

RICERCA BIBLIOGRAFICA



CELLE FOTOVOLTAICHE FOTO-ELETTROCHIMICHE



Collaborations with:
 CNR – ITAE Messina (counterelectrode)
 POLIMI – NFMLab (electrolytes)
 CNR-ISTEC Faenza (nanoTiO₂ paste)
 CNR – IPCF Messina (organic dyes)
 University of Ferrara (nanoTiO₂)
 University of Bologna (nanoTiO₂)
 Max Planck Institute – Stuttgart (nanoTiO₂)



Material Development Laboratory



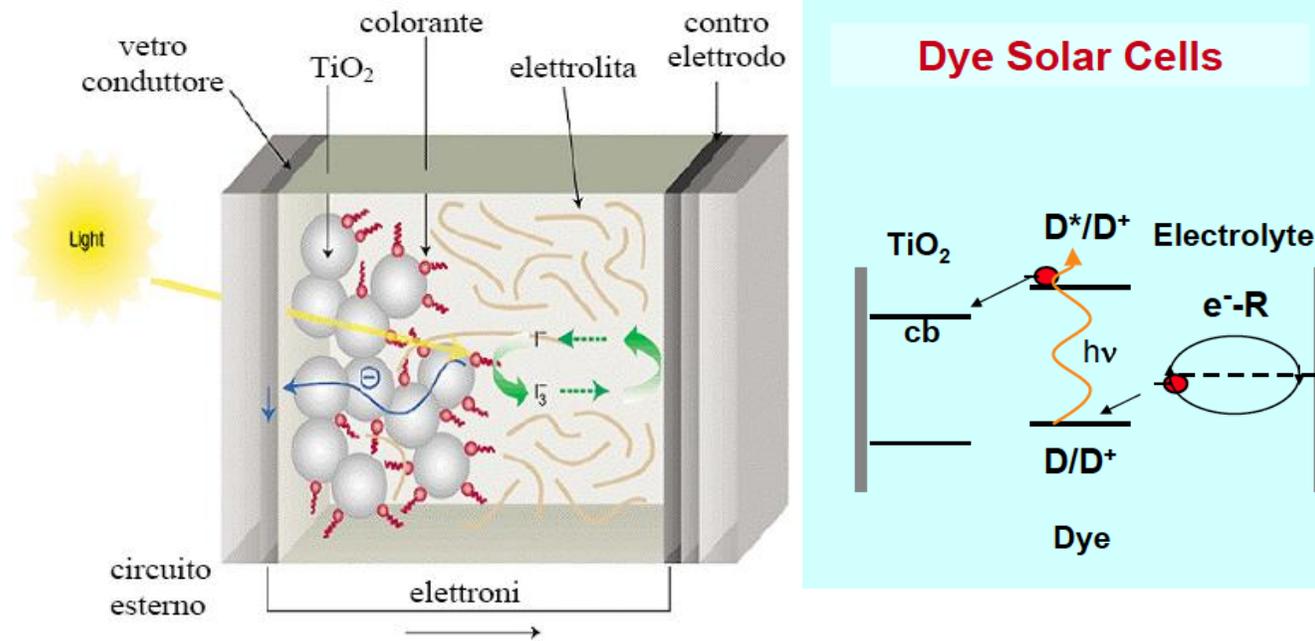
Clean Room Manufacturing cells



DSSC Cell

Principio di funzionamento delle celle DSSC

FOTOSINTESI ARTIFICIALE



Elettrodo di lavoro: Nano biossido di TiO₂

Colorante: Molecola metallorganica (complessi al Rutenio) o totalmente organica

Sostanza di trasporto e⁻: Elettrolita liquido o gel a base della coppia I⁻/I₃⁻

Controelettrodo: Catalizzatore al Pt o carbonio

FOTOSINTESI ARTIFICIALE

L'intero ciclo operativo è riassunto dalle seguenti reazioni chimiche:

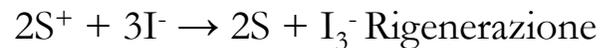
- Anodo (elettrodo di lavoro):



Colorante + Luce \rightarrow Colorante eccitato

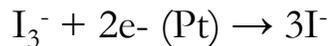


Colorante eccitato + TiO₂ \rightarrow e⁻(TiO₂) + Colorante ossidato



Colorante ossidato + 3I⁻ \rightarrow Colorante + I₃⁻

- Catodo (contro-elettrodo):



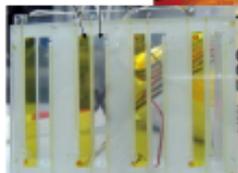
Il colorante fotosensibile viene eccitato dalla radiazione luminosa tramite l'assorbimento di un fotone, corrispondentemente sia ha che l'elettrone compie un salto in energia, passando da un orbitale molecolare di tipo Homo ad uno Lumo. L'elettrone eccitato in banda di conduzione del colorante viene catturato dal vicino semiconduttore (TiO₂) la cui banda di conduzione è appena più bassa dell'orbitale Lumo del colorante (0,2 - 0,3V). Ciò permette una facile cattura da parte del TiO₂ dell'elettrone eccitato.

La chimica nelle DSSC

Titania non sensibilizzata



- **Supporto:** vetro (o polietilenterftalato, PET nelle celle flessibi).
- **Vetro conduttore:** ITO o FTO (indio stagno ossido, fluoro stagno ossido), un semiconduttore trasparente che viene depositato (~1 micron) sul materiale supportante
- **TiO₂** : lo strato meso poroso di biossido di titanio è formato da particelle sferiche di anatasio - rutilo (diametro di circa 20 – 80 -200 nm) sinterizzate per assicurare la continuità – contiguità del materiale, lo strato ha uno spessore <15 micron. Il biossido di titanio ha un ampio band-gap, intorno ai 3,2 eV e assorbe nell'ultravioletto (450 nm).
- **Colorante (dye):** composto supra-molecolare (complesso di rutenio) in grado di assorbire un fotone e cedere un elettrone eccitato.



- **Elettrolita :** coppia redox $2S^+ + 3I^-$ $2S + I_3^-$ interazione con il colorante
 $I_3^- + 2e^- (Pt)$ $3I^-$ interazione con il platino

Controelettrodi



- **Platino:** uno strato sottile di metallo depositato sul contro elettrodo su ITO o FTO

SENSIBILIZZANTE

Coloranti metallorganici

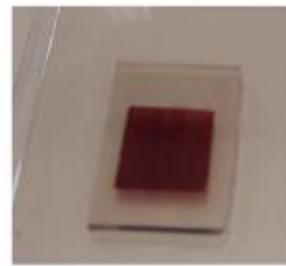
- A base rutenio
- A base di altri metalli

Coloranti organici sintetici

Coloranti organici naturali

Coloranti inorganici (quantum dots)

- ✓ Fotosensibile e deve legarsi alla titania senza essere degradato
- ✓ può modificare in modo significativo l'efficienza di una cella
- ✓ incide significativamente sul costo finale della cella
- ✓ è il responsabile della colorazione finale del modulo, fattore determinante se si utilizza il pannello in integrazione architettonica

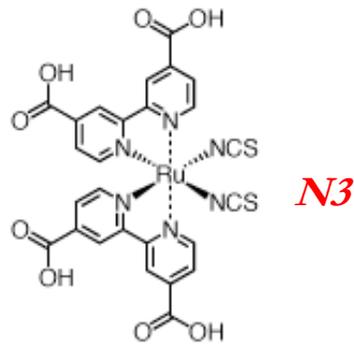


Colorazione dell'elettrodo di lavoro

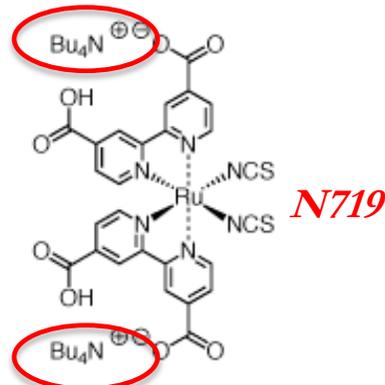
SENSIBILIZZANTE

DYE METALLORGANICO

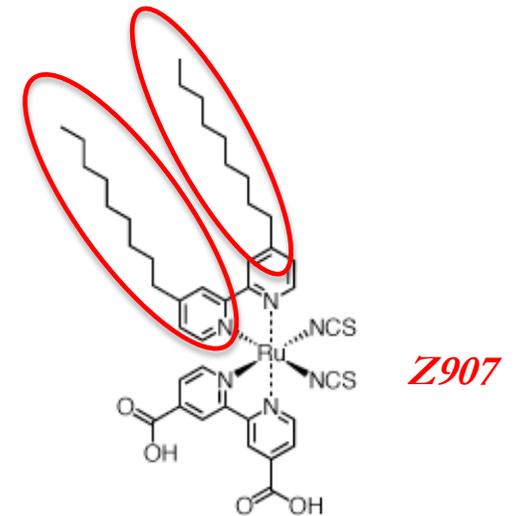
I coloranti più utilizzati con le miglior efficienze sono mostrati di seguito: sono di facile sintesi, ma richiedono una elaborata purificazione che incide sul costo finale del prodotto



Chemical Structure of Ruthenium 535



Chemical Structure of Ruthenium 535-bisTBA

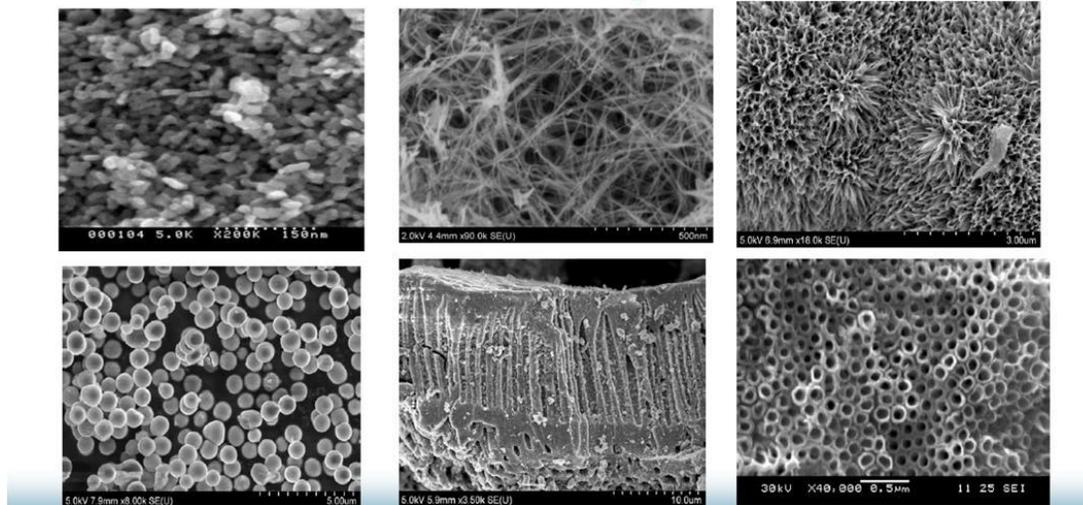


Chemical Structure of Ruthenium 520-DN



FOTOANODO

Sintesi nanoTiO₂



Scalabilità sintesi

Tecniche di caratterizzazione

Formulazione delle paste serigrafiche

Interazione nanoTiO₂ con dye

Ossidi alternativi

FOTOANODO TRASPARENTE: NANOTITANIA

Il fotoanodo, materiale che principalmente determina l'efficienza di una cella DSSC, deve:

1. garantire il buon ancoraggio del sensibilizzatore
2. garantire una buona uniformità di strato, l'adesione al substrato e la semitrasparenza
3. garantire una larga area superficiale per massimizzare l'assorbimento di colorante
4. resistere a fotodegradazione e variazioni di temperatura ambientale
5. avere una porosità sufficiente a garantire la penetrazione dell'elettrolita tra le nanoparticelle



ELETTROLITI

Elettroliti

- Liquidi
- Liquidi ionici
- Liquido ionici codispersi in nanogel
- Elettroliti gel a matrice polimerica
- Elettroliti liquido cristallini
- Elettroliti Solidi e quasi-solidi

Nella formulazione ottimale dell'elettrolita risiede la chiave per un'ottima **performance** della cella e una lunga **stabilità** della stessa

- Basso costo
- Bassa volatilità
- L'elettrolita incide per 10% sul costo totale della cella

ELETTROLITI GEL TRASPARENTI

Gel polimerico = network polimerico + fase liquida

1. Il network polimerico lineare, contenente opportuni eterocicli e metacrilati, successivamente quaternarizzato per fornire caratteristiche gelificanti ha funzione di stabilizzatore strutturale.
2. La fase liquida, a base di solventi organici molecolari e contenente la coppia redox I^-/I_3^- , permette la migrazione degli ioni.

Vantaggi:

- stabilità termica dei polimeri ottenuti e bassa volatilità;
- basso costo dei monomeri (commercialmente disponibili);
- facile processo di polimerizzazione;

Criticità

- l'aumento di viscosità e la diminuzione del coefficiente di diffusione riducono la corrente fotogenerata

CONTROELETTRODO

CARATTERISTICHE CHIMICHE

Resistenza all'aggressione da parte di I_2 e l'elettrolita

Livello energetico $>$ potenziale redox della coppia I^-/I_3^-

Bassa resistenza al trasferimento di carica

CARATTERISTICHE FISICHE

Capacità di aderire al vetro conduttivo

Alta area superficiale per massimizzare lo scambio elettronico

CATALIZZATORI TRASPARENTI

La sua funzione è quella propria di un catalizzatore, rigenerando l'elettrolita in seguito alla sua ossidazione.

In teoria tutti i metalli conduttivi possono essere utilizzati come controelettrodo. In pratica l'azione aggressiva dell'elettrolita ne restringe il campo di applicazione, per cui i materiali più comuni con cui vengono realizzati i controelettrodi sono:

- ✓ Pt ottenuto da H_2PtCl_6 e trattato termicamente a 450 C
- ✓ Carbonio (grafite, nanotubi, nanofibre)

Lo strato necessario è talmente sottile che persino un controelettrodo in platino ha un impatto di costo trascurabile sulla cella.



SIGILLANTE TRASPARENTE: GLASS FRIT

La sigillatura, principale limite alla stabilità di una DSSC, deve:

1. Proteggere da sostanze inquinanti esterne (umidità, gas atmosferici)
2. essere inerte all'aggressione chimica da parte degli elettroliti interni
3. resistere a fotodegradazione e variazioni di temperatura ambientale

Scelta di sigillanti inorganici vetrosi di tipo GLASS FRIT: sigillatura con fusione di polvere (o sospensione) vetrosa depositata via serigrafia.

Temperature di processo relativamente elevate rispetto ai comuni curing termici o UV.

- Bassa temperatura di fusione compatibile con il sintering della TiO_2
- Matching del CTE con il substrato vetroso
- Resistenza agli aggressivi chimici a base iodio, radiazione solare e shock termici
- Trasparenza e modulabilità cromatica
- Processabilità su scala industriale.
- Costo relativamente basso



Daunia Solar Cell (Tozzi) Strategy from Lab to Fab

DEVELOPMENT STRATEGY FOLLOWED IN THE MATERIALS PROJECT



	Critical aspects	Strategy	Developed know-how
Glass + TCO	Costs	BUY	
NanoTiO ₂	Cost Vs Efficiency	MAKE	2 Patent pendings
NanoTiO ₂ paste	Processing	MAKE	
Dye	Cost Vs efficiency	MAKE/BUY	Scale-up of the start of the art
Electrolyte	Reliability Vs Efficiency	MAKE (short term BUY)	2 Patent pendings
Counter-electrode	Cost	BUY (Pt)/MAKE (carbonaceous)	Experience
Contacts	Cost	BUY (Ag)	
Sealant	Reliability	MAKE	1 Patent Pending

Chimica – R&S - DSSC

SFIDE

VINCOLI DI AFFIDABILITA'

Le DSSC non superano ancora i protocolli IEC61464, es. damp heat storage @85 C.

Necessità di sviluppare nuovi materiali e processi per garantire la stabilità su 20 anni:

- Sigillanti innovativi ultra-resistenti
- Elettroliti innovativi a bassa volatilità

VINCOLI DI COSTO

Necessità di integrazione verticale e di sviluppo interno dei materiali più cari

- nano TiO₂ ad alta efficienza e basso costo
- sintesi a basso costo dei coloranti “tradizionali”
- processi automatici di deposizione a stampa serigrafica dei materiali

GRAZIE PER LA CORTESE ATTENZIONE