

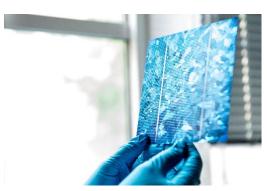
Materie prime nelle celle solari: stato dell'arte e prospettive

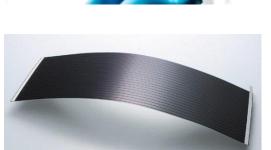


Simona Binetti

Università di Milano-Bicocca e centro MIB-SOLAR

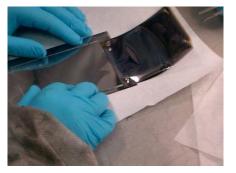
simona.binetti@unimib.it

















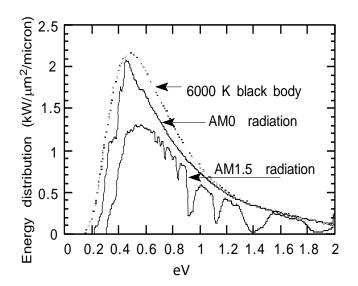
Energia Solare

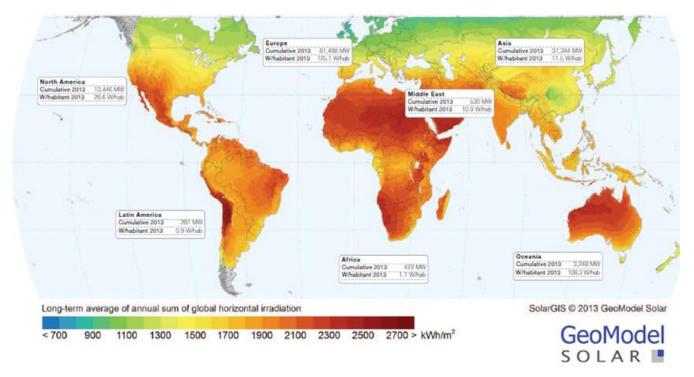
L' Energia Solare è la risorsa più importante per l'umanità



La luce solare è

- abbondante (la quantità di energia che il Sole deposita per unità di area superficiale sulla terra è = 1368 W/m²)
- inesauribile (il Sole durerà per più di 4 miliardi di anni)
- ben distribuita su tutto il pianeta.





https://ec.europa.eu/jrc/en/pvgis

L'energia solare che raggiunge la superficie terrestre in un giorno supera il fabbisogno energetico totale richiesto dall'umanità in 30 anni

La luce solare può essere convertita in elettricità da un dispositivo fotovoltaico

S.Binetti 2020/2021 (Università di Milano-Bicocca)

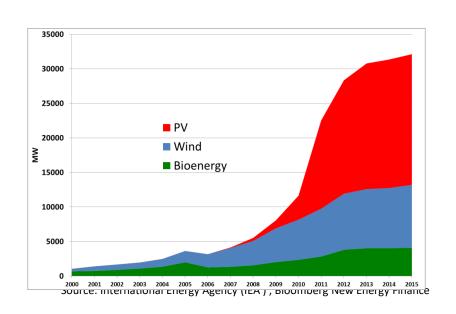


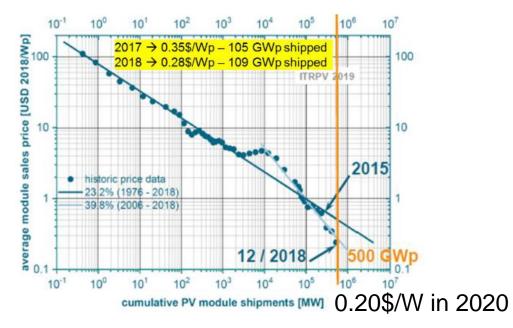


Energia fotovoltaica: Fatti



- L'energia fotovoltaica (FV) è una delle tecnologie rinnovabili emergenti più promettenti
- La capacità FV cumulativa è cresciuta del 37%/anno in media dal 2003
- La capacità globale totale ha superato 1 Terawatt (TW) nel 2022





La grid parity è stata raggiunta!

Grid parity: Con questo termine si intende il momento in cui il costo dell'energia elettrica prodotta da pannelli FV è uguale al costo dell'energia elettrica prodotta da altre fonti non rinnovabili (ad esempio i combustibili fossili).





Ruolo chiave delle previsioni FV in tutti gli scenari energetici



Sulla base delle attuali tendenze del mercato si stima che:

- Il FV avrà il potenziale per soddisfare il 20% della domanda di elettricità dell'UE nel 2040.
- Il FV può dare un notevole contributo alla riduzione delle emission di CO₂.

Nel 2020 la capacità elettrica globale è attualmente superiore a 7 TW

750 GWp di pannelli solari producono circa l' 1.5% dell'attuale capacità elettrica globale.

Entro il 2050 la domanda globale di energia sarà di 30 TW

- Saranno necessari 70 100 TWp di pannelli solari per soddisfare il 50% della domanda globale di energia tramite il FV.
- 100 TW di FV installato eviterebbero fino a 100 gigatonnellate di emissioni di CO₂ all'anno.

Le aspettative per il FV sono alte: gli impianti FV devono raggiungere l'ERA del Terawatt

Abbiamo una fornitura affidabile e a basso costo di materie prime per l'ERA del TW della tecnologia FV?

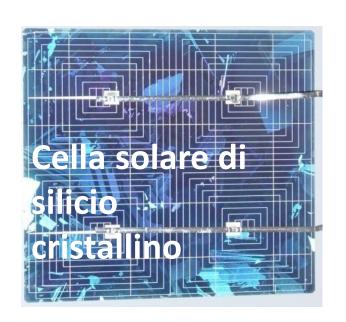


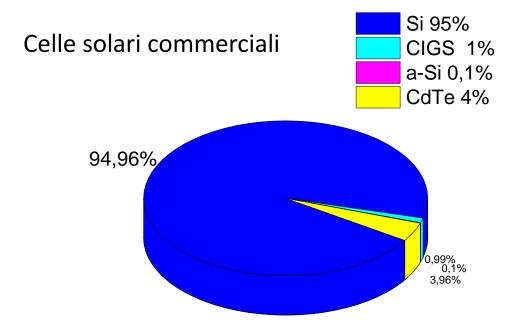


Ad oggi, quale materiale è responsabile dell'impressionante sviluppo del FV?



14 Si 28.085





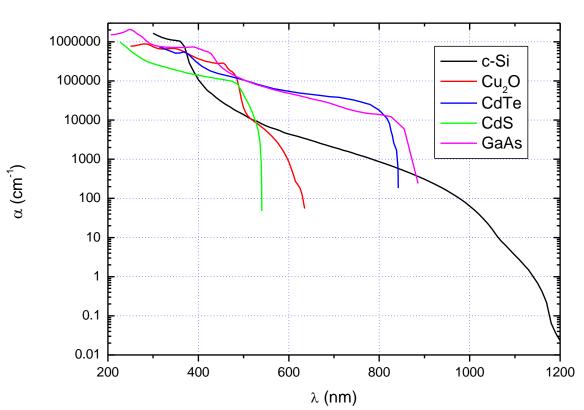




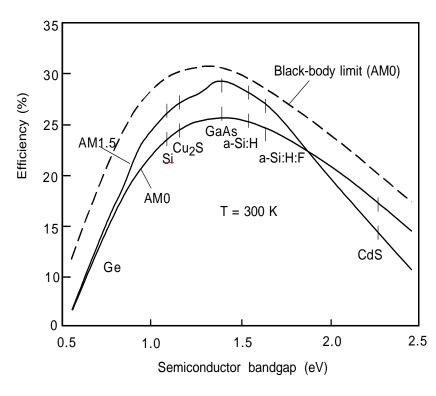
Dal punto di vista delle proprietà fisiche







Gap energetico



W.Schockley, H. Queisser JAP 32 (1961) 510

Il silicio non è il materiale migliore!





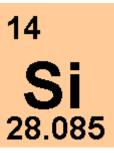
Vantaggi delle celle solari in silicio



- ✓ Basso costo (0.20 \$/W)
- ✓ Disponibilità
- ✓ Non tossicità
- ✓ Efficienza
- ✓ Lungo tempo di vita
- ✓ Sostenibilità
- ✓ Processo di riciclo



Attualmente il silicio non ha concorrenti!

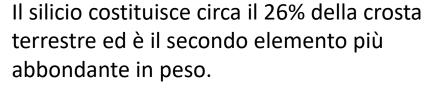




Disponibilità: silicio



14 Si 28.085





La maggior parte della crosta terrestre è costituita da silice e vari silicati associati ad alluminio, magnesio e altri elementi.

Non ci sono problemi di tossicità





Produzione del silicio

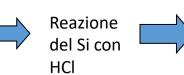
Produzione del Si metallurgico Da quarzo e carbone



SiO₂+ C -> SiC+ SiO₂-> Si+ SiO+ CO

1-3% di impurezze

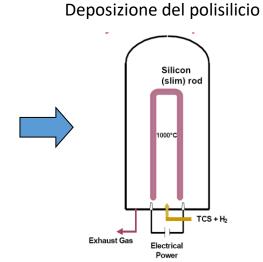




Purificazione di SiHCl₃ tramite distillazione



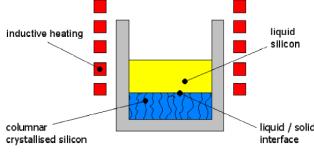
Silicio di grado elettronico

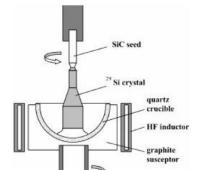


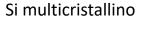
99,999999% (9N) o anche 11N di purezza

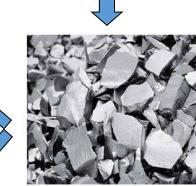
▼DEGLI STUDI











Si monocristallino



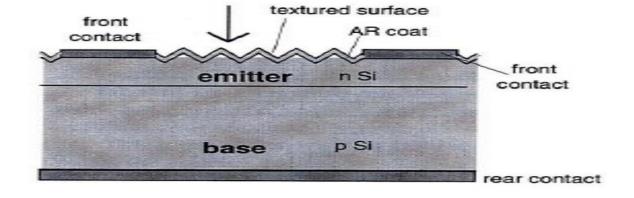
Oltre l'80% delle 100.000 tonnellate prodotte sono dedicate al mercato FV

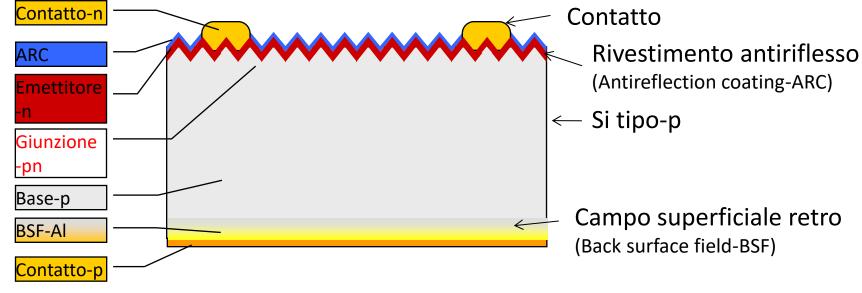




Processo delle celle solari in silicio: stato dell' arte









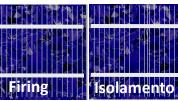












Celle solari in Si policristallino: Record η= 22.3 %





La tecnologia ci ha portato verso celle solari ad alta efficienza



•Le celle PERL (da UNSW)

record di efficienza: 26.7 %

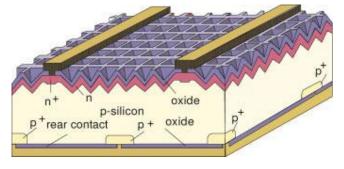
Efficienza commerciale: η =22 % (Suntech)

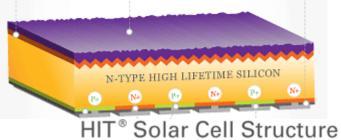
•Basate su silicio di tipo-n: Efficienza commerciale η =25.5% (*Sunpower*)

 Struttura HIT: Si cristallino con una doppia eterogiunzione a-Si/c-Si di tipo-n (Sharp -Sanyo)

 $\eta = 25.6 \% (R&D)$

 η =21 % (in produzione)





Ultra-thin amorphous silicon layer

Three tabs Thin mono electrode crystalline Ultra-thin amorphous silicon layer

Ottimizzando:

- **Texturizazione**
- Passivazione della superficie
- Contatti
- ✓ Tempo di vita del materiale
- Giunzione



Pannello bifacciale 3SUN **Enel Green Power**

L' efficienza è molto vicina al valore massimo (28%)





Vantaggi delle celle solari in silicio



- ✓ Basso costo (0.20 \$/W)
- ✓ Disponibilità
- ✓ Non tossicità
- ✓ Efficienza cella (26.7%) efficienza modulo (18 % mc–Si- 22 % mono Si)
- ✓ Lungo tempo di vita (35 anni)
- √ Sostenibilità *
- ✓ Processo di riciclo



* Considerando un sistema che duri 30 anni, i sistemi FV in silicio fornirebbero un guadagno netto di 29 anni di elettricità generata senza inquinamento e senza gas serra

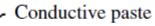
Il tempo di rimborso energetico (energy payback time EPBT) delle celle solari in silicio è di 1-1, 5 anni

14 **Si** 28.085



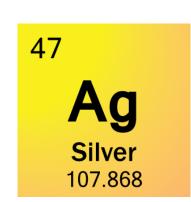


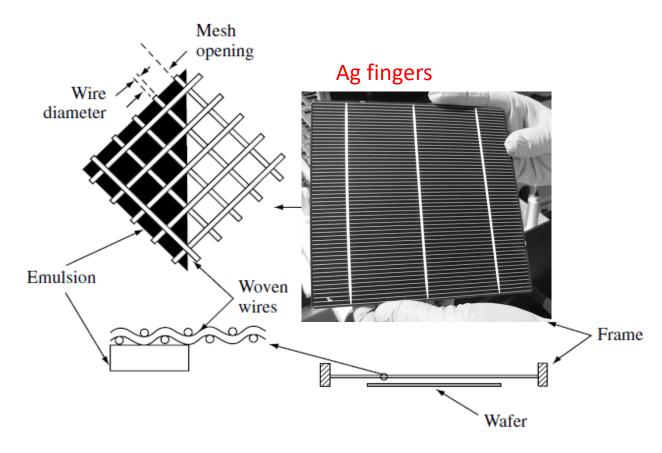
Contatti Metallici











Un pannello solare contiene in media tra i 15 e i 20 g di argento: (10 g /m²- 130 mg per cella)





Il problema dell'argento



Rank ¢	Z ÷	Element +	Symbol \$	Lithosphere abundance ^[1] ◆	Relative proportion ◆ (ppm) ^[2]	Abundance in crust ◆ (ppm) ^[3]	Abundance in crust	Abundance in crust	Production (2012, \$ tonnes) ^[6]
1	8	oxygen	0	460,000	474,000	460,000	467,100	461,000	
2	14	silicon [A]	Si	277,200	277,100	270,000	276,900	282,000	7,600,000
65	47	silver	Ag		0.070	0.080		0.075	24,000
66	80	mercury	Hg		0.05	0.067		0.085	1,600

Oggi si stima che per la produzione di pannelli solari sia utilizzato il 20% del consumo annuo globale di argento industriale





Argento ed altre tecnologie FV



- Energia solare concentrata (concentrated solar power CSP): sisetmi di specchi e lenti che concentrano la luce solare verso un piccolo dispositivo
- L'argento è essenziale in questa tecnologia, poiché grazie alle sue caratteristiche di riflettività della luce è il primo materiale ad essere scelto per tali specchi

Requisito di argento per le varie tecnologie di energia solare concentrata *

	Silver content [kg/m²]	kg/MW
Fresnel reflector	0.001	13.75
Parabolic trough	0.001	3.75
Solar power tower	0.001	7.57

^{*} Renewable Energy 69 (2014) 157



Photo courtesy of AREVA Solar







Il problema dell'argento



I 100 TW di impianti fotovoltaici installati previsti per il 2050 supereranno le riserve d'argento

Soluzione

- 1. Ridurre l'uso di Ag (l'obiettivo è fino a 65 mg per cella entro il 2028)
- 2. Sostituzione dell'Ag
- 3. Riciclo
- 4. Sviluppo di altre tecnologie FV che non contengano Ag

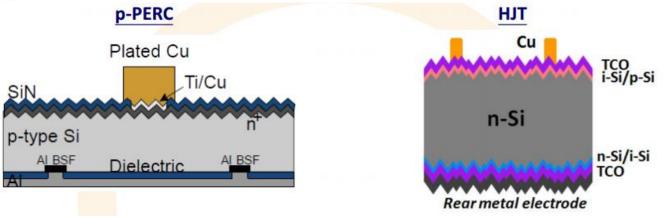




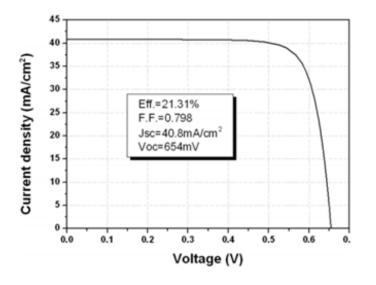
Sostituzione dell'argento



Rivestimento di Cu applicabile a tutti i tipi di celle solari in Si

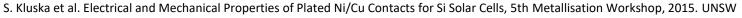


Rivestimento di Ni/Cu, vantaggi: stabilità, basso costo, alta conducibilità





Alta efficienza







Vantaggi delle celle solari in silicio



- ✓ Basso costo (0.20 \$/W)
- ✓ Disponibilità
- ✓ Non tossicità
- ✓ Efficienza cella (26.7%) efficienza modulo (18 % mc–Si- 22 % mono Si)
- ✓ Lungo tempo di vita (35 anni)
- ✓ Sostenibilità
- ✓ Processo di riciclo



14 **Si** 28.085



Processo di riciclo del silicio



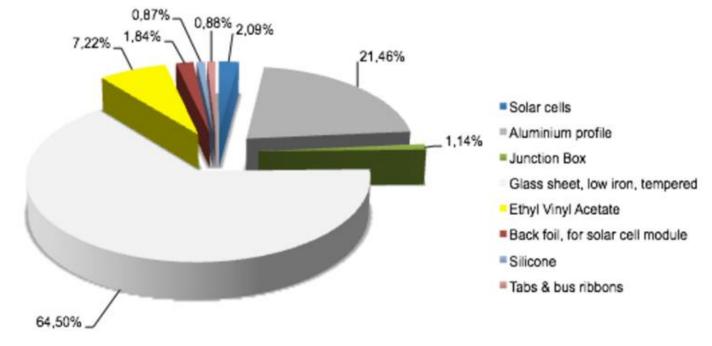
Si stima che la quantità di pannelli FV di scarto raggiungerà le 9,57 milioni di tonnellate nel 2050

• Il riciclo di 1 tonnellata di moduli FV in Si consente di risparmiare circa 1,2 tonnellate

di emissioni di CO₂



https://www.youtube.com/channel/UCly9FyqW-9gblkhxPeKnl7w



Source: M.J. de Wild-Scholten, Energy research Center of the Netherlands, Petten, The Netherlands

Il CICLO FV ad oggi raggiunge un tasso di riciclaggio del 96% per i moduli FV a base di Si

Vedi il TOOLKIT di RM@school sul Riciclaggio di moduli FV a base di silicio su https://rmschools.isof.cnr.it





Vantaggi delle celle solari in silicio

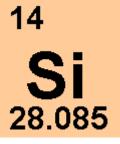


- ✓ Basso costo (0.20 \$/W)
- ✓ Disponibilità
- ✓ Non tossicità
- ✓ Efficienza cella (26.7%) efficienza modulo (18 % mc–Si- 22 % mono Si)
- ✓ Lungo tempo di vita (35 anni)
- ✓ Sostenibilità *
- ✓ Processo di riciclo (Il CICLO FV ad oggi raggiunge un tasso di riciclaggio del 96% per i moduli FV a base di Si)

✓ Nessuna tossicità



Attualmente il silicio non ha concorrenti!



* Considerando un sistema che duri 30 anni, i sistemi FV in silicio fornirebbero un guadagno netto di 29 anni di elettricità generata senza inquinamento e senza gas serra Il tempo di rimborso energetico delle celle solari in silicio è di 1-1, 5 anni





Materiali e dispositivi oltre al silicio: in produzione ed emergenti



Celle solari in c-Si

Oggi, circa il 95% del cumulativo dei moduli FV installati si basa sulla tecnologia in silicio cristallino (c-Si)..



- Tecnologie a film sottile inorganiche
 - a-Si-H, μc-Si-H, nc-Si
 - CdTe, CIGS Cu(In,Ga)Se₂
 - Nuovo materiale: CZTS



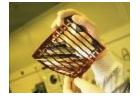


- III-V (celle solari a multigiunzione (GaAs- AlGaAs/GaAs/Ge))
 - Alta efficienza (32 %)
 - Alto costo, per applicazioni spaziali o di concentrazione



- È stata dimostrata la stampa su grandi aree
- Basso costo del materiale attivo e dei substrati
- Domande aperte: ingrandimento di prototipi di moduli, vita e durabilità basse e mancanza di dati standardizzati sulla stabilità



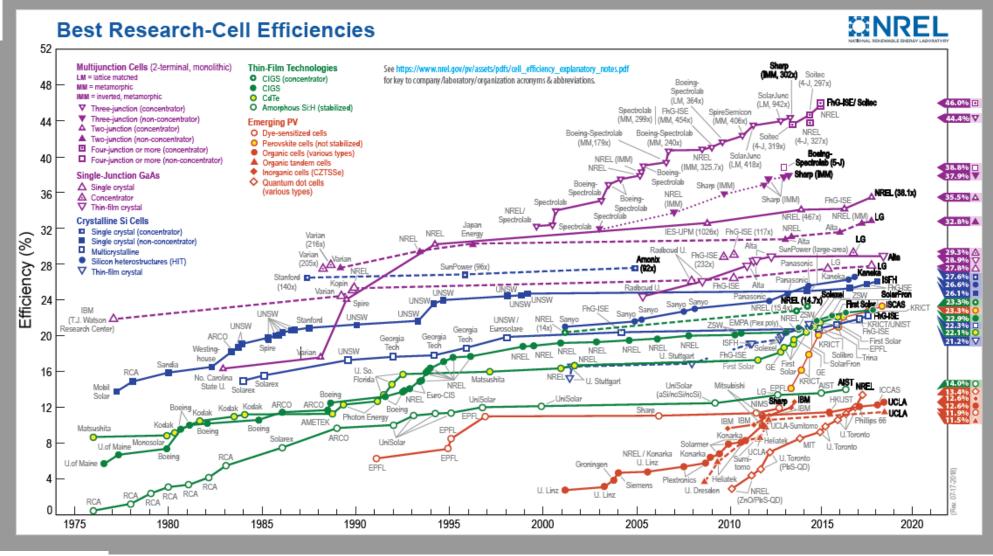






Tecnologie FV ed efficienze di celle su scala di laboratorio









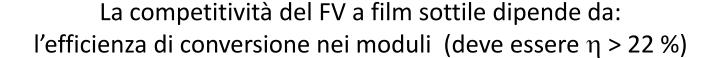
Tecnologie a film sottile inorganiche

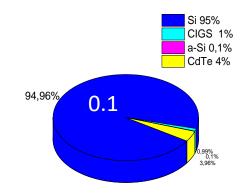


Il mercato è molto più piccolo di quello del silicio (<6%). I produttori di film sottili soffrono il forte calo dei prezzi del FV in silicio cristallino.

Vantaggi:

- Quantità ridotte di materiali attivi (pochi μm)
- Integrazione monolitica: tutte le fasi di produzione in una linea
- Elevata automazione delle linee di produzione;
- Processi a basso consumo energetico (breve rimborso energetico, dall'inglese energy payback time EPBT, < 1 anno)
- Substrati economici (vetro, polimeri, metalli)
- Intervallo dello spettro di assorbimento più ampio, prestazioni migliori con luce diffusa
- substrati flessibili, integrazione su misura del substrato flessibile





BIPV

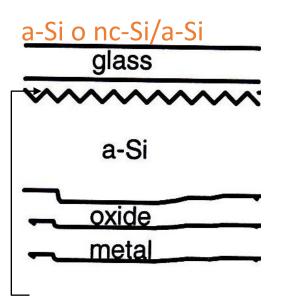






Celle solari a film sottile inorganiche





Silicio amorfo (a-Si):

- a-Si tecnologia matura
- Tecniche di fabbricazione conosciute e disponibili
- Semplicità
- Uso di materiale abbondante
- Effetto di degradazione indotto dalla luce
- Bassa efficienza



CdTe: Efficienza media $(\eta = 11\% - 15\%)$

- Facile da processare
- Fabbricazione a basso costo
- Potenziale scarsità di materie prime (Te= 0.005 ppm)
- Attualmente solo moduli rigidi
- Tossicità e riciclo

CIGS - Cu(In,Ga)Se₂

ZnO, ITO - 2500Å

CdS - 700Å

ClGS 1-2.5µm

Mo - 0.5-1µm

Glass, Metal Foil,
Plastics

CIGS:

- Record di efficienza ((η = 21.7 %)
- Doping di tipo-p intrinseco
- Bandgap diretto
- Substrati flessibili
- Scarsità dei materiali





Celle solari a film sottile: Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)

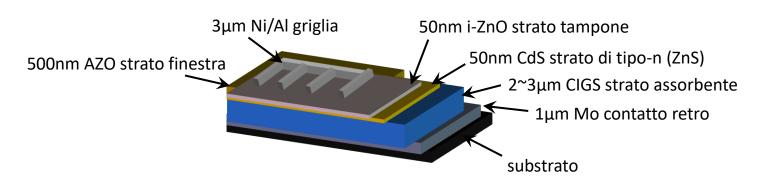
- ✓ Efficienza record del 22.9 % per celle su scala di laboratorio e del 16.5 % per i moduli (La capacità di produzione totale mondiale di CIGS è di ~2 GWp/a)
- ✓ Migliori prestazioni in condizioni di luce debole





∢DEGLI STUDI

- ✓ Diversificazione di produzione e di design dei moduli di CIGS
 - Moduli di CIGS flessibili e leggeri per PIPV e BIPV



- ✓ II CIGS può essere usato nei dispositivi tandem (η > 30 %) image: Manz AG
- ✓ Coefficienti di temperatura inferiori,
- ✓ buone prestazioni in condizioni di luce debole ,
- √ corto tempo di rimborso energetico

http://cigs-pv.net/white-paper-for-cigs-thin-film-solar-cell-technology/





Metalli critici nelle tecnologie FV a film sottile inorganiche



Abbondanza degli elementi nella crosta terrestre

Cu= 0.0068 %

Zn= 0.0078 %

Sn= 0.00022 %

Ga= 0.0019%

 $Se= 5x 10^{-6}\%$

In = 0.00016%

Ga = 19 ppm

In= 0.25 ppm

Se = 0.05 ppm

A.Le Donne, V. Trifiletti & S. Binetti "New Earth-Abundant Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenides" Frontier in Chemistry 2019

✓ L'attuale tasso di estrazione dell'indio consente di stimare una produzione globale di moduli solari di CIGS inferiore a 10 GWp

✓ A causa degli effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana, la fornitura e l'uso di cadmio sono limitati in Europa ai sensi del regolamento REACH

✓ Prezzo elevato



Per aumentare la competitività dei moduli a film sottile, elementi rari e tossici devono essere evitati in ogni strato

NUOVI materiali assorbenti luce basati su più elementi abbondanti in natura sono richiesti per la sfida del TERAWATT

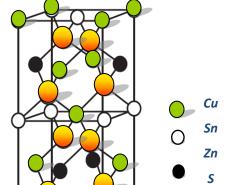
Ciò impone di indagare nuovi materiali





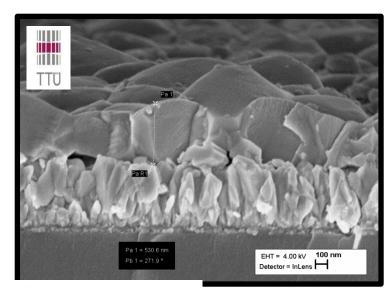
Kesterite - Cu₂ZnSnS₄

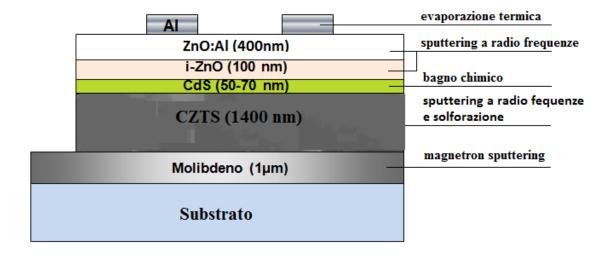




- Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Rispettoso dell'ambiente, basso costo, molti metodi di deposizione
- Elevata stabilità
- o cu ≻ E_g può essere variato tra 1.45 e 1.65 eV (DIRETTO)
 - ➤ Elevato coefficiente di assorbimento (> 10⁴ cm⁻¹)
 - \triangleright Efficienza record η_{record} = 11% * (CZTS) 12.6% (CZTSSe)

*C.Yan et al. Nature Energy 2019, 3-764









Fotovoltaico Organico



100 nm



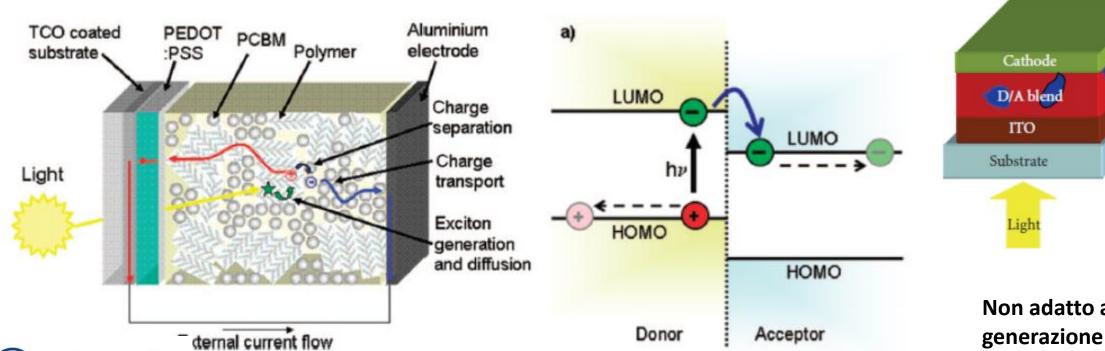
Pro:

Bassi costi di produzione Può essere integrato su substrati flessibili

Contro:

Basse prestazioni (3-5 % in modulo)

Bassa stabilità (2 anni)



S.Binetti 2020/2021 (Università di Milano-Bicocca)

Non adatto alla generazione del **TERAWATT**

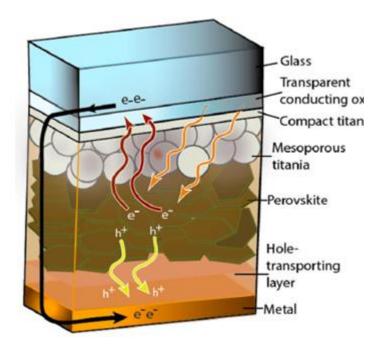
Bulk heterojunction

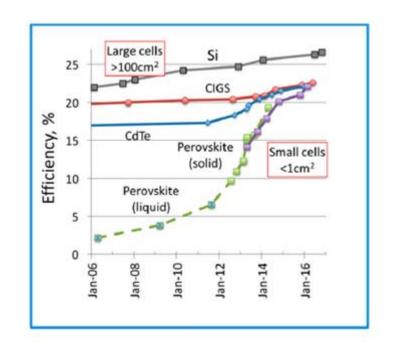


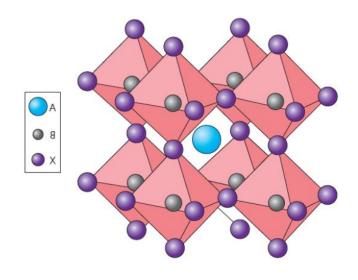
Celle solari basate sulle perovskiti: un nuovo arrivato



Una nuova era per il FV ad alta efficienza a basso costo?







Metilammonio piombo triioduro : $A = CH_3NH_3$, B = Pb, X = I

Green, M. A.; Ho-Baillie, A. Acs Energy Lett 2017





Celle solari basate sulle perovskiti

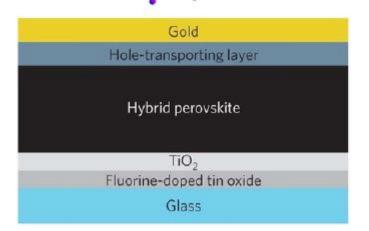


PRO

- Fortemente assorbenti luce (film sottili < 1 μm)
- ideali per celle solari allo stato solido
- agiscono sia come HTM che come ETM
- più alti voltaggi (0.4 V)
- 24% di efficienza raggiunta
- estremamente possibili a basso costo

CONTRO

- Si dissolvono o si decompongono negli elettroliti (no elettroliti liquidi)
- Tossicità del Pb
- non sono stabili all'umidità e all'aria
- degradano con la luce UV
- viene usato l' Au (o l' Ag) come contatto retro



planar PSC





Qual è il prossimo passo?

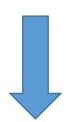
DEGLI STUDI SOLAR MILANO B I C O C C A

Aumento dell'efficienza

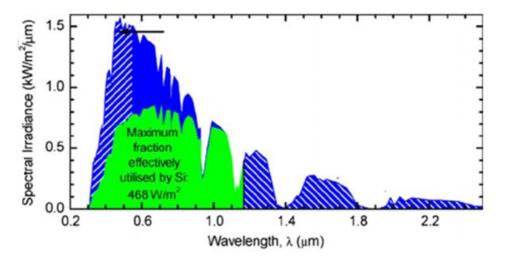
Superamento del limite della giunzione singola (28%)

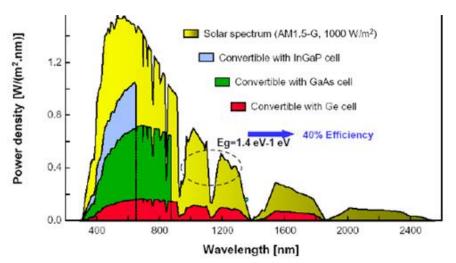
Con l'obiettivo di avvicinarsi al limite termodinamico

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{5778}{300} = 93\%$$



Concetto di celle solari multigiunzione e basso costo





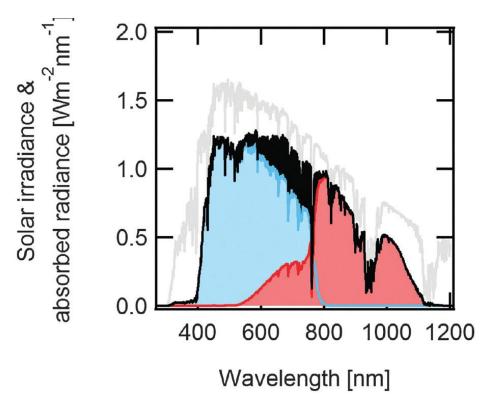


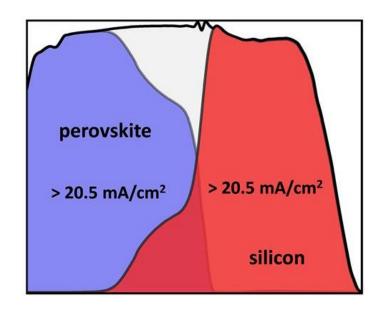


Celle solari tandem









La cella solare tandem di perovskite-silicio da 1 cm² del FV di Oxford ha raggiunto un'efficienza di conversione del 28%

Principali questioni aperte: tempo di vita, stabilità e Pb

Non ha senso

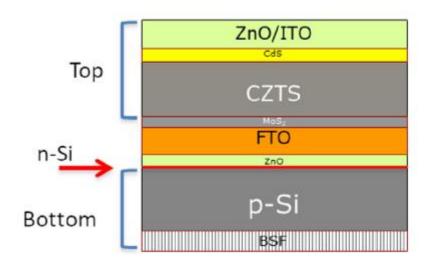


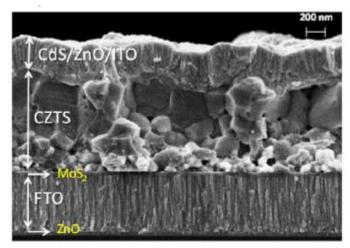


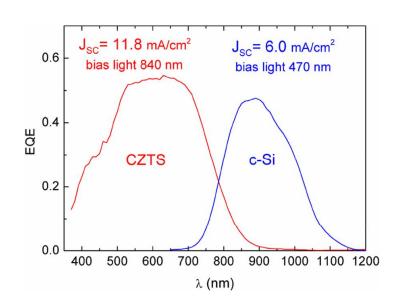
Cu₂ZnSnS₄ su Si per celle solari tandem



La prima cella tandem monolitica funzionante, con Voc = 950 mV e η = 3.5%,







M. Valentini et al. Solar Energy 190 (2019) 414-419

Vantaggi: le CZTS hanno lo stesso tempo di vita, la stessa stabilità e la stessa abbondanza sulla crosta terrestre del silicio





Conclusioni



Il materiale "ideale" per le celle solari

- Band gap energetico tra 1.1 1.7 eV
- Elevato coefficient di assorbimento
- Disponibilità
- Nessuna tossicità
- Processi di crescita con elevato rendimento e basse emission di carbonio
- Basso tempo di rimborso energetico (energy pay back time)
- Elevata stabilità

Le celle solari "ideali"

- Basso costo
- Elevata efficienza
- Elevato tempo di vita
- Elevata stabilità
- Adatte per l'integrazione nei Prodotti e negli Edifici
- Con soluzioni di riciclaggio convenienti





Messaggi da ricordare



- In quanto fonte di energia rinnovabile, l'unico limite dell'energia solare è la nostra capacità di trasformarla in elettricità in modo efficiente ed economico
- I pannelli installati devono raggiungere i 100 TWp entro il 2050 per ridurre le emissioni di CO₂ del 25% rispetto al livello del 2020
- Il silicio potrebbe raggiungere i 100 TWp
- Ci sono alcuni concetti sviluppati nei laboratori che possono avere delle potenzialità (celle solari tandem con gli elementi della cella superiore abbondanti sulla terra)
- Dal punto di vista della ricerca è importante sostenere lo sviluppo di un ampio ventaglio di opzioni e tecnologie nel campo FV ma







È NECESSARIO sviluppare nuovi dispositivi FV basati su materiali abbondanti, con elevata efficienza e con soluzioni di riciclaggio convenienti per i moduli a fine vita





Grazie della vostra gentile attenzione!



MIB-SOLAR

Centro Milano-Bicocca per lo Studio di Materiali, Processi e Dispositivi per l'Energia Solare





www.mibsolar.mater.unimib.it

simona.binetti@unimib.it

