



Unione europea
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO

Regione del Veneto
Giunta Regionale
Direzione
Formazione e
Istruzione

**RELAZIONE CONSUNTIVA SULL'ATTIVITA' DI RICERCA
(Assegni di ricerca)**

DGR n. 1463 del 08/10/2019

Cod. Ente: 1695 Rag. Sociale **Università degli studi di Verona** Asse Occupabilità

Cod. progetto 1695-0015-1463-2019 Titolo Integrazione nei palazzi di celle fotovoltaiche nanostrutturate per spray (BISPRASOL)

Cod. Intervento 1695/10260181-001/231/DEC/20 Titolo dell'intervento SINTESI DI NANOPARTICELLE IN SOLUZIONE PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE Sede Verona

Cod. Intervento 1695/10260181-002/231/DEC/20 Titolo dell'intervento REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI INTEGRABILI NEI PREFABBRICATI DI MANNI GREEN TECH Sede Verona

*Il sottoscritto **Alessandro Romeo***
in qualità di Referente/Tutor per la ricerca

con riferimento all'intervento in oggetto,

*Il sottoscritto **Giacomo Lucchini***
in qualità di Destinatario dell'intervento 1695/10260181-001/231/DEC/20
in oggetto,

Il sottoscritto **Prabeesh Punathil**

in qualità di **Destinatario dell'intervento 1695/10260181-002/231/DEC/20** in oggetto,

DICHIARANO

che gli interventi in oggetto nel **periodo dal 01/07/2020 al 30/06/2021** si sono articolati nelle seguenti attività:

Attività (Descrivere le diverse attività svolte nel periodo di riferimento)

Nel periodo di riferimento sono state fabbricate celle fotovoltaiche a film sottile a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. La tecnologia a film sottile permette di abbassare i costi di produzione dei moduli fotovoltaici rispetto alle celle tradizionali in silicio, inoltre permette la produzione di moduli più leggeri e addirittura flessibili, incrementandone notevolmente la possibilità di integrazione negli edifici. Il $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ è un candidato promettente per sostituire gli strati assorbitori a base di calcogenuri per il fotovoltaico di seconda generazione. La ricerca su questo materiale è nata perché a differenza dei predecessori di seconda generazione, contiene solo elementi abbondanti in natura e non tossici.

Nel periodo di riferimento sono state fabbricate circa 200 celle fotovoltaiche con l'obiettivo di ottimizzarne quanto più possibile l'efficienza di conversione. Tutti gli strati componenti la cella sono stati fabbricati nel laboratorio "Laboratory for Photovoltaics and Solid State Physics" dell'Università di Verona, studiati e ottimizzati. In particolare, lo studio si è concentrato sull'ottimizzazione dello strato assorbitore $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, che è lo strato principale della struttura, in cui avviene l'assorbimento dei fotoni e la creazione delle coppie elettrone-lacuna. L'obiettivo è ottenere un composto quaternario in un'unica fase, in quanto la deviazione dalla stechiometria desiderata comporta la formazione di fasi secondarie, che possono causare percorsi deviatori di corrente o centri di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna, danneggiando il funzionamento del dispositivo. Ottenere questo composto stechiometrico in un'unica fase è tutt'altro che semplice, come non è semplice individuare la presenza di fasi spurie all'interno del materiale tramite analisi strutturali. Lo strato assorbitore è stato quindi sottoposto a diverse analisi strutturali e morfologiche per studiarne la natura e indirizzarci nell'ottimizzazione. Le celle fotovoltaiche sono inoltre state sottoposte a test di invecchiamento accelerato per conoscerne la stabilità.

Nel periodo di riferimento sono stati sintetizzati diversi tipi di nanoparticelle drogate con ioni lantanidi e metalli di transizione. L'obiettivo era ottenere delle nanoparticelle che illuminate con luce con frequenze nel vicino infrarosso fossero in grado di emettere luce ad energia e frequenza maggiore e quindi nel visibile. L'obiettivo finale del progetto era integrare queste nanoparticelle all'interno di dispositivi fotovoltaici. Allo stato dell'arte attuale sono già presenti nanoparticelle drogate con ioni lantanidi in grado di emettere luce visibile se eccitati con laser nel vicino infrarosso, ma sono necessarie intensità di luce eccitatrice molto elevate per ottenere luce visibile. Inoltre l'intervallo di frequenze nell'infrarosso in cui la luce viene assorbita è molto limitato. L'obiettivo della ricerca era usare ioni di metalli di transizione che funzionassero da antenna e assorbissero in un intervallo maggiore la luce e che quindi la trasferissero agli ioni lantanidi aumentando in questo modo l'efficienza del processo. Per farlo sono state sintetizzate delle nanoparticelle codrogate con ioni lantanidi quali Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} e ioni di metalli di transizione, in particolare con Cr^{3+} . Tutte le sintesi sono state effettuate nel laboratorio di "Nanomaterials Research Group" presso l'università di Verona e i materiali ottenuti sono stati caratterizzati con le tipiche tecniche delle nanotecnologie quali la diffrazione di raggi X (XRD), la microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM), la diffusione dinamica della luce (DLS) e tecniche di fluorimetria.

Metodologie operative (Esporre le metodologie applicate in funzione delle attività svolte e dei contesti operativi di riferimento)

Per fabbricare lo strato assorbitore $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ dei dispositivi fotovoltaici si inizia preparando la soluzione del precursore. Questa si ottiene utilizzando rame (II) acetato monoidrato, zinco (II) acetato diidrato, stagno (II) cloruro e tiourea disciolti in 2-metossietanolo. La dietanolamina (DEA) viene utilizzata come stabilizzante. Il rapporto $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ e il rapporto Zn/Sn sono stati fissati rispettivamente a 0.85 M e 1.25 M. La soluzione precursore preparata viene poi filtrata utilizzando carta da filtro Whatman e tenuta in un essiccatore per 24 ore. La soluzione viene poi depositata tramite tecnica spin coating su uno strato metallico di molibdeno. Il tutto si svolge a pressione atmosferica, quindi senza dover ricorrere all'utilizzo della tecnologia e delle strumentazioni del vuoto, con un chiaro risparmio in termini economici e di tempo. La tecnica di deposizione spin coating può venire scalata industrialmente tramite tecnica spray (spray della soluzione del precursore). Successivamente lo strato depositato viene fatto scaldare in atmosfera di selenio, senza invece ricorrere al più classicamente utilizzato trattamento in H_2S , gas altamente tossico.

Le proprietà strutturali del materiale assorbitore sono state indagate tramite diffrazione a raggi X, spettroscopia Raman e spettroscopia a raggi X a dispersione di energia, mentre quelle morfologiche tramite microscopio a forza atomica e microscopio elettronico a scansione.

I dispositivi fotovoltaici sono stati infine sottoposti a test di invecchiamento accelerato. I test consistono nel collocare le celle in una scatola nera, sotto illuminazione di intensità pari a quella solare ad una temperatura di 80 °C. Un'ora in queste condizioni corrisponde a circa 100 ore di funzionamento reale del dispositivo

Per sintetizzare le nanoparticelle le nanoparticelle sono state usate diverse tecniche. La tecnica principale è stata la coprecipitazione in ambiente acquosa a partire da sali solubili quali i cloruri dei metalli (CaCl_2 , SrCl_2 , AlCl_3 , YbCl_3 , ErCl_3 , CrCl_3) e NH_4F . Per aiutare la stabilità colloidale delle nanoparticelle è stato aggiunto il citrato di sodio che funge da capping organico. Sulle nanoparticelle sono stati fatti dei trattamenti termici per migliorarne le proprietà strutturali e di luminescenza utilizzando la tecnica idrotermale e un reattore a microonde che permette di raggiungere temperature relativamente elevate (fino a 300°) in pochi minuti con alta velocità e riproducibilità di sintesi. Le proprietà luminescenti del Cr^{3+} sono fortemente legate al materiale in cui è drogato e per questo sono state sintetizzate diverse matrici di fluoruri: CaF_2 , SrF_2 , SrAlF_5 , LiSrAlF_6 . Gli ultimi due materiali pur mostrando un'alta emissione nell'infrarosso del Cr^{3+} , non hanno mostrato un efficiente trasferimento di energia tra Cr^{3+} e Yb^{3+} , necessario al fine di ottenere un aumento dell'efficienza di upconversion nel materiale. Per questo sono state sintetizzate diversi nuovi tipi di nanoparticelle a base di ossidi contenenti Cr^{3+} e ioni lantanidi che avessero un campo cristallino sufficientemente basso da mantenere l'emissione del Cr^{3+} nello spettro infrarosso. Tra queste le nanoparticelle a base di tungstati si sono rivelati le più promettenti per l'alta efficienza di trasferimento di energia tra ioni Cr^{3+} e ioni Yb^{3+} .

Risultati (Indicare i risultati conseguiti rapportati agli obiettivi della ricerca)

La fabbricazione dello strato assorbitore tramite deposizione per spin coating di una soluzione precursore è riuscita con successo. Questa tecnica non necessita della tecnologia e dei costi del vuoto, ed è scalabile industrialmente tramite spray coating. L'ottimizzazione del processo ha permesso di ottenere di routine dispositivi con efficienza di conversione attorno al 6 %. Un ulteriore aumento di efficienza, superiore al 7 %, è stato ottenuto inserendo un contatto metallico a griglia sul contatto frontale. Questa efficienza può vantare di essere la più alta ottenuta in Italia per questo tipo di celle, fabbricate tramite qualunque tipo di deposizione. I test di invecchiamento accelerato svolti per 560 ore sulle celle, quindi corrispondenti a circa 6 anni di funzionamento reale dei dispositivi, non hanno evidenziato particolare degradazione, rivelandone quindi l'ottima stabilità.

Sulla base del lavoro di ricerca svolto presso il laboratorio, 1 articolo scientifico è stato pubblicato su una rivista peer-reviewed internazionale e 2 poster sono stati presentati a conferenze internazionali sul fotovoltaico. Altri articoli scientifici verranno sottomessi a riviste peer-reviewed internazionali a breve.

Sede di svolgimento dell'attività (Riportare il luogo in cui si è svolta l'attività)

Università di Verona, dipartimenti di informatica e di biotecnologie, laboratori "Laboratory for Photovoltaics and Solid State Physics" e "NRG – Nanomaterial Research Group".

Luogo e data Verona, 30/06/2021

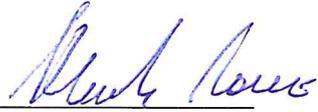
Firma del Destinatario



Firma del Destinatario



Firma del Referente/Tutor per la Ricerca





Unione europea
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO

Regione del Veneto
Giunta Regionale
Direzione Formazione e Istruzione

ABSTRACT DI RICERCA
(intervento assegni di ricerca)

DGR n. 1463 del 08/10/2019

Cod. Ente: 1695 Rag. Sociale Università degli studi di Verona Asse Occupabilità

Titolo progetto Integrazione nei palazzi di celle fotovoltaiche nanostrutturate per spray (BISPRASOL)

cod. 1695-0015-1463-2019 COD. CUP: B35J19001630002

Cod. Intervento 1695/10260181-001/231/DEC/20

Titolo dell'intervento: SINTESI DI NANOPARTICELLE IN SOLUZIONE PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE

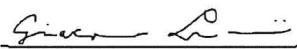
Relativamente all'intervento in oggetto che si è svolto nel **periodo dal 01/07/2020 al 30/06/2021** viene riportato un breve abstract sull'attività di ricerca svolta

Le principali perdite di efficienza delle celle solari che portano ad efficienze di conversione dell'energia fondamentalmente vincolate dai limiti di Shockley–Queisser (SQ) a valori pratici inferiori al 30%, derivano dai fotoni della luce solare ad energia inferiore al band-gap del materiale costituente la cella solare (dette perdite di sub-bandgap o di trasmissione). Tali fotoni non vengono trasformati in energia elettrica ma sono trasmessi, dando luogo a perdite di efficienza. Uno dei metodi più promettenti per aumentare l'efficienza delle celle solari è la conversione spettrale, in cui una radiazione ad una certa energia viene convertita a un'altra radiazione ad energia maggiore o minore grazie all'interazione con materiali luminescenti. Tale approccio è economicamente promettente, non comportando modifiche di rilievo nell'architettura delle celle solari o l'utilizzo di ottiche costose e complicate. La conversione spettrale permette di recuperare le perdite di trasmissione attraverso la creazione di un singolo fotone ad alta energia da due fotoni a bassa energia (processo di upconversion). Il fenomeno di upconversion è particolarmente attivo per alcuni ioni lantanidi trivalenti (ad esempio Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , in genere accoppiati con Yb^{3+} che funge da antenna) grazie alla loro particolare configurazione elettronica. Infatti, gli ioni lantanidi hanno stati elettronici eccitati ad energie opportune per facilitare il processo di upconversion e possiedono tempi di vita degli stati energetici abbastanza lunghi da permettere una successiva eccitazione da parte di un secondo fotone. Grazie a queste peculiarità, tramite eccitazione laser in una zona del vicino infrarosso, si può generare efficientemente una radiazione a maggiore energia, nel visibile. Ciò è generato dall'assorbimento successivo di due o più fotoni, che porta il sistema dallo stato fondamentale a successivi stati eccitati che poi a loro volta decadono radiativamente emettendo fotoni più energetici rispetto alla radiazione incidente.

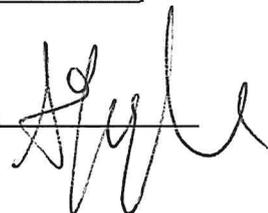
L'utilizzo del processo di upconversion per aumentare l'efficienza delle celle solari è un argomento importante tuttora molto studiato dalla comunità scientifica. Oggetto di studio è l'incremento dell'assorbimento dei fotoni da parte degli ioni lantanidi, e l'allargamento dell'intervallo di energie in cui questi fotoni vengono assorbiti. Nel progetto è stata svolta una ricerca per produrre nanomateriali che aumentino la capacità e l'intervallo di assorbimento degli ioni lantanidi, grazie a nanoparticelle inorganiche attivate anche con ioni di metalli di transizione luminescenti. Allo scopo sono stati considerati diversi tipi di materiali a base di fluoruri e ossidi e sono stati preparati con diverse tecniche di sintesi quali in reattore a microonde, la tecnica idrotermale e la coprecipitazione in solvente organico. I materiali così ottenuti sono stati caratterizzati con la diffrazione a raggi X per controllarne la fase e con tecniche spettroscopiche per valutarne l'emissione. Una analisi della morfologia e delle dimensioni delle particelle è stata effettuata con la tecnica di microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM). Allo scopo di minimizzare le diseccitazioni non-radiative ed evitare

il back-transfer tra lantanidi e metalli di transizione, si è considerato un'architettura "core-shell", anche per ottenere una buona resa di upconversion. Per ottenere questa architettura sono state provate diverse metodiche di sintesi, tra cui la crescita epitassiale con la stessa matrice a base di ossidi ma anche la crescita eterogenea considerando matrici a base di fluoruri come core. Dalle analisi a raggi X, dalle immagini ottenute con il microscopio a trasmissione di elettroni e dalle analisi spettroscopiche si è potuto evincere che non si è riusciti a crescere una shell attorno al core di partenza. Ulteriori esperimenti saranno necessari per riuscire a sviluppare efficacemente una struttura core-shell.

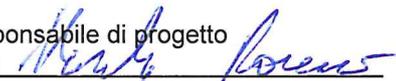
Verona , 30/06/2021

Firma del Destinatario (assegnista) 

Firma del Referente per la ricerca (prof. Speghini)



Firma del responsabile di progetto
(prof. Romeo)





Unione europea
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO

Regione del Veneto
Giunta Regionale
Direzione Formazione e Istruzione

ABSTRACT DI RICERCA
(intervento assegni di ricerca)

DGR n. 1463 del 08/10/2019

Cod. Ente: 1695 Rag. Sociale Università degli studi di Verona Asse Occupabilità

Titolo progetto Integrazione nei palazzi di celle fotovoltaiche nanostrutturate per spray (BISPRASOL)

cod. 1695-0015-1463-2019 COD. CUP: B35J19001630002

Cod. Intervento 1695/10260181-002/231/DEC/20

Titolo dell'intervento: REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI INTEGRABILI NEI PREFABBRICATI DI MANNI GREEN TECH

Relativamente all'intervento in oggetto che si è svolto nel **periodo dal 01/07/2020 al 30/06/2021** viene riportato un breve abstract sull'attività di ricerca svolta

Il $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ è un candidato promettente per sostituire gli strati assorbitori a base di calcogenuri per il fotovoltaico di seconda generazione. Infatti, l'assorbitore CZTS/Se può avere una band gap che va da 1 a 1.6 eV secondo la diversa stechiometria e un alto coefficiente di assorbimento ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) nello spettro visibile, inoltre tutti gli elementi costitutivi sono abbondanti in natura e non tossici. Lo strato $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ è stato fabbricato mediante deposizione per spin coating di soluzioni a pressione atmosferica, quindi senza utilizzo della tecnologia del vuoto. Successivamente lo strato depositato è stato scaldato in atmosfera di selenio, senza ricorrere al più classico trattamento in H_2S , gas altamente tossico.

Durante quest'anno il processo di fabbricazione delle celle fotovoltaiche è stato attentamente ottimizzato. Inoltre, le proprietà strutturali degli strati componenti sono state indagate tramite diffrazione a raggi X, spettroscopia Raman e spettroscopia a raggi X a dispersione di energia, mentre quelle morfologiche tramite microscopio a forza atomica e microscopio elettronico a scansione.

Le analisi hanno evidenziato che le proprietà fisiche in termini di stechiometria, struttura cristallina, morfologia e orientamento dei grani risultano influenzate dai diversi tempi di asciugatura della soluzione dopo la deposizione. Questo ci ha permesso di ottimizzare il processo di fabbricazione e ottenere di routine dispositivi con efficienza di conversione attorno al 6 %. Un ulteriore aumento di efficienza, superiore al 7 %, è stato ottenuto inserendo un contatto metallico a griglia sul contatto frontale.

I dispositivi sono anche stati sottoposti a test accelerati di stabilità. I test consistono nel collocare le celle in una scatola nera, sotto illuminazione di intensità pari a quella solare ad una temperatura di 80 °C. Un'ora in queste condizioni corrisponde a circa 100 ore di funzionamento reale del dispositivo. Dopo 560 ore di test le celle non hanno mostrato segni evidenti di degrado, rivelando quindi un'ottima stabilità.

Sulla base del lavoro di ricerca svolto presso il laboratorio, 1 articolo scientifico è stato pubblicato su una rivista peer-reviewed internazionale e 2 poster sono stati presentati a conferenze internazionali sul fotovoltaico. Altri articoli scientifici verranno sottomessi a riviste peer-reviewed internazionali a breve.

Verona , 30/06/2021

Firma del Destinatario (assegnista)



Firma del Referente per la ricerca (prof.)



Firma del responsabile di progetto
(prof. Romeo)

