

ENERGIA SOLARE

Celle fotovoltaiche Gratzel



TESINA DI ANDREA RIONDATO

INDICE

Prima parte

1. Introduzione
2. Fotosintesi
3. Fase luce
4. Celle fotovoltaiche
5. Celle Gratzel

Parte sperimentale

1. Componenti di una cella Gratzel
2. Costruzione di una cella Gratzel
3. Risultati
4. Conclusioni

Bibliografia

Prima parte

Introduzione

Fin dalla preistoria l'uomo ha utilizzato materiali combustibili per ricavare energia bruciando legna per riscaldarsi e per cucinare. Dal 1800 in poi, con la rivoluzione industriale, ha avuto bisogno di quantità molto maggiori di energia e ha cominciato ad usare **combustibili fossili**, inizialmente **carbone** e poi anche **petrolio** e **gas naturale**. Tutto questo ha portato, nei paesi industrializzati, a **grandi progressi** a livello sociale, economico, tecnologico e scientifico, ma ha anche creato **problemi di inquinamento** nelle acque, nel suolo e persino all'intera atmosfera del pianeta che sta andando verso un periodo di riscaldamento globale legato all'effetto serra.

In ogni caso i combustibili fossili che hanno mosso la rivoluzione industriale, non sono eterni, ma sono destinati ad esaurirsi in breve tempo. Il petrolio si stima che si esaurirà entro 40 anni, il carbone entro 400 anni. Anche l'uranio, che alimenta le centrali nucleari, si stima che possa esaurirsi in circa 400 anni. Questo ci fa capire che fra poco assisteremo ad una **rivoluzione energetica** di portata ancora maggiore rispetto alla rivoluzione industriale del 1800.

D'altra parte, i problemi del riscaldamento globale si stanno rivelando così gravi che forse non si dovranno attendere 400 anni per vedere l'inizio della rivoluzione energetica, infatti i più grandi paesi industrializzati hanno già preso accordi, a cominciare dal **trattato di Kyoto** del 1998, per prevenire i più gravi effetti dell'uso indiscriminato di combustibili fossili. Si sono messi dei **limiti sulle emissioni di CO₂** nei vari paesi e si è cercato di incentivare l'uso di fonti energetiche rinnovabili come quella **solare, eolica, idroelettrica e geotermica**. Tra queste quella più promettente sembra l'energia solare che è sfruttata in tre tipi di impianti:

- 1) FOTVOLTAICI nei quali si trasforma l'energia solare direttamente in energia elettrica
- 2) TERMICI nei quali si ottiene acqua calda per il riscaldamento domestico
- 3) TERMODINAMICI nei quali si trasforma l'energia solare, catturata con specchi parabolici, prima in calore e poi in energia elettrica.

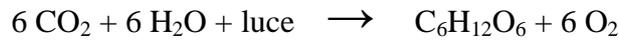
Qui mi occuperò dei sistemi fotovoltaici che attualmente sono basati sulle celle al silicio.

Queste celle hanno una resa energetica soddisfacente, circa il 12 % dell'energia solare è convertita in energia elettrica, ma il loro vero problema è il costo elevato. Anche se il silicio è abbondante nella crosta terrestre, il processo di produzione di queste celle è difficile e assomiglia a quello dei chip per computer, infatti bisogna creare un wafer di silicio p ed n, cioè un diodo che permetta il flusso di corrente in una sola direzione.

Recentemente ci sono stati tentativi di creare celle fotovoltaiche non basate sul silicio, l'esempio più conosciuto è la cella Gratzel, dal nome del suo inventore, che si basa come la fotosintesi su un colorante fotosensibile.

Fotosintesi

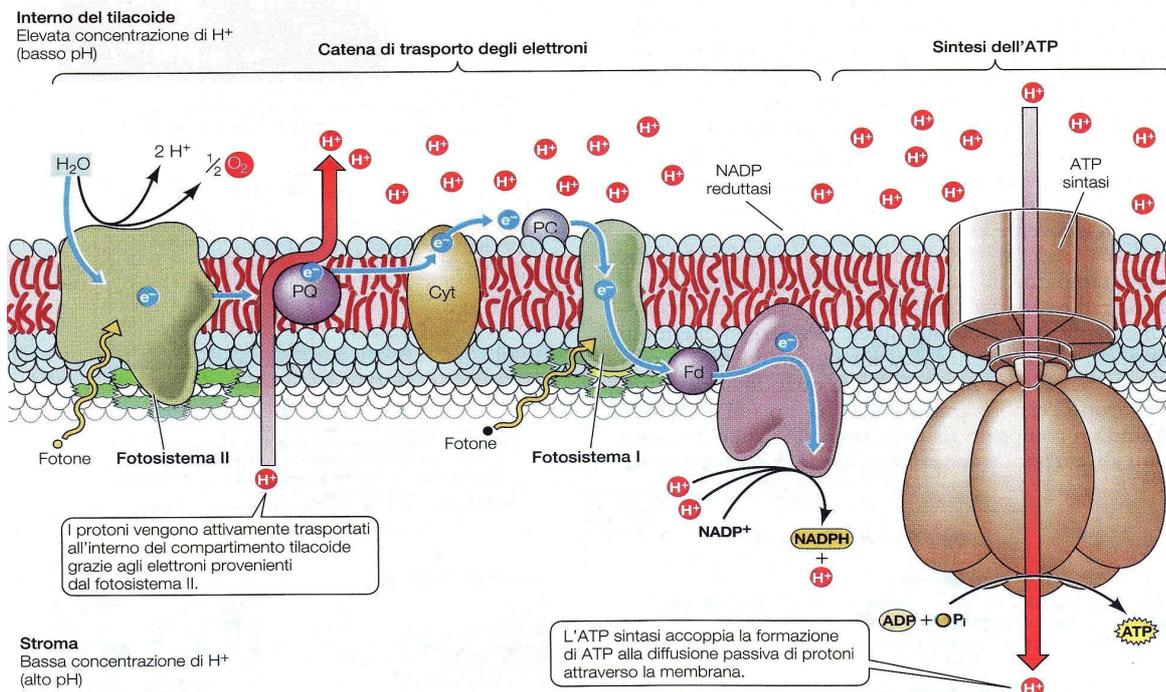
Con la fotosintesi le piante trasformano l'anidride carbonica e l'acqua in glucosio e ossigeno utilizzando l'energia del sole. La reazione globale è la seguente:



Questo processo avviene nei **cloroplasti**, organelli specializzati per realizzare la fotosintesi, che sono dotati di un doppio sistema di membrane, all'interno del quale possiedono un insieme di sacchetti appiattiti detti tilacoidi, che formano un terzo sistema di membrane. All'interno di queste membrane sono disposti i complessi proteici che trasformano l'acqua in ossigeno O_2 e ricavano l'energia necessaria per fissare la CO_2 trasformandola in glucosio. Questo è il materiale di partenza dal quale la pianta sintetizza tutte le altre molecole necessarie al suo sviluppo.

Nella figura si vede la membrana dei tilacoidi nella quale sono immersi i complessi proteici della fotosintesi. Le frecce azzurre mostrano il percorso degli elettroni che vanno dall'acqua fino al NADP^+ .

La cosa sorprendente è che il potenziale elettrico dal quale partono gli elettroni è quello della coppia redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (0,82 V) che è molto più positivo di quello a cui devono arrivare della coppia redox $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ (-0,32 V). Gli elettroni non possono andare spontaneamente verso potenziali più negativi, è qui che entra in gioco l'energia della luce.

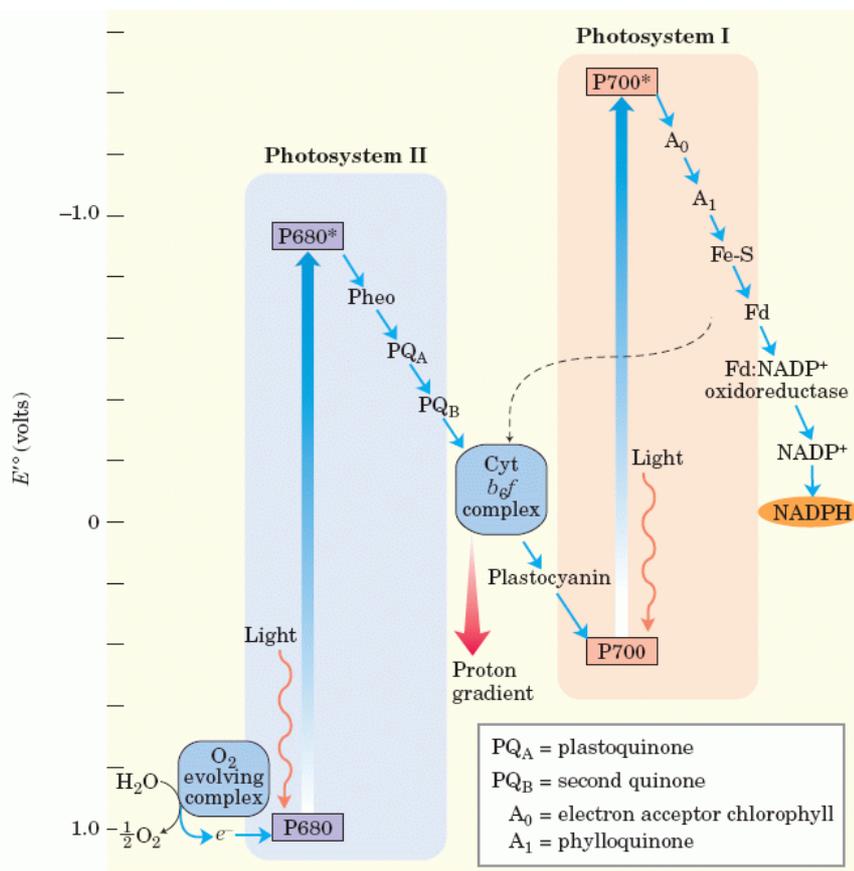


Fase luce

Dal punto di vista energetico l'elettrone dell'acqua, che ha un potenziale 0,82 V, ha bisogno di energia per essere strappato e trasportato attraverso i complessi proteici della membrana fino al potenziale di -0,32 V del NADP^+ che viene ridotto a NADPH. Questa energia è fornita dalla luce dal sole, per questo motivo le piante non possono fare la fotosintesi al buio. Quando viene eccitato dalla luce, il fotosistema 2 cede un elettrone ad una serie di trasportatori di elettroni che lo fanno giungere al fotosistema 1. Questo assorbe un'altra radiazione solare per eccitare l'elettrone e dargli l'energia necessaria per proseguire il viaggio attraverso altri trasportatori di elettroni fino al NADP^+ che viene infine ridotto a NADPH (vedi la figura qui sotto).

Il fotosistema 2, ha una carica positiva in seguito all'eccitazione, e strappa un elettrone all'acqua per trasformarla in ossigeno O_2 . I protoni che si liberano con la formazione dell'ossigeno e con il trasporto di elettroni, creano una differenza di pH che viene sfruttata dall'enzima ATP sintasi per produrre ATP (vedi la figura della pagina precedente).

Questa prima parte della fotosintesi è chiamata **fase luce**. La cellula ha formato le molecole necessarie per far avvenire la seconda parte del processo chiamato **fase buio** (non descritto qui), in cui l'anidride carbonica viene convertita in glucosio.



Celle fotovoltaiche

Le celle fotovoltaiche cercano di imitare la fase luce della fotosintesi. La radiazione luminosa eccita un materiale fotosensibile (silicio nelle celle fotovoltaiche tradizionali) dal quale si libera un elettrone che viene portato all'elettrodo negativo (**anodo**). Da qui, attraverso il circuito esterno, l'elettrone può giungere all'elettrodo positivo (**catodo**) compiendo del **lavoro elettrico**. L'elettrone, quindi, non deve tornare direttamente sul materiale fotosensibile che lo ha appena generato, altrimenti si avrebbe una specie di **cortocircuito interno**.

Nella **fotosintesi** questo è assicurato dalla **struttura perfettamente organizzata della membrana** dei tilacoidi che guida l'elettrone da un trasportatore di elettroni al successivo.

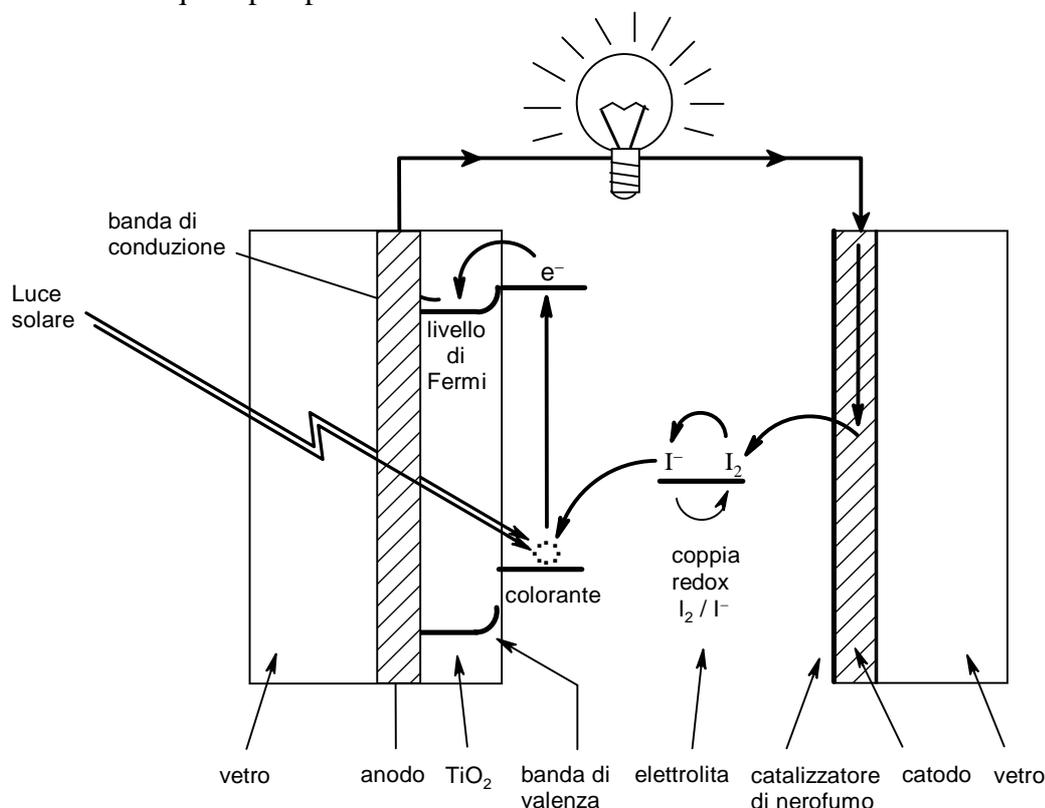
Nelle **celle al silicio** questo è assicurato dal fatto che si utilizza una **giunzione di silicio p-n**, come nei diodi, che permette il flusso di elettroni in una sola direzione.

Le celle fotovoltaiche al silicio hanno però lo svantaggio di essere molto costose e per questo si stanno sperimentando nuovi materiali più economici che abbiano un minor impatto ambientale.

La **cella Gratzel** è una delle più promettenti **alternative alle celle al silicio** anche se non ha ancora risolto il problema del flusso unidirezionale di elettroni e quindi, a causa del cortocircuito interno, produce poca energia utile.

Celle Gratzel

Questo nuovo tipo di cella fotovoltaica senza silicio è costituita da un elettrodo di vetro conduttore (anodo) sul quale è disposto uno strato semiconduttore di nanocristalli di TiO_2 . Questo è impregnato con un colorante organico fotosensibile, le cui molecole sono disposte sulla superficie dei grani del semiconduttore. Quando la luce colpisce il colorante, questo si eccita cedendo un elettrone allo strato di TiO_2 che a sua volta lo cede al vetro conduttore; questo infine lo trasferisce al circuito elettrico nel quale può produrre un lavoro utile.



Il percorso degli elettroni si conclude su un controelettrodo (catodo) formato da un altro vetro conduttore e da un catalizzatore poroso microcristallino (platino e carbonio); tra i due elettrodi è inserito un elettrolita, spesso si usa la coppia redox iodio-ioduro, che trasporta gli elettroni alla molecola di colorante che si era ossidata all'inizio del processo: in questo modo il circuito si è chiuso.

Parte sperimentale

Componenti di una cella Gratzel

Elettrodo di semiconduttore

Il materiale semiconduttore più utilizzato fin dall'inizio è stato il TiO_2 , ma si sono provati anche materiali diversi come ZnO , CdSe , CdS , ma. Il TiO_2 è stato scelto per la sua stabilità alla corrosione e perché non assorbe la luce in quella porzione dello spettro che serve per eccitare il colorante fotosensibile.

Lo spessore dello strato di biossido di titanio non deve superare i 40-50 μm altrimenti l'effetto di schermatura impedisce alle molecole più profonde di colorante di assorbire la luce. Inoltre, se lo strato è troppo spesso si ha un trasporto più lento di elettroni verso il vetro conduttore a causa di una resistenza troppo elevata che fa dissipare una parte dell'energia come calore.

Colorante fotosensibile

Si possono utilizzare molti tipi di coloranti a patto che abbiano un buon assorbimento dello spettro visibile esteso un po' anche nell'infrarosso e nell'ultravioletto. Sono stati utilizzati con successo sia coloranti naturali come clorofilla e antocianine, sia coloranti sintetici a base di rutenio.

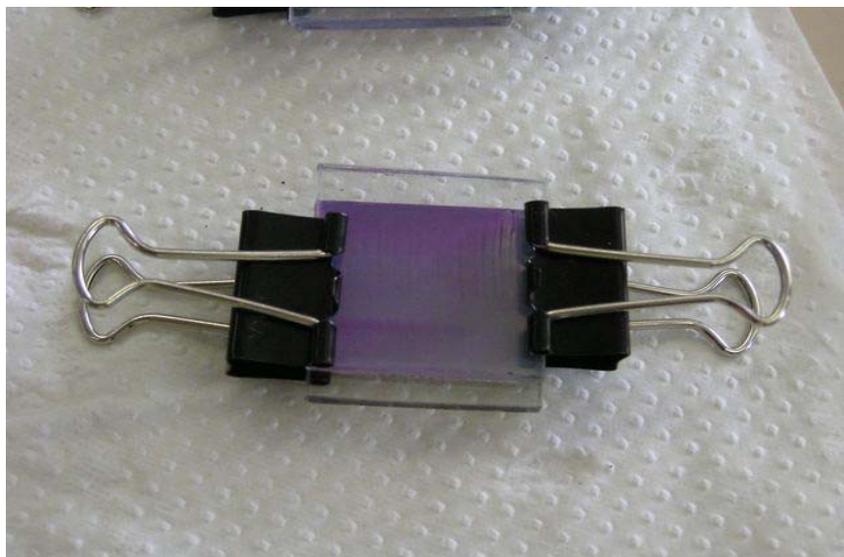
Elettrolita

Si possono utilizzare sia elettroliti liquidi, i più diffusi, che solidi. Gran parte di quelli liquidi sono a base di iodio. I migliori risultati si hanno quando la distanza che l'elettrolita deve percorrere è minima, per questo si riducono gli spessori di semiconduttore e catalizzatore.

Catalizzatore

Il catalizzatore, come il semiconduttore, necessita di una grande superficie per aumentare la resa della cella. Si usano principalmente due materiali: il platino (che ho scartato per il suo costo elevato) e il carbonio che può essere usato come strato di grafite o come velo di nerofumo.

Quest'ultimo è preferibile perché è composto di nanoparticelle di carbonio e quindi ha maggiore superficie attiva.



Cella Gratzel costruita in laboratorio

Costruzione di una cella Gratzel

1) Preparazione della sospensione di Biossido di Titanio

Materiale occorrente:

- 6 g TiO_2
- 10 ml di una soluzione acida (pH 3-4) di acido acetico o acido nitrico
- mortaio con pestello
- guanti

Procedimento: (tempo impiegato circa 30 minuti)

- mettere la polvere di TiO_2 nel mortaio
- aggiungere 1 ml alla volta la soluzione acida facendo attenzione che il composto sia omogeneo e ben amalgamato
- raccogliere il composto al centro del mortaio con la spatola
- conservare la sospensione in un contenitore chiuso e lasciare riposare 15 minuti prima del prossimo passaggio

Accorgimenti:

lavorare con i guanti

la sospensioni deve avere la consistenza di una vernice, ne troppo liquida, né troppo solida e non deve presentare né bolle né aggregati.

N.B. alla fine di queste operazioni accendere la muffola regolando la temperatura a 450 °C.

2) Deposito della sospensione di Biossido di Titanio sul vetrino

Materiale occorrente:

- uno o più vetrini conduttivi (preparati con SnO_2)
- sospensione di TiO_2 precedentemente preparata
- multimetro
- bacchetta di vetro
- etanolo
- panno morbido o carta
- scotch (3M) di spessore 40-50 micron
- capsula di porcellana

Procedimento:

- pulire i vetrini con etanolo, asciugare delicatamente con il panno, usare la tecnica con cui si puliscono gli occhiali
- individuare con il multimetro quale delle due superfici è conduttiva
- disporre i due vetrini con la faccia conduttiva in su
- assicurare con lo scotch i due vetrini al tavolo coprendo 4-5 mm e lateralmente 1 mm; questo creerà un pozzetto da riempire con lo strato di sospensione
- disporre una piccola quantità di sospensione per tutta la larghezza e con una bacchetta di vetro spalmarla su tutta la superficie libera dei vetrini con la faccia conduttiva in su, con dei movimenti rapidi avanti e indietro della bacchetta di vetro (lo strato della sospensione dovrebbe essere dello stesso spessore dello scotch, che fa da maschera)
- dopo un minuto togliere lo scotch, mettere i vetrini preparati in una capsula di porcellana.

Accorgimenti:

- lo strato deve essere sottile come lo scotch
- non bisogna sollevare la bacchetta durante la distribuzione della sospensione

3) Cottura del vetrino

Materiale occorrente:

- *muffola*
- *vetrini già preparati*
- *capsula di porcellana*

Procedimento:

La muffola, a questo punto deve aver raggiunto la temperatura di 450°C ed è pronta per “cuocere” i vetrini.

Accorgimenti:

far raffreddare i vetrini lentamente (aprire lo sportello della muffola e lasciare raffreddare)

4) Preparazione della tintura fotosensibile (antocianina)

Materiale occorrente:

- Frutti di bosco: lamponi, mirtilli o more
- Acqua deionizzata
- Filtro di carta, asta di sostegno, capsula, becher
- Una garza non troppo sottile
- Etanolo
- Vetrino da orologio

Procedimento:

- Strizzare i mirtilli con la garza
- filtrare il liquido aggiungendo un po' di acqua deionizzata (tintura antocianina)
- raccogliere il liquido filtrato in un vetrino da orologio
- immergere per circa 10 minuti il vetrino trattato con la faccia ricoperta di TiO₂ in giù
- risciacquare il vetrino con acqua
- asciugare il vetrino delicatamente
- risciacquare con etanolo e tamponare, in questo modo si è sicuri che la superficie porosa è asciutta
- appoggiare il vetrino con la superficie macchiata in su

Accorgimenti:

filtrare molto bene il colorante

asciugare bene il vetrino

se non si trovano i mirtilli si può usare succo al 100 %

5) Preparazione del controlettrodo

Materiale occorrente:

- Vetrino conduttivo
- Barretta di grafite
- Etanolo
- Panno morbido di carta

Procedimento:

- pulire il vetrino con etanolo, asciugare delicatamente con il panno, usare la tecnica con cui si puliscono gli occhiali
- tenere il vetrino per i margini e, usando una barretta di grafite, applicare un leggero strato di carbonio sull'intera faccia del vetro conduttivo
- appoggiare il vetrino con lo strato di grafite in su

Accorgimenti:

fare in modo che l'intera superficie sia coperta uniformemente

6) Assemblaggio della cella.

Appaiare i due vetrini (uno coperto di TiO₂, l'altro coperto di grafite) con le superfici trattate e conduttive rivolte verso l'interno, lievemente sfalsati in modo da lasciare esposti i bordi scoperti: le due estremità libere, di 4-5 mm serviranno come contatti elettrici.

Bloccare insieme i due vetrini con due piccole clip come nella figura di pag 7.

Depositare 2 o 3 gocce di soluzione elettrolitica sul bordo della cella, per azione capillare occuperà lo spazio tra lo strato di biossido di titanio e il controlettrodo.

Rimuovere l'eccesso di elettrolita usando un bastoncino di cotone bagnato con acetone.

La cella ora è pronta per il funzionamento.

Risultati

1) In pieno sole

Cella al silicio	3,6 V	65 mA
Cella Gratzel "Mirtillo"	0,107 V	0,09 mA
Cella Gratzel "PVC"	0,420 V	0,006 mA

2) in penombra (un metro dalla finestra)

Cella al silicio	1,93 V	0,4 mA
Cella Gratzel "Mirtillo"	0,009 V	0,002 mA
Cella Gratzel "PVC"	0,640 V	6,4 mA

3) Con lampadina da 60 W

Cella al silicio	0,00 V	0,00 mA
Cella Gratzel "Mirtillo"	0,055 V	0,023 mA
Cella Gratzel "PVC"	0,460 V	9,005 mA

Conclusioni

Ho lavorato per quasi tre settimane al pomeriggio nei laboratori dell'Università di Padova sotto la guida del professor Vito Di Noto e del tecnico Nicola Tiso per costruire diverse celle Gratzel. Alla fine ne abbiamo scelte due, una fatta con la metodica classica descritta qui, un'altra in cui abbiamo utilizzato anche PVC per bloccare i film di TiO_2 e di nerofumo. La cella di confronto è stata una classica cella fotovoltaica al silicio.

Esaminando i risultati possiamo notare che il **pannello solare al silicio** funziona bene con la luce intensa del sole, un po' meno bene in penombra e non funziona affatto con la luce di una lampadina da 60 W; questo perché l'eccitazione elettronica del silicio richiede radiazioni luminose tendenti al blu.

D'altro canto **le celle Gratzel** funzionano non solo con luce blu, ma anche con la luce più rossa di una lampadina (secondo lo spettro di assorbimento del colorante utilizzato), però la quantità di corrente prodotta è stata molto bassa e nella cella "Mirtillo" anche il voltaggio della cella è stato sotto le aspettative.

Possiamo concludere che l'efficienza della cella Gratzel è stata molto bassa e sarà possibile produrla commercialmente solo se si otterranno valori più alti di corrente e di potenziale. Ho potuto constatare che la resa dipende molto dalla manualità dell'operatore e le tecniche di preparazione devono essere standardizzate.

Un significativo miglioramento di questa cella si potrà realizzare se si riusciranno a convogliare sul circuito esterno quasi tutti gli elettroni prodotti dalla luce nell'eccitazione del colorante fotosensibile in modo da minimizzare la dissipazione di energia per cortocircuito interno. Forse questo obiettivo sarà realizzato in un futuro non troppo lontano con le nanotecnologie che permetteranno di creare una cella che funzioni in modo simile alla fotosintesi e che quindi avrà una resa molto migliore.

Vantaggi della cella Gratzel

- | Costi molto contenuti per la sua produzione
- | Facilità di reperibilità dei suoi componenti
- | Funziona anche con la luce di una lampadina

Svantaggi

- L'elettrolita è liquido
- Il colorante deve essere sostituito di tanto in tanto
- La resa è molto bassa
- Gli elettroni non sono costretti a fare un percorso obbligato
- Difficoltà nella produzione in serie

Bibliografia

Introduzione alla Biochimica di Leninger

La Cellula: Fisiologia di André Berkaloff, Jacques Bourguet, Pierre Favard e Maxime Guinnebault

Materiale didattico dell'università di Padova

Cella di Grätzel di Gioacchina Giambelluca