DIPARTIMENTO
DI CHIMICA

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Seminari di Natale 2021

WellChem: CHIèaMICA del Futuro

lunedì 20 dicembre 2021

PLS

Energia dal sole: come un chimico potrebbe sfruttare questa risorsa?

di Danilo Dini

Seminari di Natale 2021 del Dipartimento di Chimica
https://www.chem.uniroma1.it/Seminari%20di%20Natale
canale YouTube **Wellchem Chimica**

1000 ml
800
600
200

DIPARTIMENTO
DI CHIMICA

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Seminari di Natale 2021

WellChem: CHIèaMICA del Futuro

PLS

Il seminario tratta delle diverse tipologie di materiali che possono essere impiegate per convertire l'energia solare in un'altra forma di energia utile come quella elettrica. Le caratteristiche che i materiali devono possedere per poter essere impiegati a tale finalita' vengono analizzate insieme alla descrizione dei concetti che stanno alla base di questi studi. Infine , verra' fatta una carrellata dei dispositivi che impiegano tali materiali riportando le configurazioni piu' semplici.

1000 ml
800
600
200

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Seminario di Natale 2021

Energia dal sole: come un chimico potrebbe sfruttare questa risorsa?

Danilo Dini
Dipartimento di Chimica
email: danilo.dini@uniroma1.it

Conoscenza della radiazione solare: qualche premessa

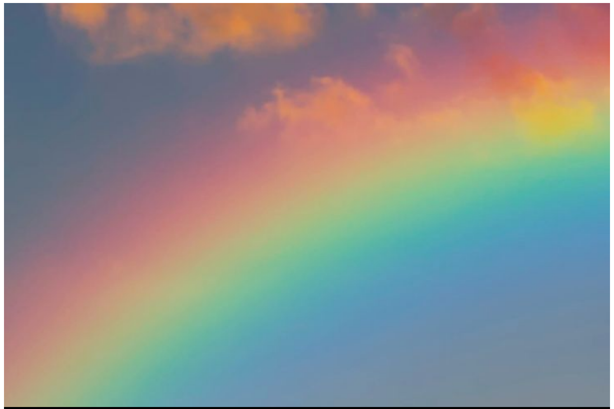
Un livello di conoscenza **soddisfacente** di un oggetto di nostro interesse (la radiazione solare) si raggiunge quando si trova un modo per descrivere tale oggetto

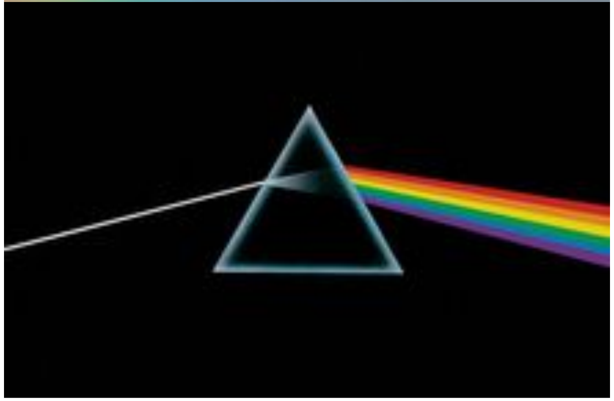
Il livello di conoscenza diventa **adeguato** quando si è capaci a sfruttare tale conoscenza a proprio vantaggio per fini pratici (avanzamento del livello di conoscenza)

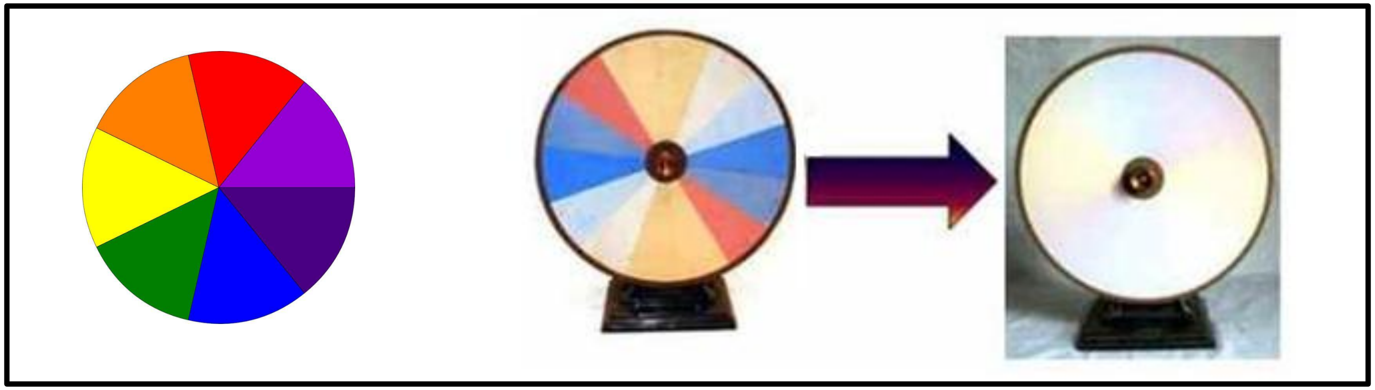
➡ **il chimico avrà dunque bisogno di raggiungere una conoscenza adeguata della radiazione solare per poterla sfruttare in maniera conveniente**

La radiazione solare scalda e rende visibile ciò che illumina → vettore di energia

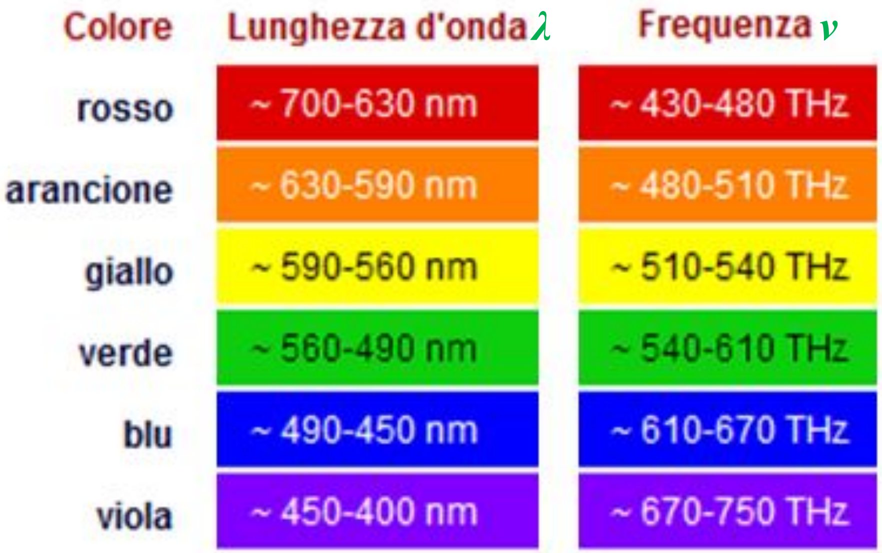
La luce solare produce anche fenomeni di diffrazione che portano a considerarla come una luce bianca composta di tanti luci colorate







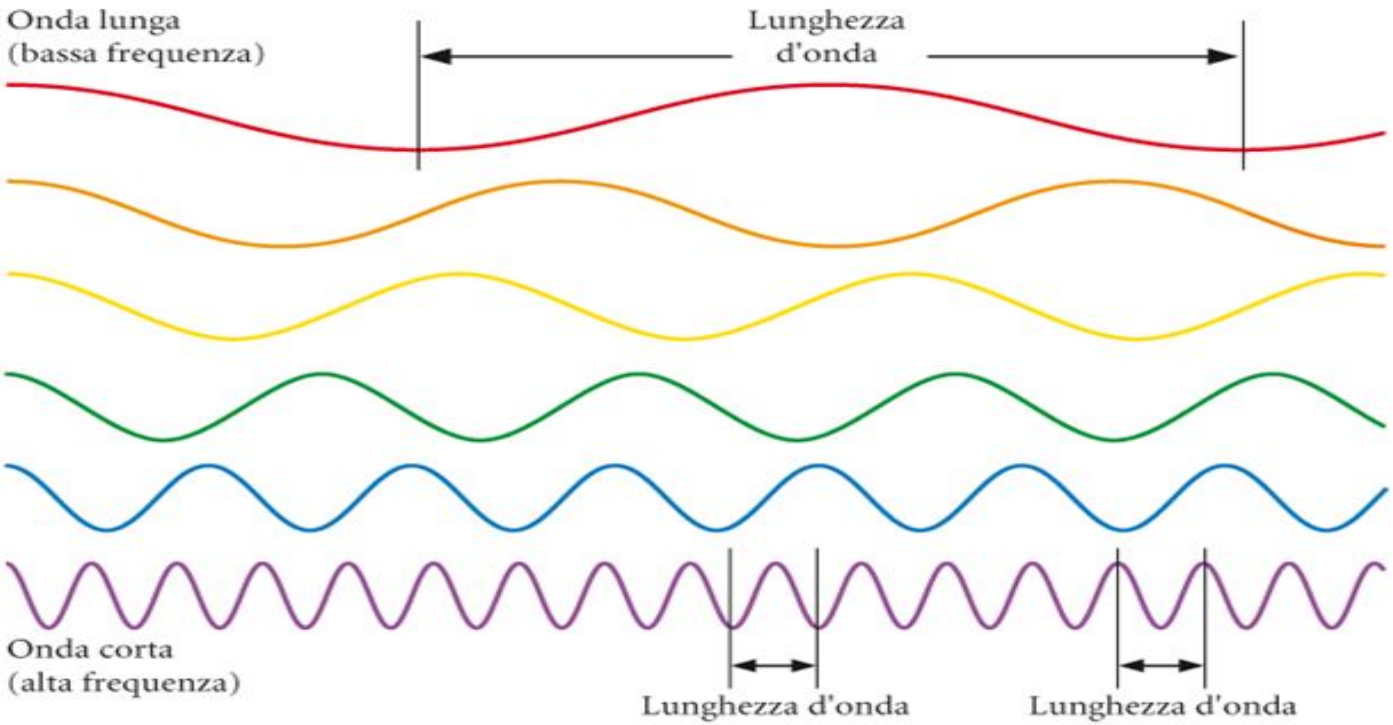
Descrizione quanto meccanica della luce



Colore	Lunghezza d'onda λ	Frequenza ν
rosso	~ 700-630 nm	~ 430-480 THz
arancione	~ 630-590 nm	~ 480-510 THz
giallo	~ 590-560 nm	~ 510-540 THz
verde	~ 560-490 nm	~ 540-610 THz
blu	~ 490-450 nm	~ 610-670 THz
viola	~ 450-400 nm	~ 670-750 THz

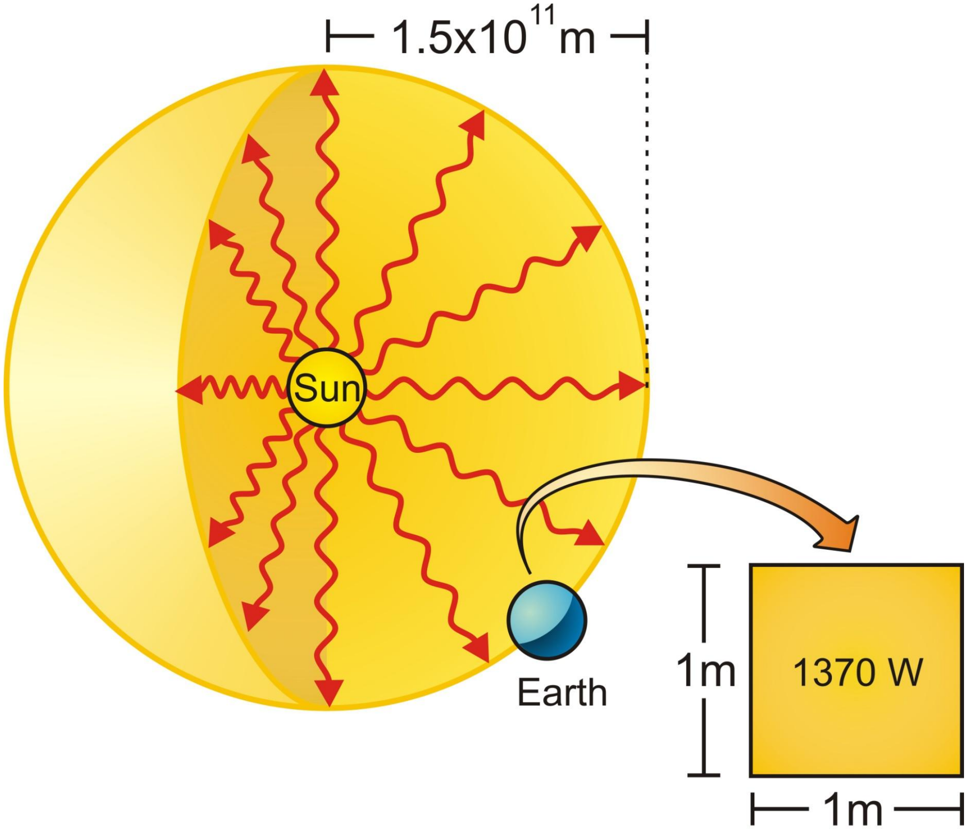
$$p = h/\lambda = h\nu/c$$

$$E_{lum} = h\nu$$

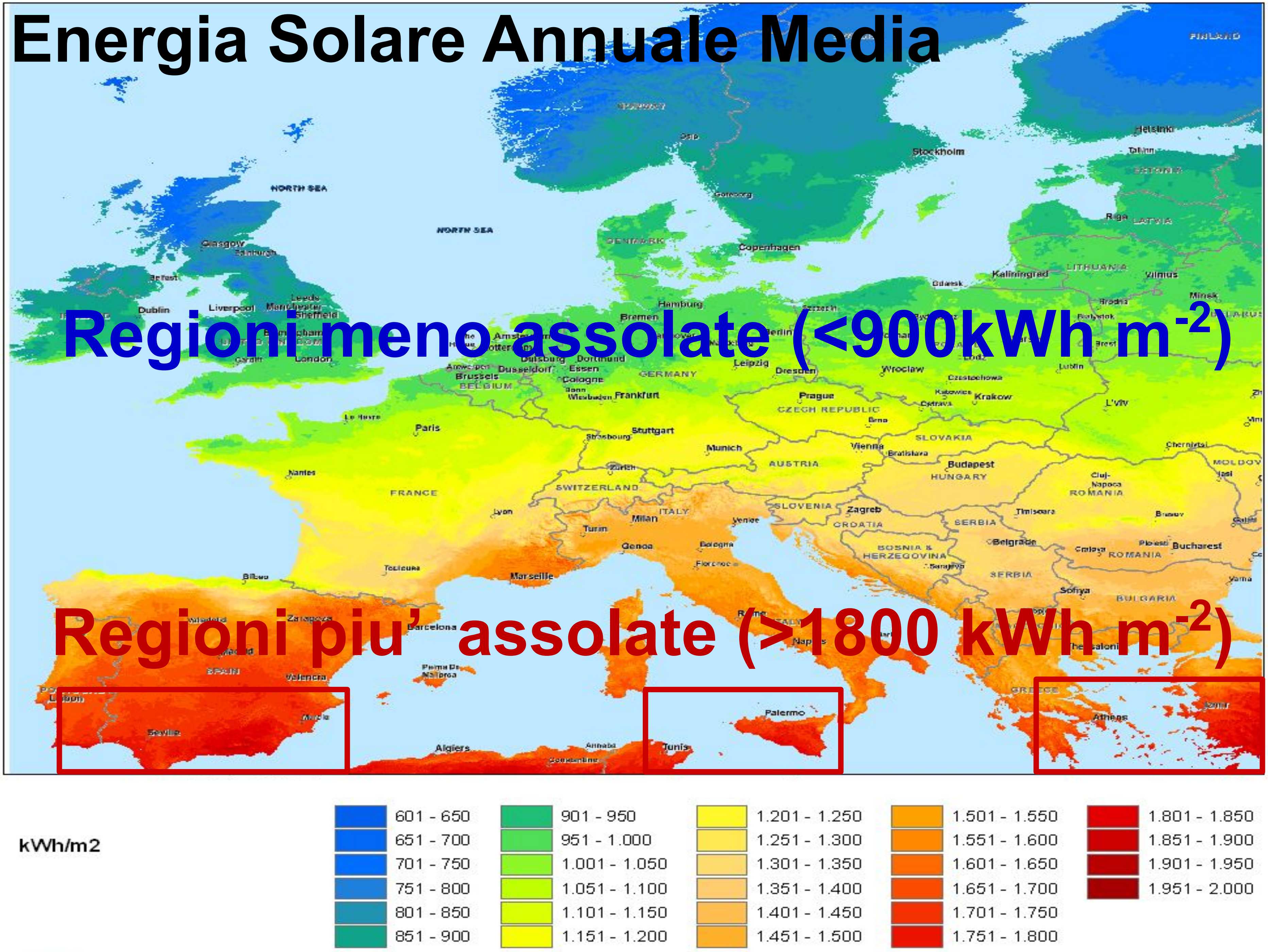

Onda lunga
(bassa frequenza)
Lunghezza d'onda
Onda corta
(alta frequenza)
Lunghezza d'onda
Lunghezza d'onda

Intensità della radiazione luminosa incidente con lunghezza d'onda λ è associata al un flusso di fotoni (particelle con quantità di moto h/λ)

FLUSSO : numero di fotoni con energia $h\nu$ che impattano l'unità di superficie di un sistema nell'unità di tempo

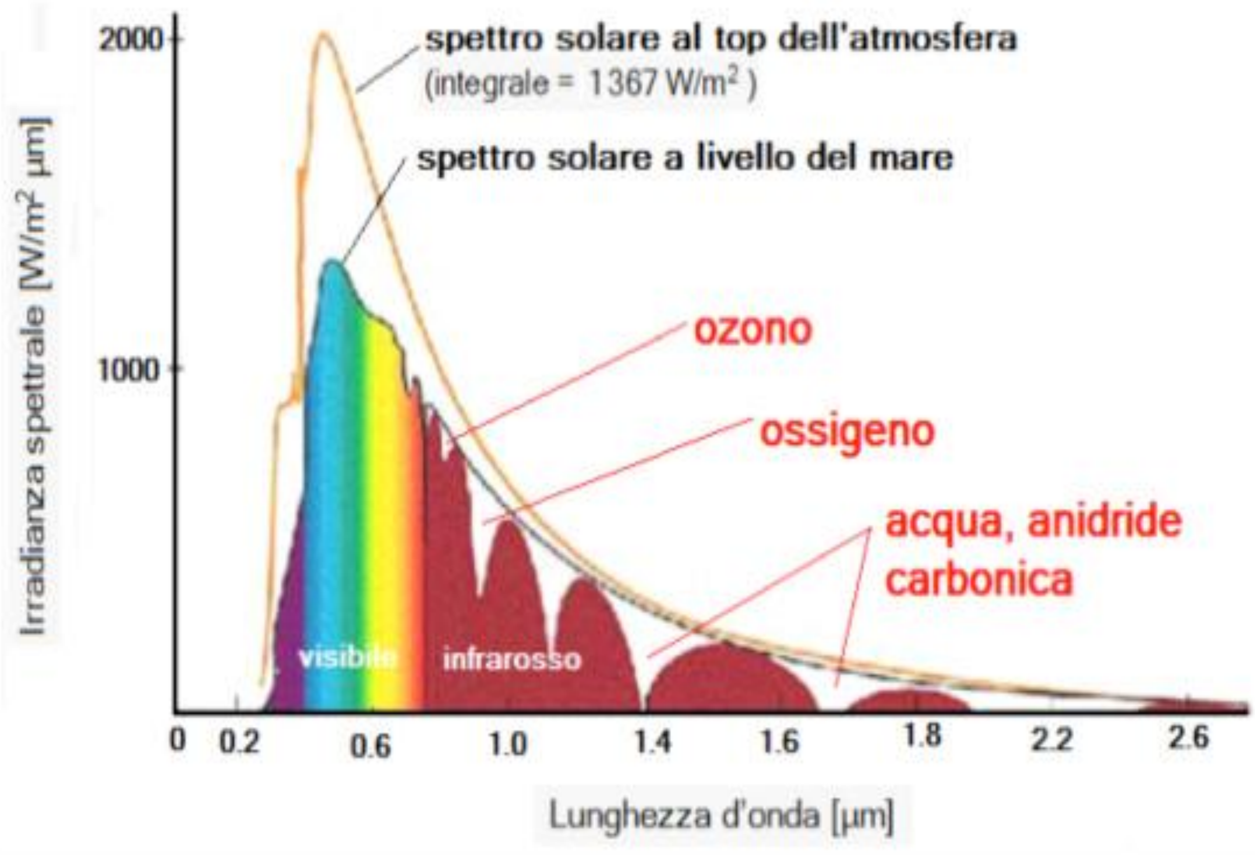

1.5x10^{11}m
Sun
Earth
1m
1370 W
1m

Energia Solare Annuale Media


FINLAND
Helsinki
Tallinn
ESTONIA
Stockholm
Oslo
NORWAY
Goteborg
NORTH SEA
NORTH SEA
Glasgow
Edinburgh
Belfast
Dublin
Liverpool
Manchester
Leeds
Sheffield
Birmingham
UNITED KINGDOM
Cardiff
London
DENMARK
Copenhagen
Riga
LATVIA
LITHUANIA
Kaliningrad
Vilnius
Gdansk
Minsk
Hamburg
Bremen
Szczecin
Bydgoszcz
Berlin
Hannover
Amsterdam
Rotterdam
The Hague
Duisburg
Dortmund
Essen
Dusseldorf
Cologne
Antwerpen
Brussels
BELGIUM
Bonn
Wiesbaden
Frankfurt
GERMANY
Leipzig
Dresden
Wroclaw
Lodz
Lublin
Brest
Czestochowa
Katowice
Krakow
Ostrava
Prague
CZECH REPUBLIC
Brno
L'viv
Le Havre
Paris
Strasbourg
Stuttgart
Munich
Vienna
Bratislava
SLOVAKIA
Chernivtsi
MOLDOVA
Iasi
Nantes
Zurich
AUSTRIA
Budapest
HUNGARY
Cluj-Napoca
ROMANIA
FRANCE
SWITZERLAND
Lyon
ITALY
Milan
Turin
Venice
SLOVENIA
Zagreb
CROATIA
SERBIA
Timisoara
Brasov
Galati
Genoa
Bologna
Florence
BOSNIA & HERZEGOVINA
Sarajevo
Belgrade
Craiova
Ploiesti
Bucharest
ROMANIA
Toulouse
Marseille
SERBIA
Varna
Bilbao
Sofiya
BULGARIA
Zaragoza
Barcelona
Rome
Naples
Thessaloniki
Madrid
SPAIN
Valencia
Palma De Mallorca
PORTUGAL
Lisbon
GREECE
Seville
Murcia
Palermo
Athens
Izmir
Algiers
Annaba
Constantine
Tunis
kWh/m2
601 - 650
651 - 700
701 - 750
751 - 800
801 - 850
851 - 900
901 - 950
951 - 1.000
1.001 - 1.050
1.051 - 1.100
1.101 - 1.150
1.151 - 1.200
1.201 - 1.250
1.251 - 1.300
1.301 - 1.350
1.351 - 1.400
1.401 - 1.450
1.451 - 1.500
1.501 - 1.550
1.551 - 1.600
1.601 - 1.650
1.651 - 1.700
1.701 - 1.750
1.751 - 1.800
1.801 - 1.850
1.851 - 1.900
1.901 - 1.950
1.951 - 2.000

Regioni meno assolate (<900kWh m^{-2})

Regioni piu' assolate (>1800 kWh m^{-2})



https://**www.enea.it/it/seguici/le-parole-dellenergia/radiazione-solare/qualcosa-da-sapere-sul-sole-1/spettro-elettromagnetico-solare-e-assorbimento-in-atmosfera**

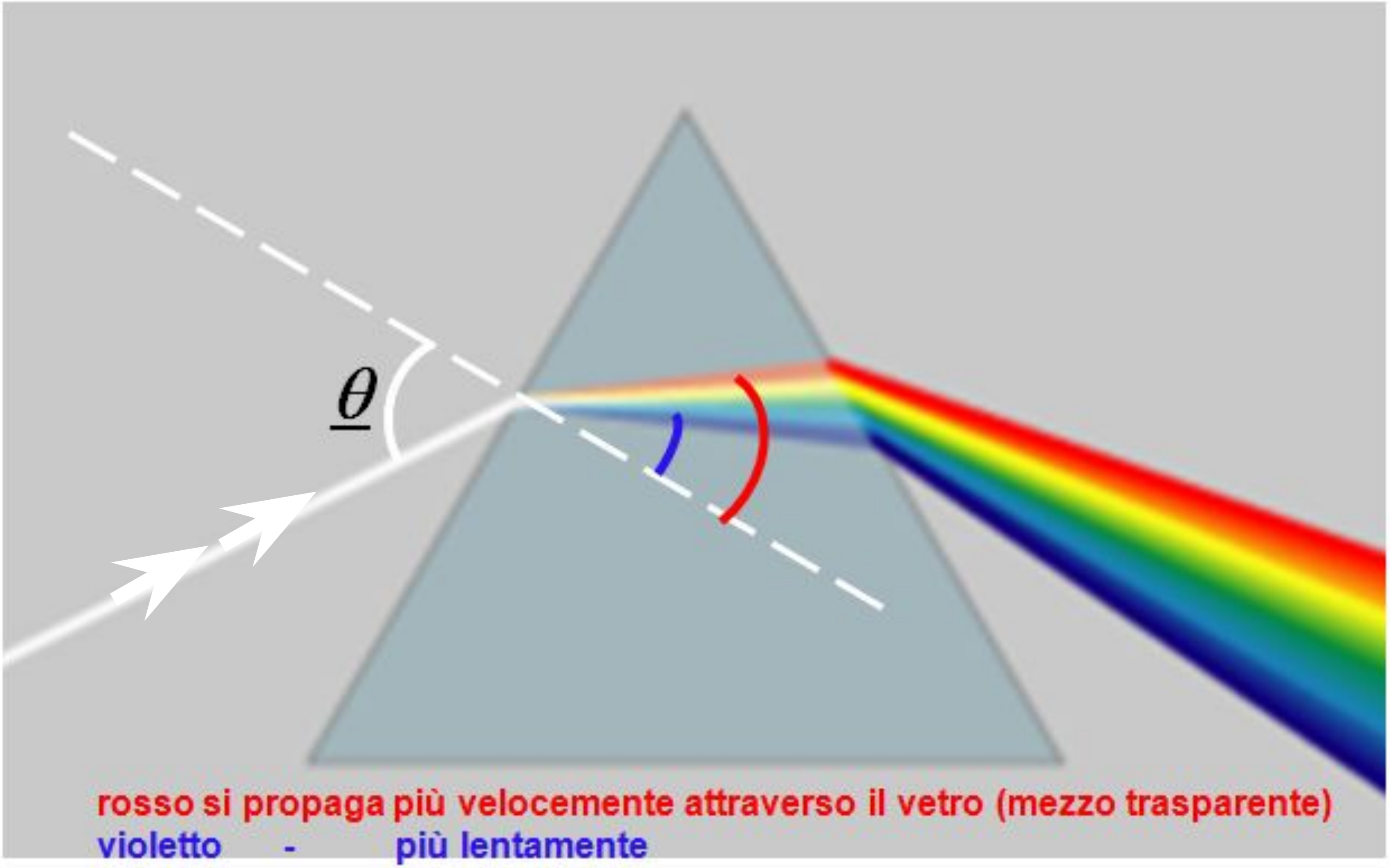
Luce solare : agente che attiva la fotosintesi clorofilliana

➡ **a questo punto il chimico ha raggiunto un grado di conoscenza della radiazione solare e dei suoi effetti ad un livello adeguato e può iniziare a pensare su come sfruttarla convenientemente**

Compito: Scelta di **materiali** e loro **combinazioni** in un dispositivo (**cella fotovoltaica**) per trasformare l'energia della radiazione solare in energia elettrica

Energia elettrica = forma preziosa di energia perché altamente controllabile

Si manifesta come un passaggio di una corrente elettrica i fra due punti di un circuito elettrico nell'arco di tempo Δt per esistenza di una differenza di potenziale elettrico ΔV fra due punti (= $i * \Delta t * \Delta V$ in kWh)



rosso si propaga più velocemente attraverso il vetro (mezzo trasparente)
violetto - più lentamente

la diffrazione si basa sulle differenze di velocità di propagazione

non è un fenomeno utile alla conversione di energia, ma è solo una ridistribuzione dell' energia radiativa nello spazio

Il fenomeno utile alla conversione dell’ energia solare è l’assorbimento

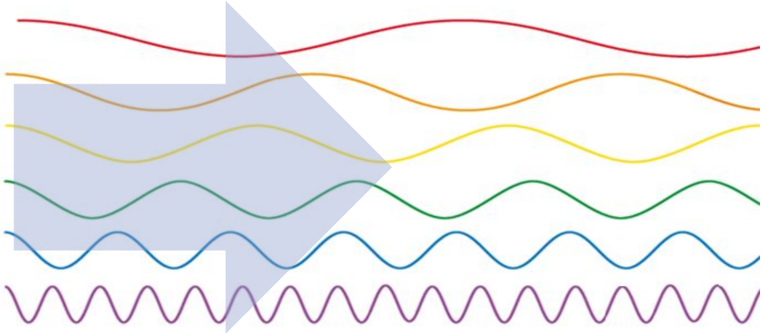
La radiazione luminosa viaggia così lentamente nel mezzo che rimane intrappolata in questo

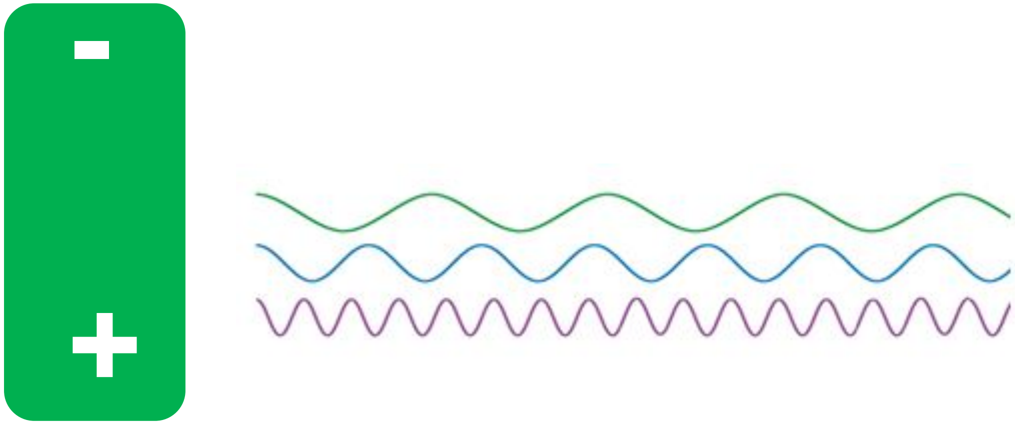
MEZZO ASSORBENTE

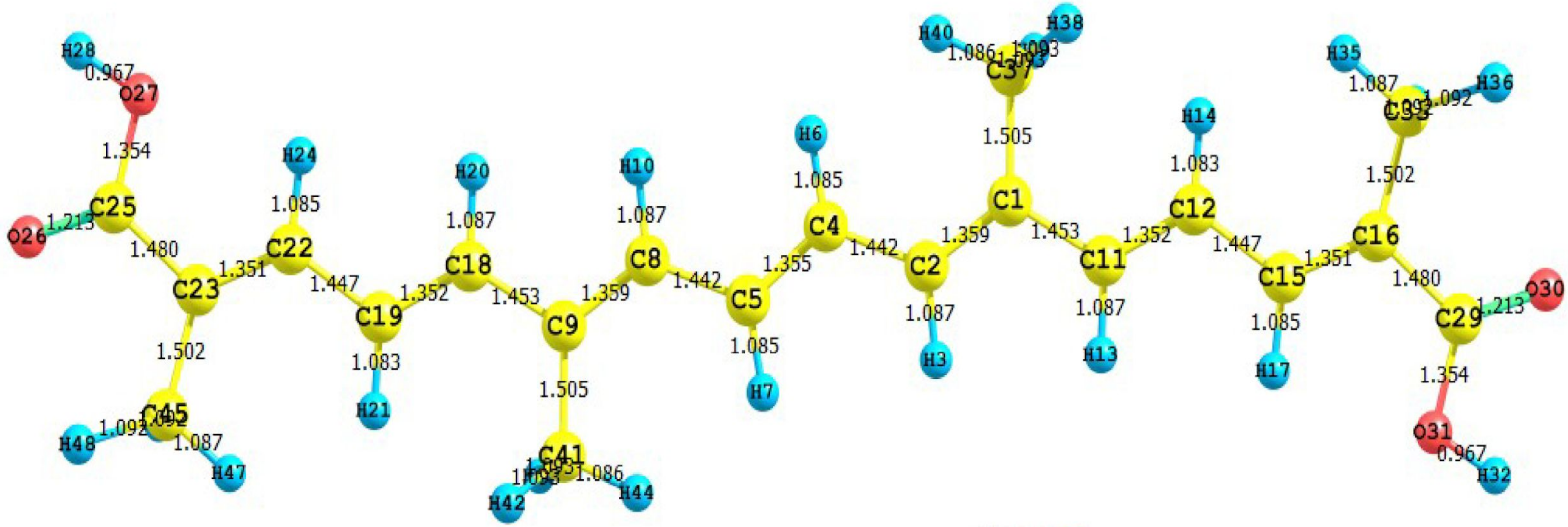
Quale è il destino di questa energia assorbita dal mezzo?

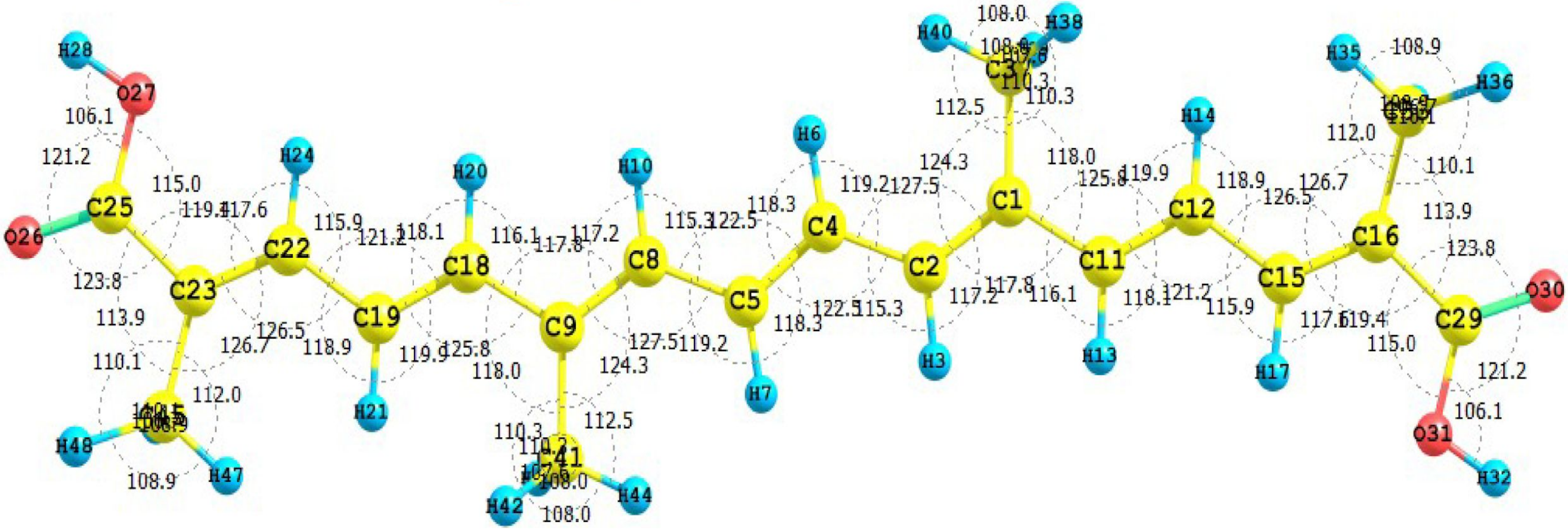
calore
(indesiderato)

separazione di carica
(desiderata)





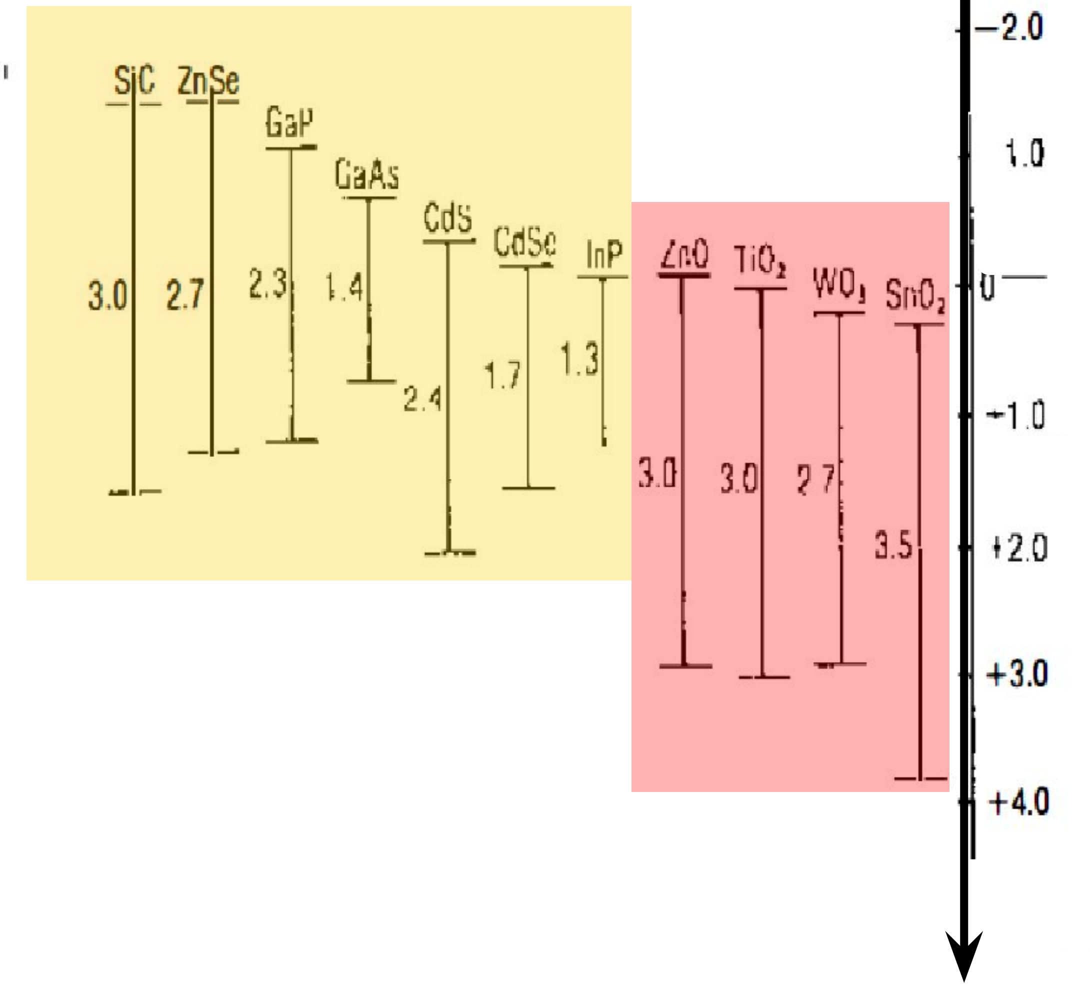

H28
0.967
O27
1.354
C25
O26
1.213
1.480
C23
1.351
C22
H24
1.085
1.447
C19
1.083
H21
1.352
C18
H20
1.087
1.453
C9
1.505
C41
H42
1.086
H44
1.359
C8
H10
1.087
1.442
C5
1.085
H7
1.355
C4
H6
1.085
1.442
C2
1.087
H3
1.359
C1
1.505
C37
H40
H38
1.086
1.093
1.453
C11
1.087
H13
1.352
C12
H14
1.083
1.447
C15
1.085
H17
1.351
C16
1.502
C33
H35
H36
1.087
1.092
1.480
C29
1.213
O30
1.354
O31
0.967
H32
1.502
C45
H48
1.092
1.087
H47


H28
O27
106.1
121.2
115.0
C25
O26
123.8
113.9
C23
110.1
C45
112.0
H48
108.9
H47
119.4
117.6
C22
H24
126.7
126.5
115.9
121.2
118.9
C19
H21
118.1
C18
H20
116.1
117.8
119.9
125.8
118.0
C9
124.3
112.5
110.3
C41
108.0
108.0
H42
H44
117.2
C8
H10
127.5
119.2
115.3
122.5
C5
H7
118.3
C4
H6
118.3
122.5
115.3
119.2
127.5
C2
H3
117.2
124.3
C1
112.5
C37
H40
H38
108.0
110.3
110.3
117.8
118.0
125.8
119.9
C11
H13
116.1
118.1
121.2
C12
H14
118.9
126.5
126.7
C15
H17
115.9
117.6
119.4
C16
H35
H36
108.9
112.0
110.1
113.9
123.8
C29
O30
115.0
121.2
O31
106.1
H32

posizione e separazione dei livelli energetici elettronici di frontiera

Bandgap: 1.5-3.5 eV

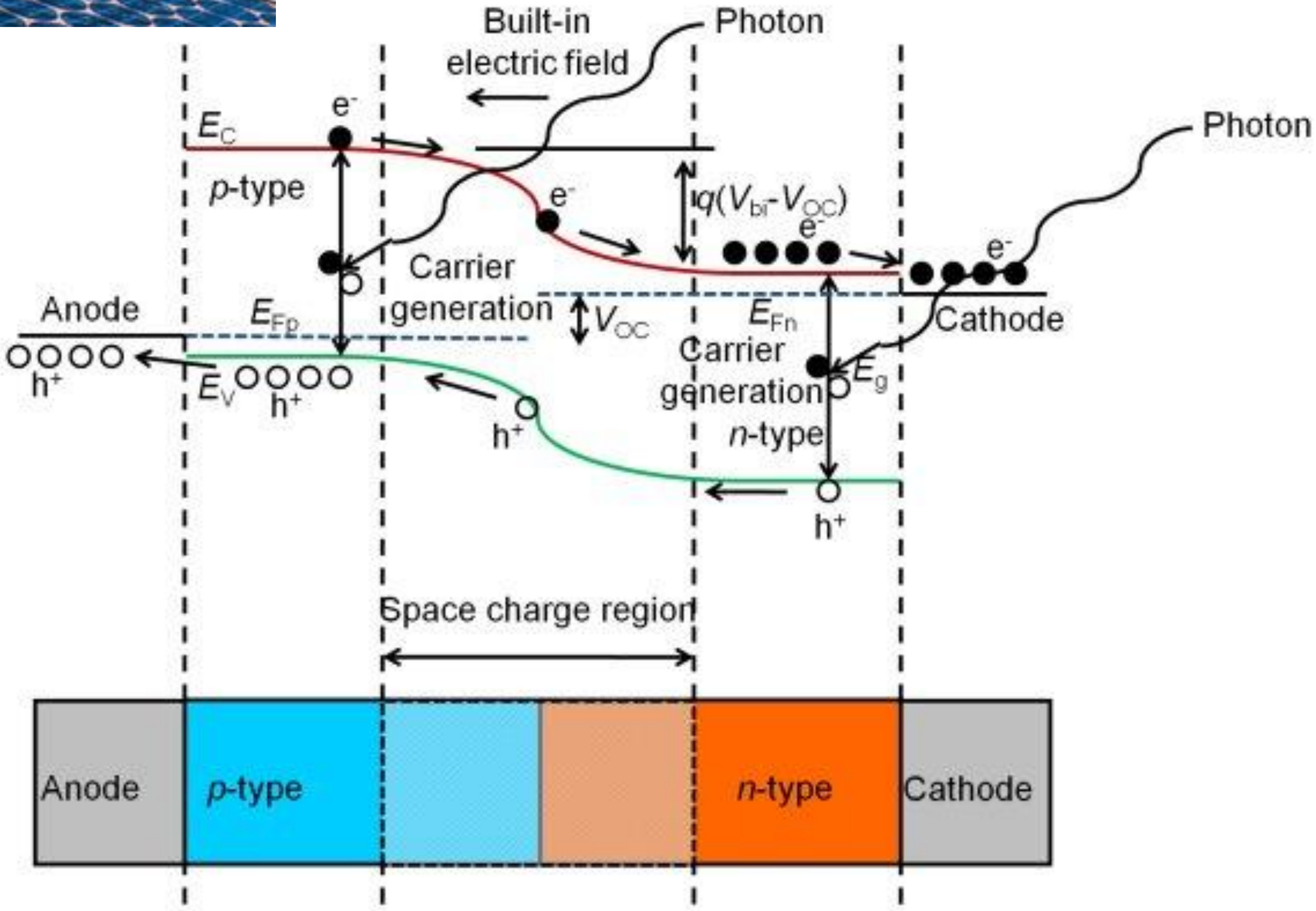
n-ZrO_2	5.0
n-Ta_2O_5	4.0
n-SnO_2	3.5
n-$KTaO_3$	3.5
n-$SrTiO_3$	3.4
n-Nb_2O_5	3.4
n-$BaTiO_3$	3.3
n-TiO_2	3.0
p-SiC	3.0
n-V_2O_5	2.8
n-Bi_2O_3	2.8
n-PbO	2.8
n-$FeTiO_3$	2.8
n-WO_3	2.7
n-$WO_{3-x}F_x$	2.7
n-$YFeO_3$	2.6
n-$Pb_2Ti_{1.5}W_{0.5}O_{6.5}$	2.4
p-ZnTe	2.3
n-$PbFe_{12}O_{19}$	2.3
p-GaP	2.3
n-$CdFe_2O_4$	2.3
n-Fe_2O_3	2.2
n-CdO	2.2
n-$Hg_2Nb_2O_7$	1.8
n-$Hg_2Ta_2O_7$	1.8
p-CuO	1.7
p-InP	1.3
p-CdTe	1.4
p-GaAs	1.4
p-Si	1.1



Il fenomeno della separazione fotoindotta di carica elettrica in un materiale assorbente è necessario, ma non sufficiente per produrre una corrente elettrica

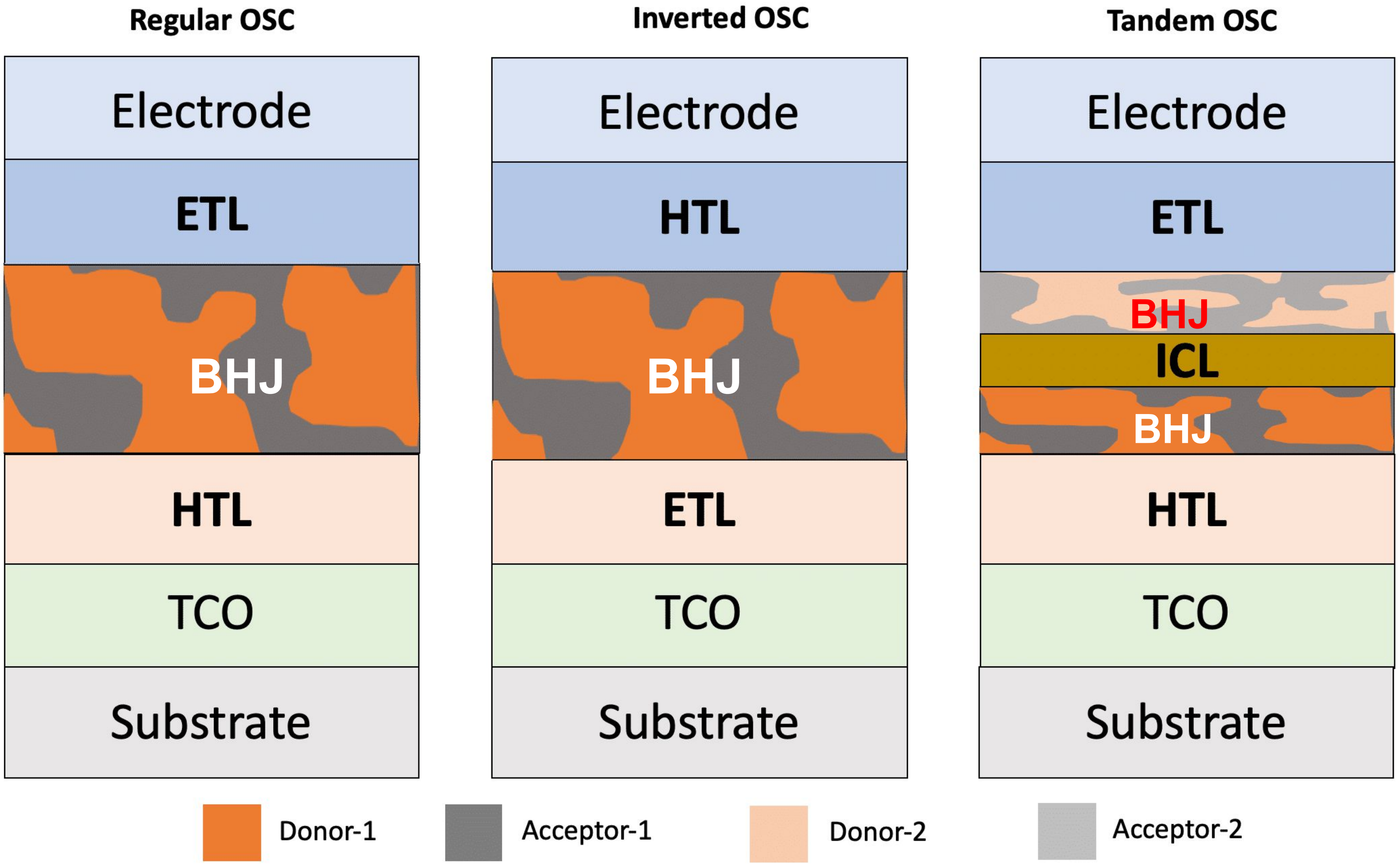
occorre lo spostamento delle cariche fotoseparate

devo creare una giunzione fra materiali che abbiano differenti caratteristiche di trasferimento di elettroni (A/D)

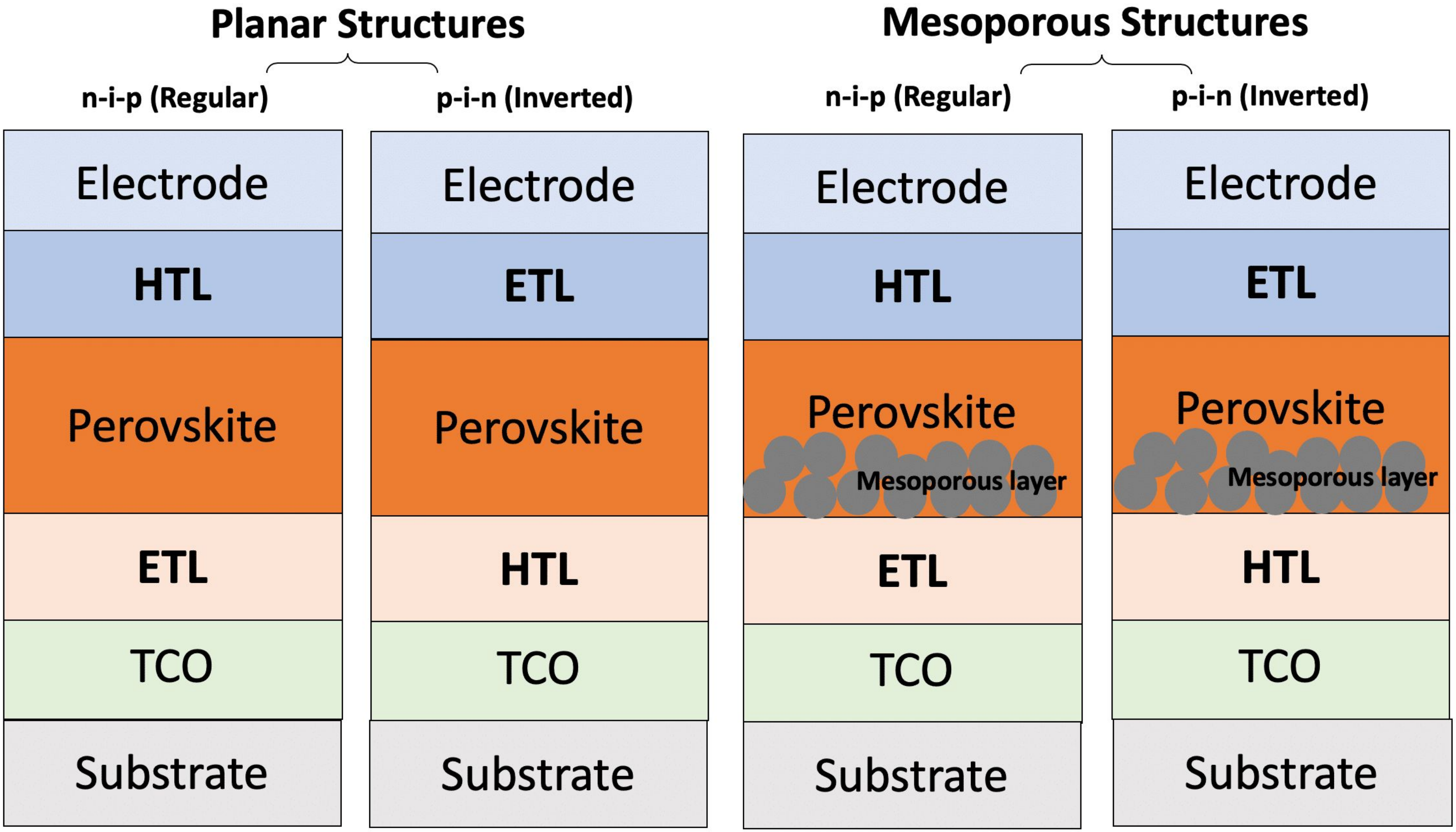

Built-in electric field
Photon
Photon
E_C
e^-
e^-
e^-
e^-
p-type
$q(V_{bi}-V_{OC})$
Carrier generation
Anode
E_{Fp}
V_{OC}
E_{Fn}
Cathode
Carrier generation
E_g
n-type
h^+
h^+
h^+
h^+
E_V
Space charge region
Anode
p-type
n-type
Cathode

1
2

Celle solari organiche (OSC)

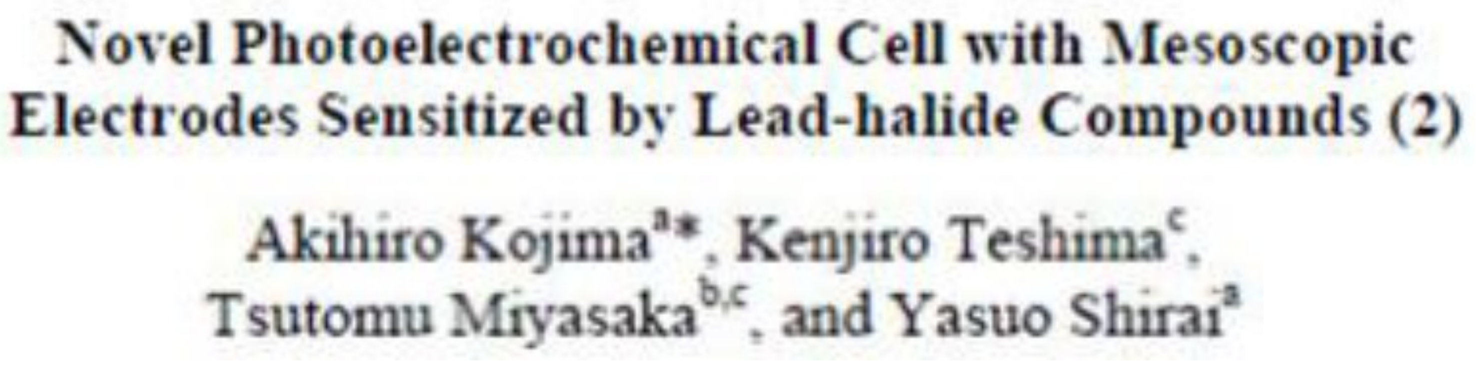

Regular OSC
Electrode
ETL
BHJ
HTL
TCO
Substrate
Inverted OSC
Electrode
HTL
BHJ
ETL
TCO
Substrate
Tandem OSC
Electrode
ETL
BHJ
ICL
BHJ
HTL
TCO
Substrate
Donor-1
Acceptor-1
Donor-2
Acceptor-2

Celle solari a perovskite (PSC)



Planar Structures		Mesoporous Structures	
n-i-p (Regular)	p-i-n (Inverted)	n-i-p (Regular)	p-i-n (Inverted)
Electrode	Electrode	Electrode	Electrode
HTL	**ETL**	**HTL**	**ETL**
Perovskite	Perovskite	Perovskite Mesoporous layer	Perovskite Mesoporous layer
ETL	**HTL**	**ETL**	**HTL**
TCO	TCO	TCO	TCO
Substrate	Substrate	Substrate	Substrate

2009



Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (2)

Akihiro Kojima[a]*, Kenjiro Teshima[c],
Tsutomu Miyasaka[b,c], and Yasuo Shirai[a]

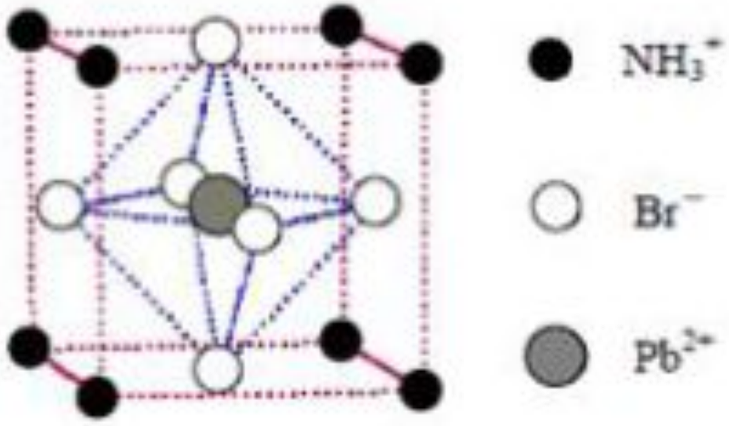
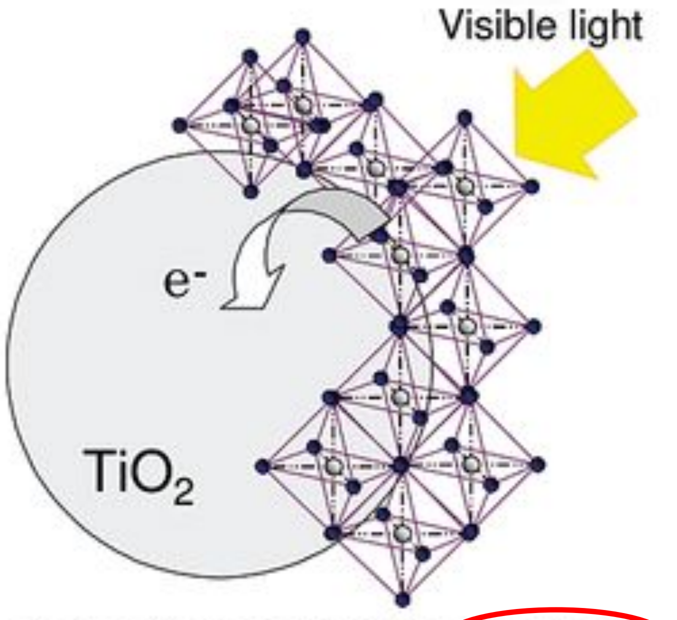
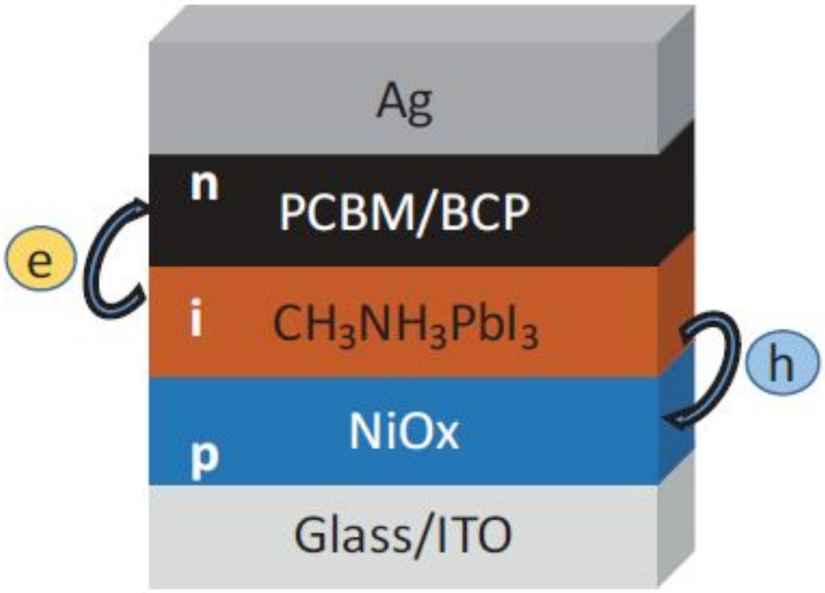
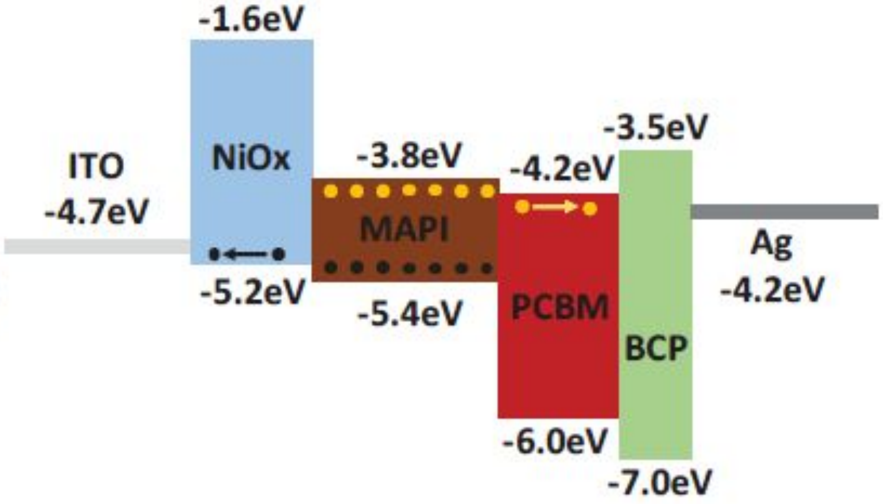


Fig.1 CH$_3$NH$_3$PbBr$_3$ perovskite structure

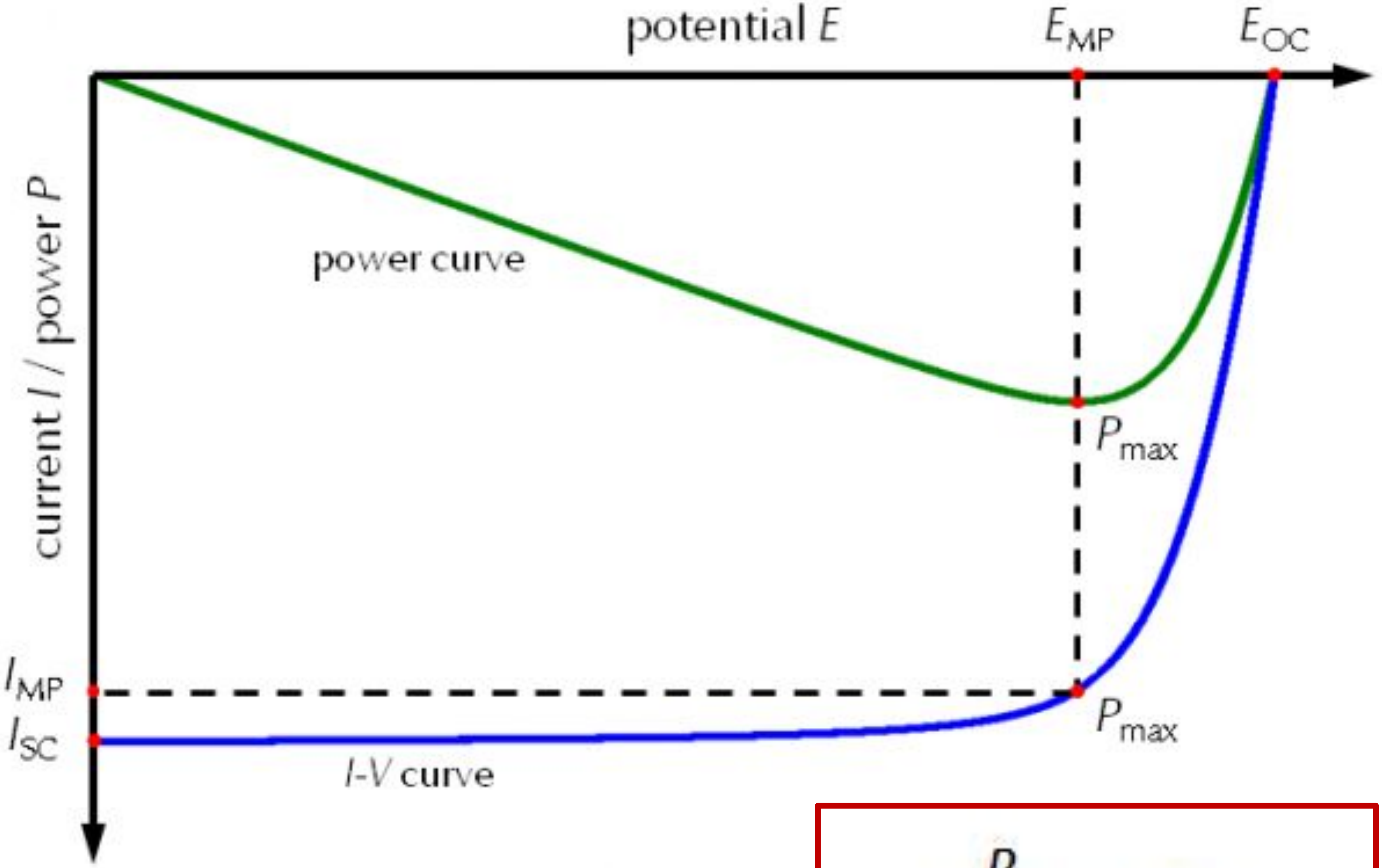

Visible light
e-
TiO$_2$

Perovskite nanocrystalline sensitizers

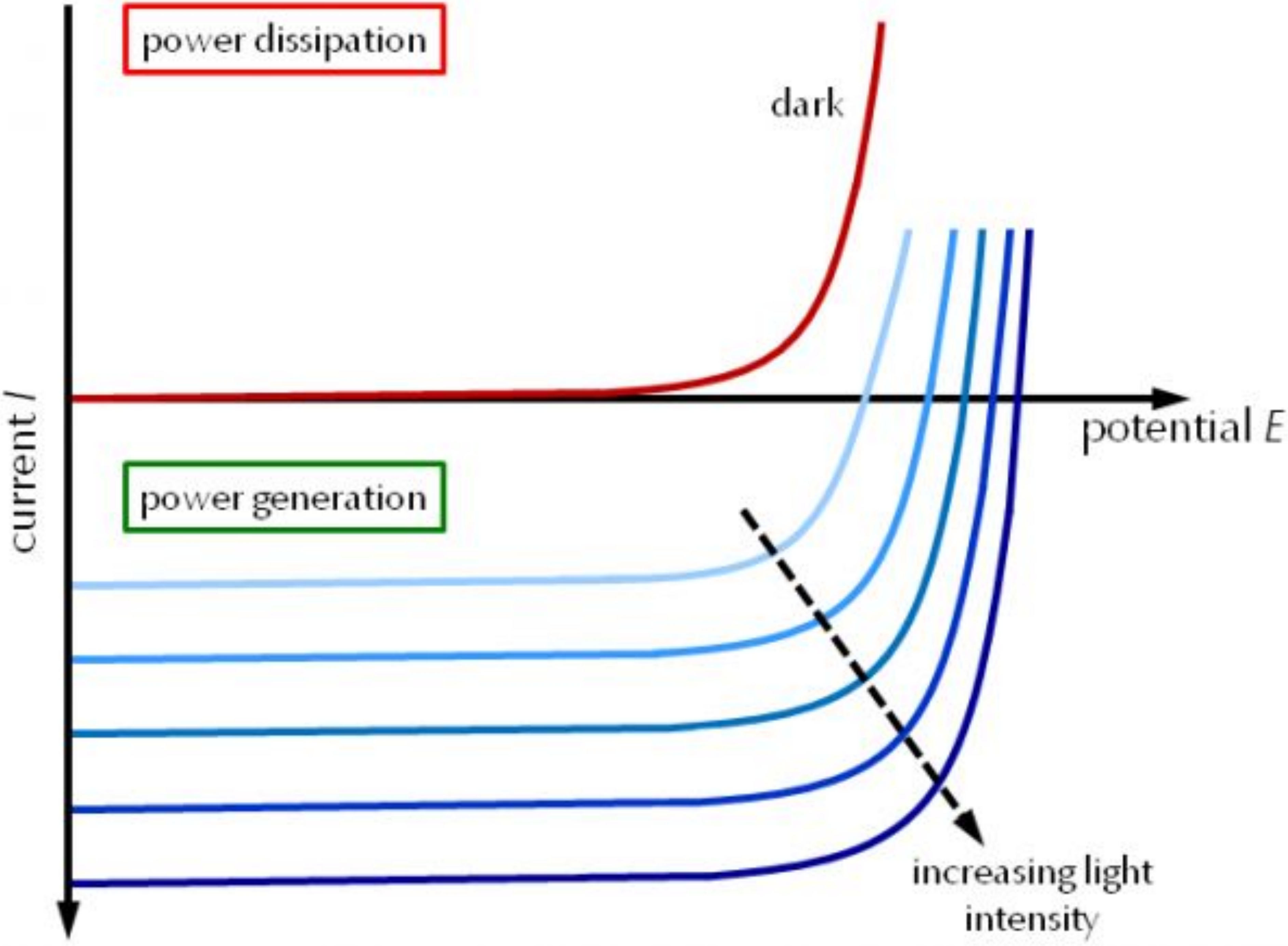

Ag
n
PCBM/BCP
e
i
CH3NH3PbI3
h
NiOx
p
Glass/ITO

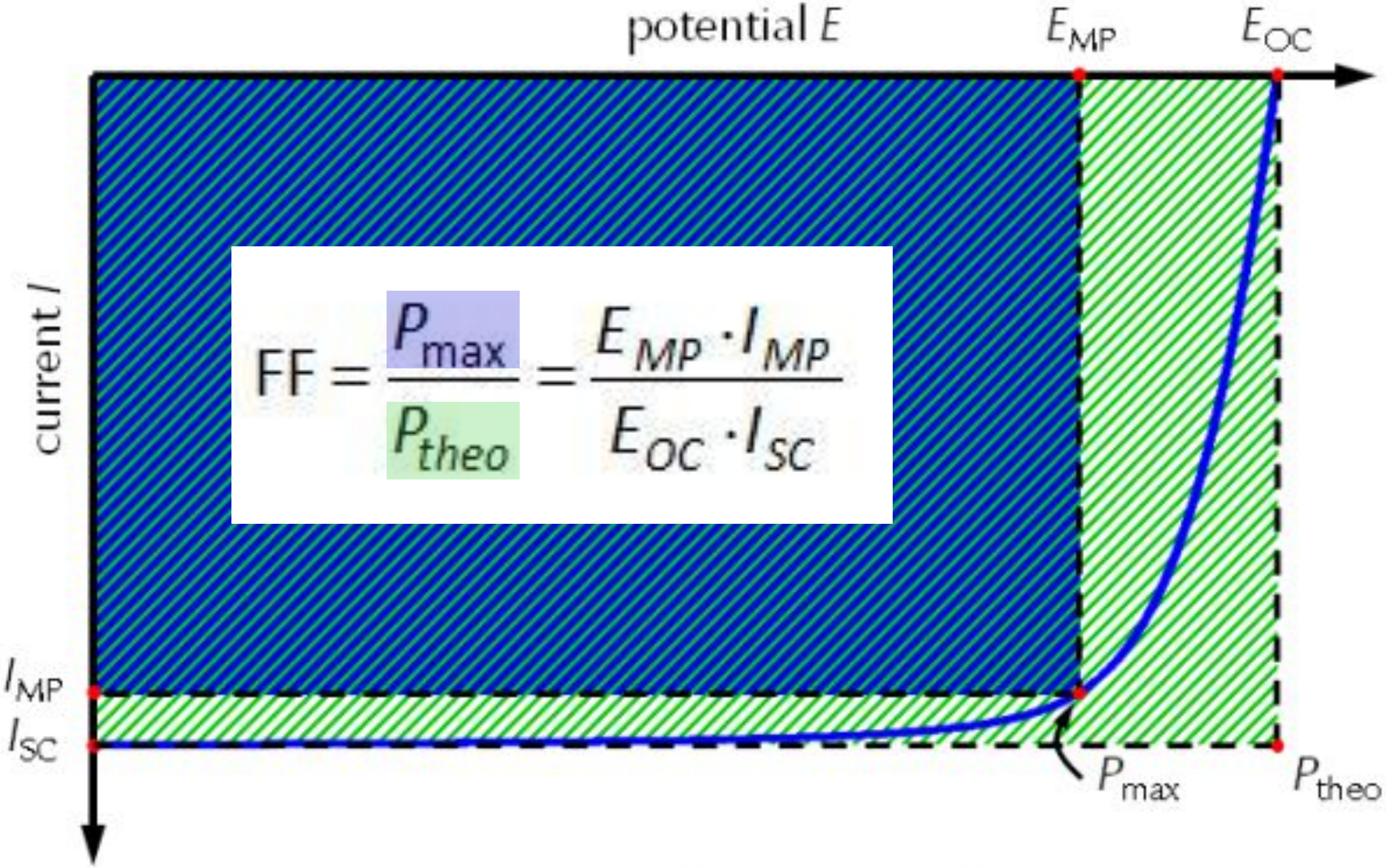

-1.6eV
ITO
-4.7eV
NiOx
-3.8eV
MAPI
-5.2eV
-5.4eV
-3.5eV
-4.2eV
PCBM
BCP
Ag
-4.2eV
-6.0eV
-7.0eV

[Ni(acac)$_2$]/M	V_{oc} / V	J_{sc} /mAcm^2	FF	PCE / %
0.1	0.95	-20.18	67.9	13.08
0.2	0.96	-18.90	75.0	13.71
0.3	0.95	-18.89	68.6	12.34
0.5	0.97	-14.40	59.8	8.39



$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \cdot 100\%$$


power dissipation
dark
current I
potential E
power generation
increasing light intensity

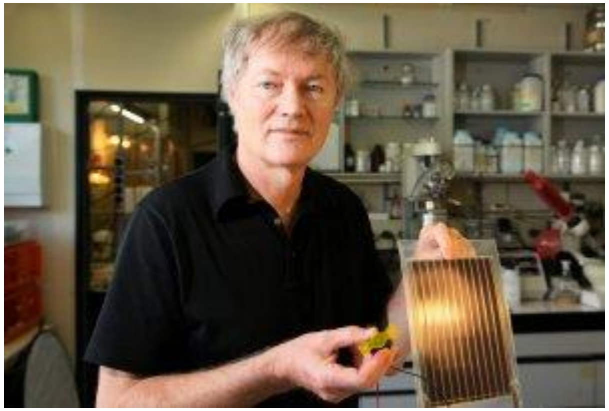


$$FF = \frac{P_{max}}{P_{theo}} = \frac{E_{MP} \cdot I_{MP}}{E_{OC} \cdot I_{SC}}$$

H. Gerischer

Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap

Electrochimica Acta
Volume 13, Issue 6, June 1968, Pages 1509-1515

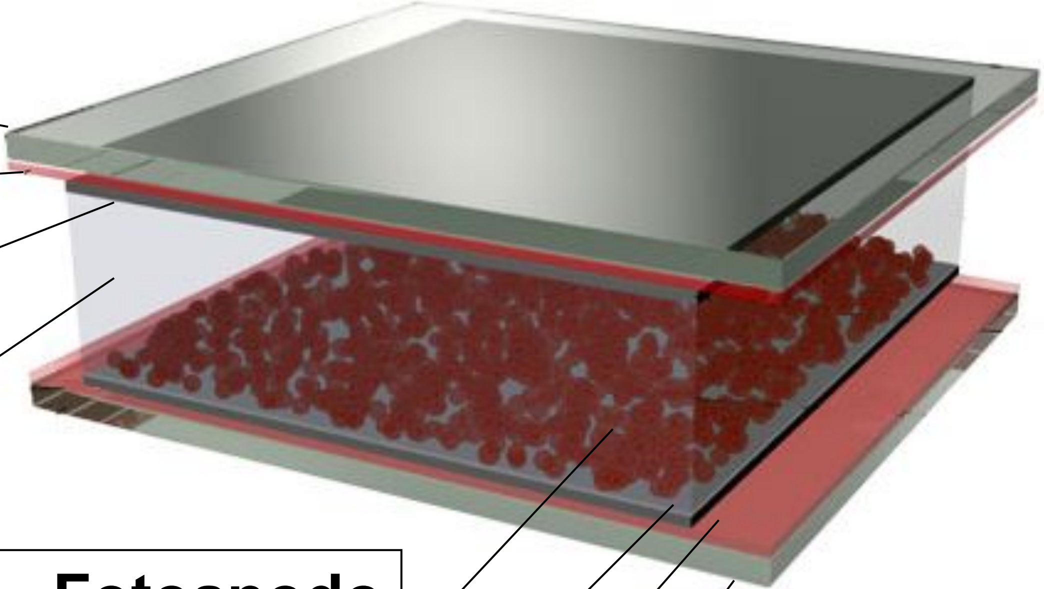


M. Graetzel

A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films

Nature
Volume 353, October 1991, Pages 737–740

Celle solari a colorante (semitrasparenti)



Controelettrodo

Substrato

Ossido conduttore trasparente

Platino

Soluzione elettrolitica

Fotoanodo

Colorante

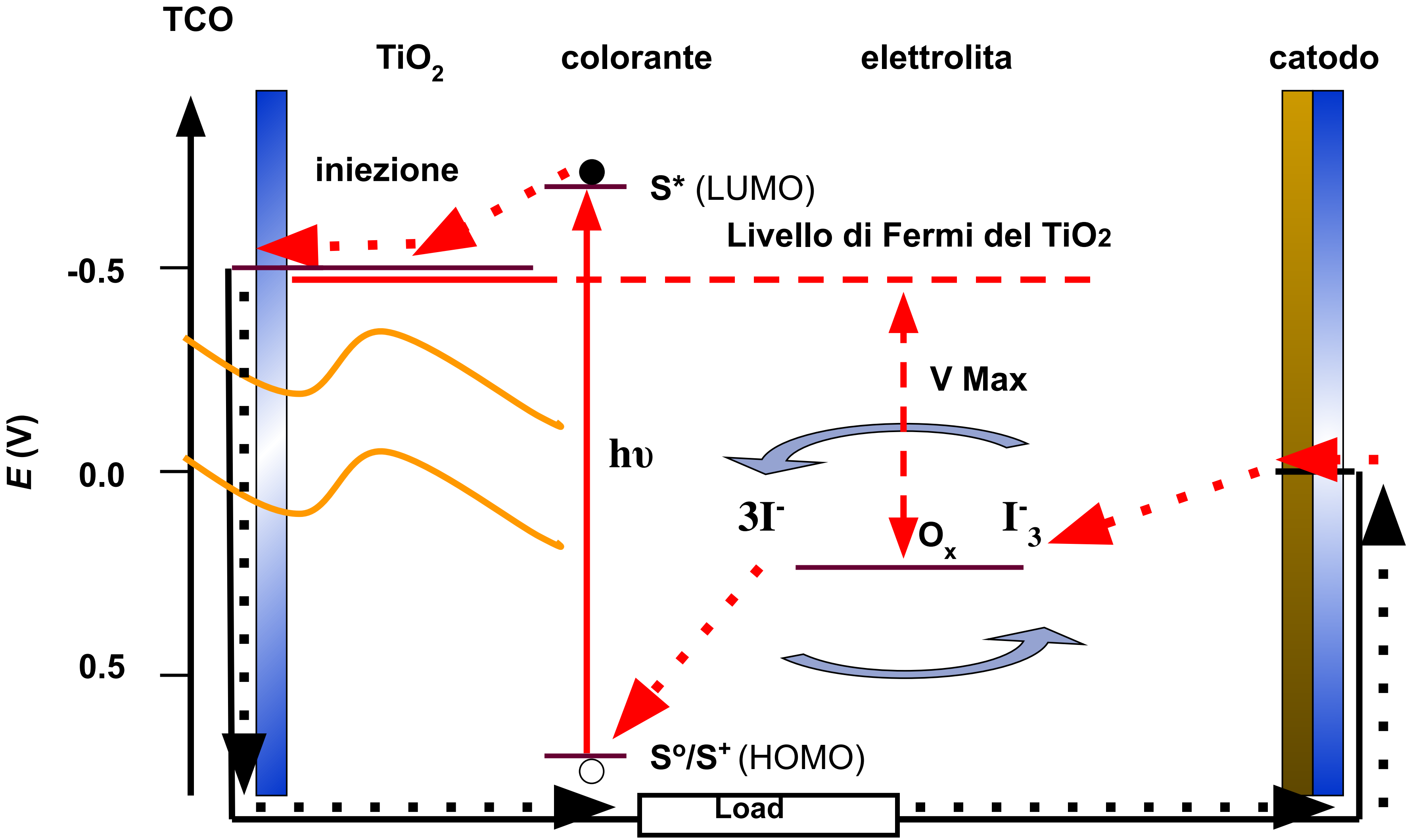
Ossido semiconduttore

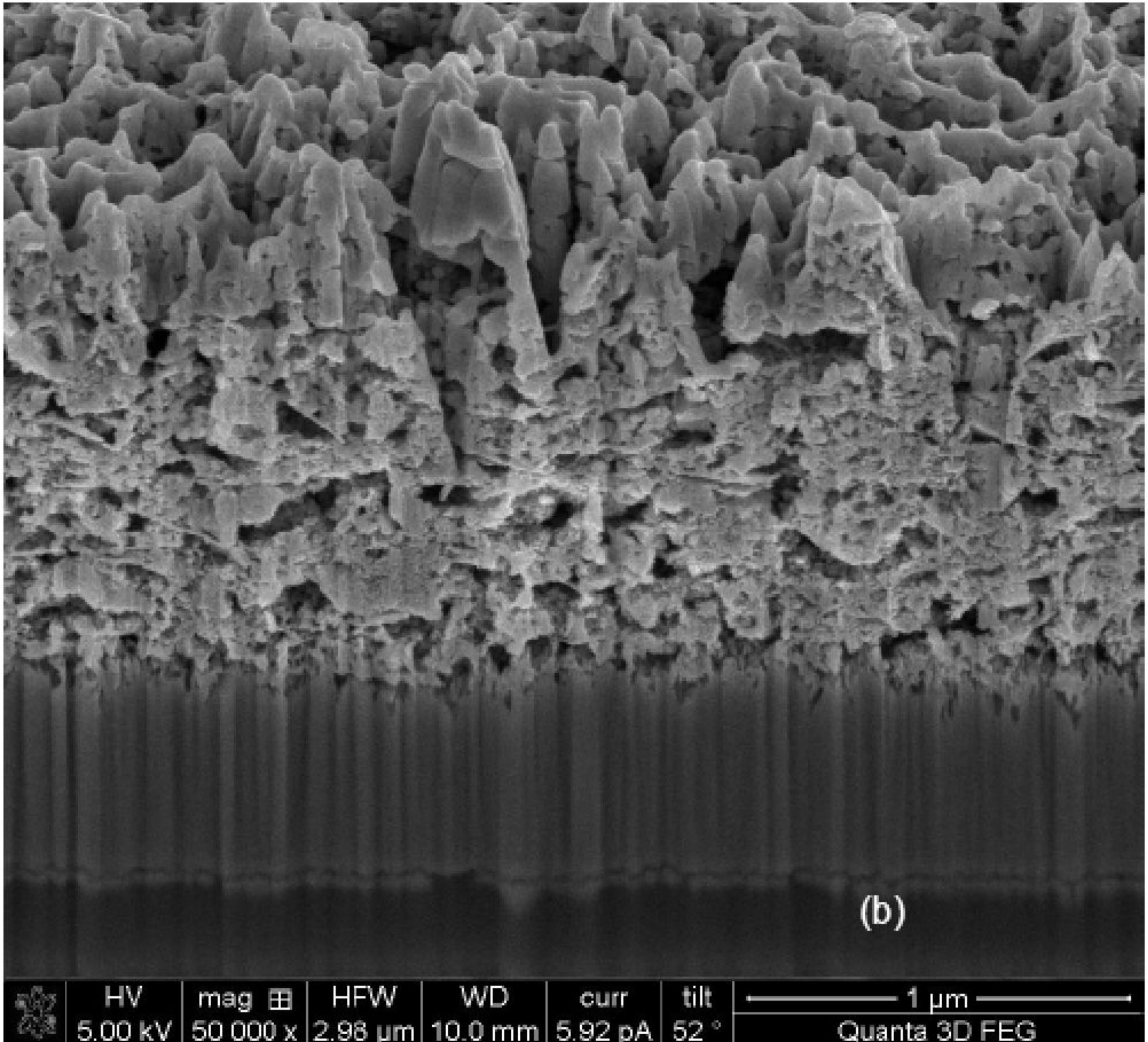
Ossido conduttore trasparente

Substrato

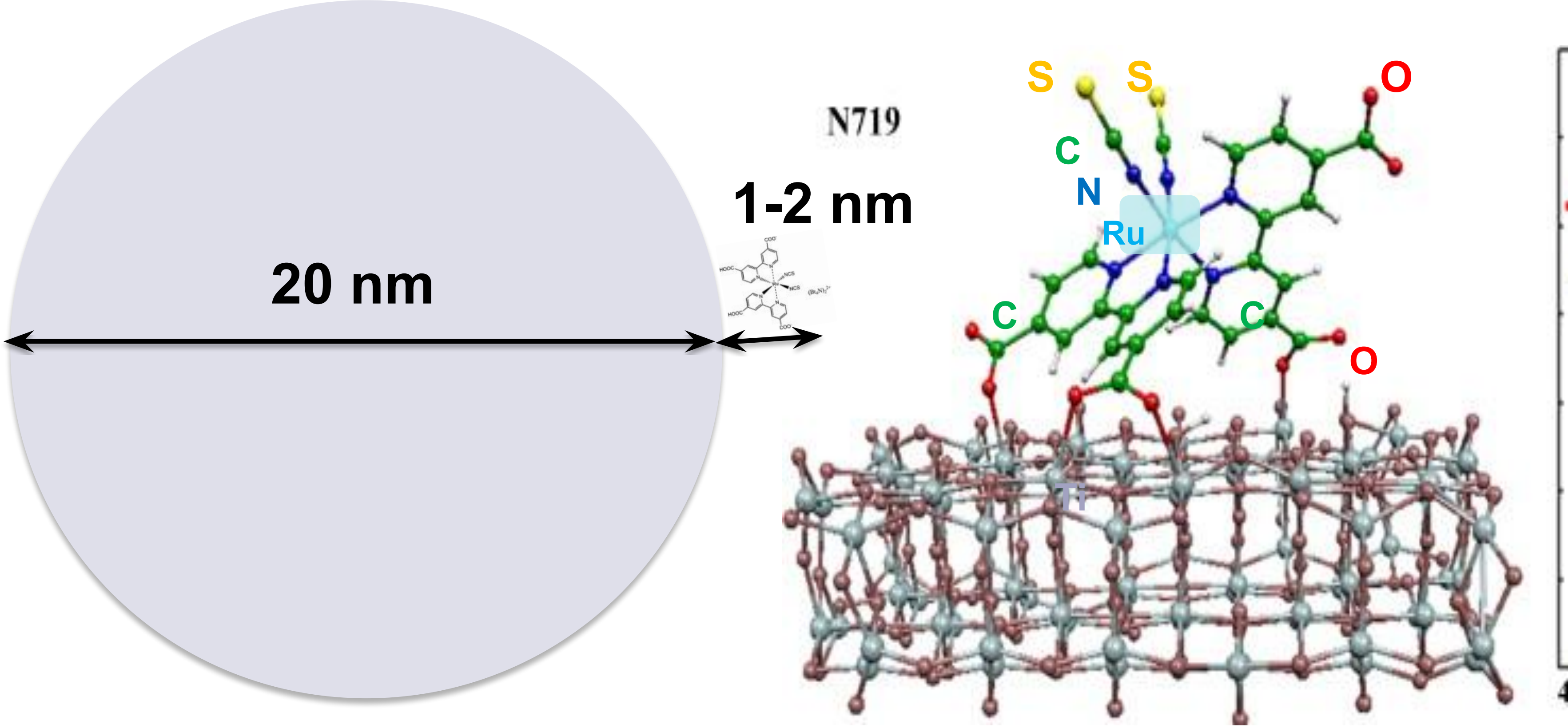
Fotoanodo : strato sottile di nanoparticelle diTiO_2 colorato con molecole organiche

non avvengono trasformazioni chimiche permanenti nei materiali di cella


TCO
TiO2
colorante
elettrolita
catodo
iniezione
S* (LUMO)
Livello di Fermi del TiO2
-0.5
0.0
0.5
E (V)
V Max
hυ
3I-
Ox
I-3
S°/S+ (HOMO)
Load


(b)
HV
5.00 kV
mag ⊞
50 000 x
HFW
2.98 µm
WD
10.0 mm
curr
5.92 pA
tilt
52 °
1 µm
Quanta 3D FEG

coloranti e nanoparticella di TiO_2



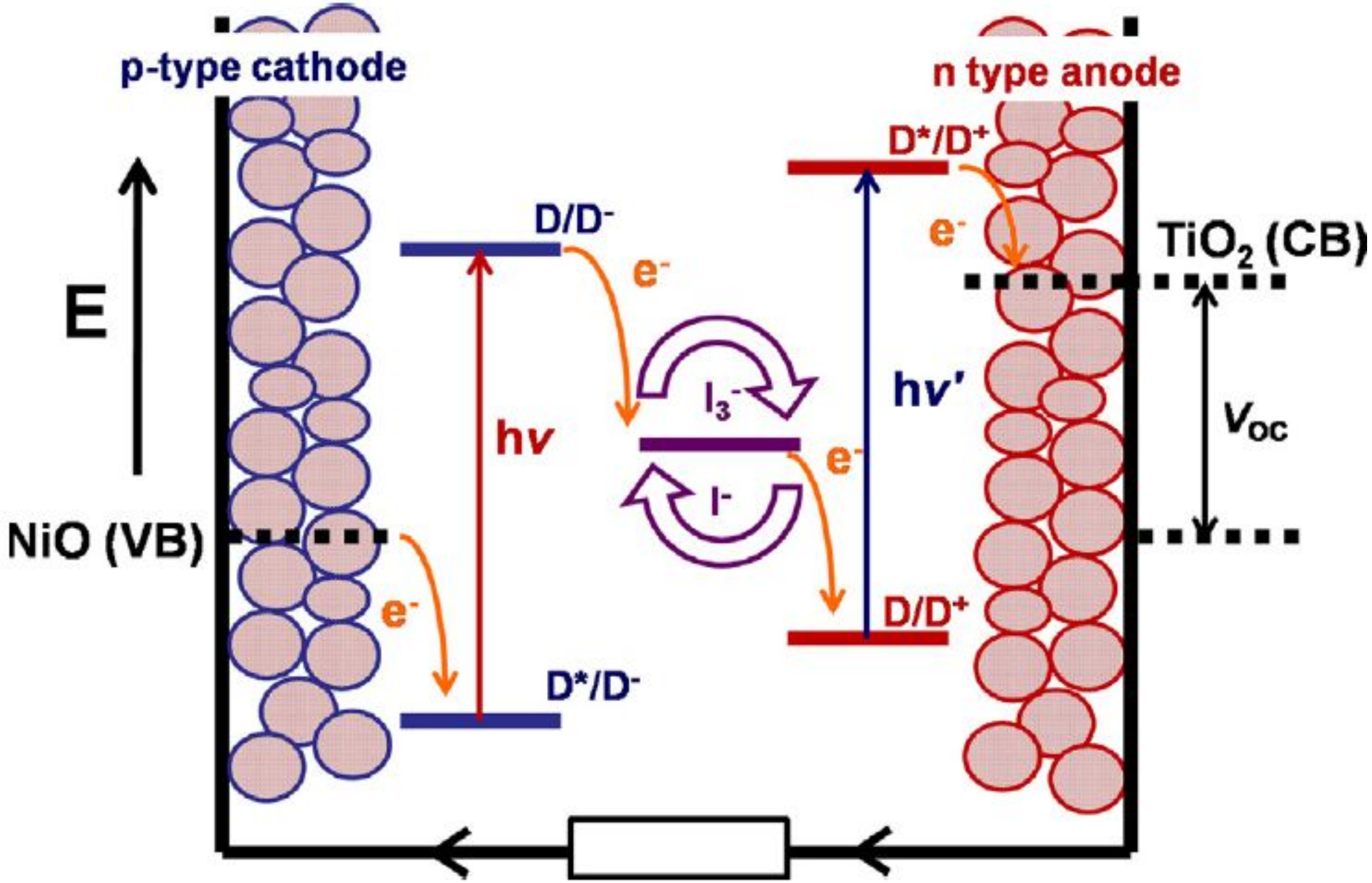
20 nm

1-2 nm

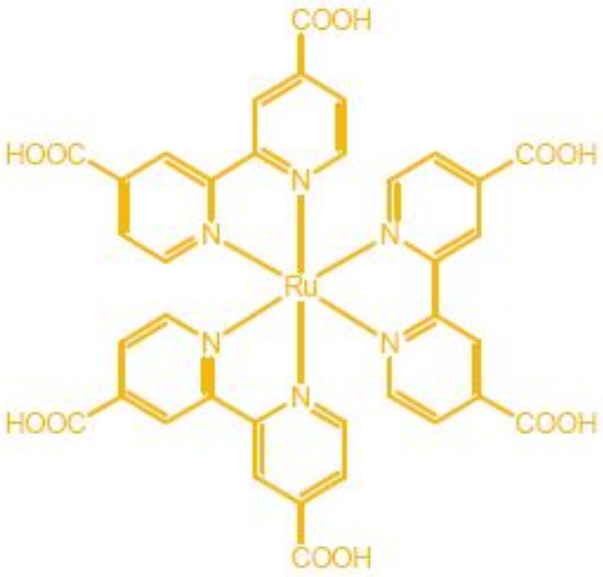
N719

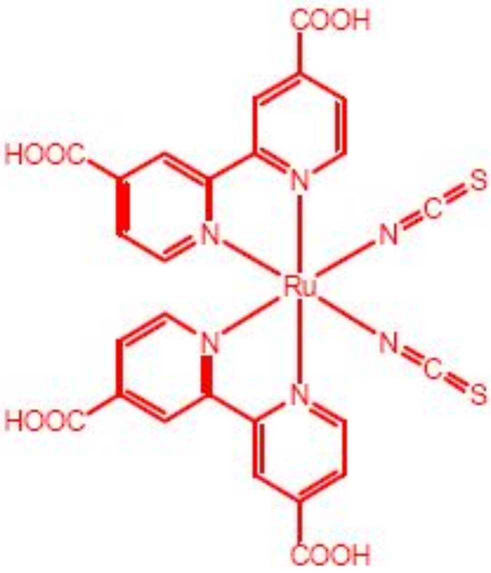
S
S
O
C
N
Ru
C
C
O
Ti

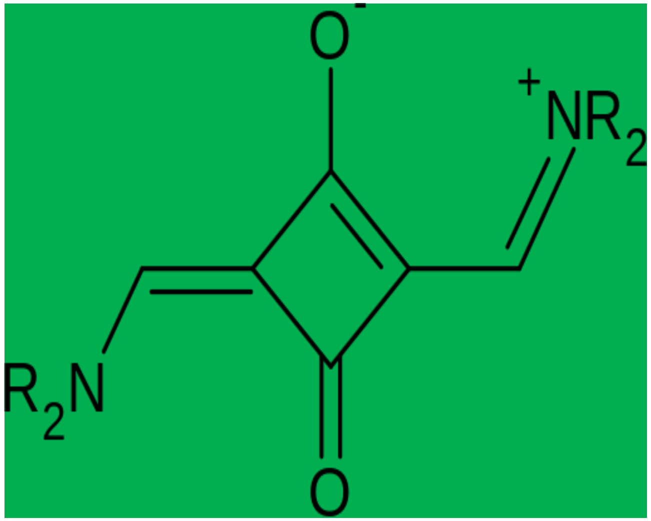
tandem DSC

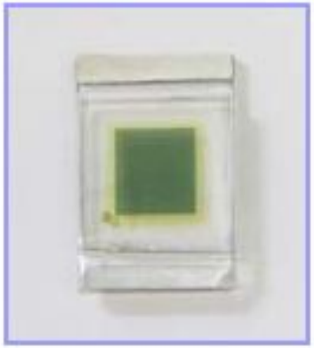

p-type cathode
n type anode
E
D/D$^-$
e$^-$
D*/D$^+$
e$^-$
TiO$_2$ (CB)
I$_3^-$
hν
hν'
e$^-$
I$^-$
V_{oc}
NiO (VB)
e$^-$
D/D$^+$
D*/D$^-$

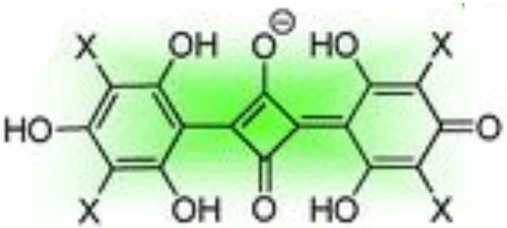
coloranti organometallici e squaraine

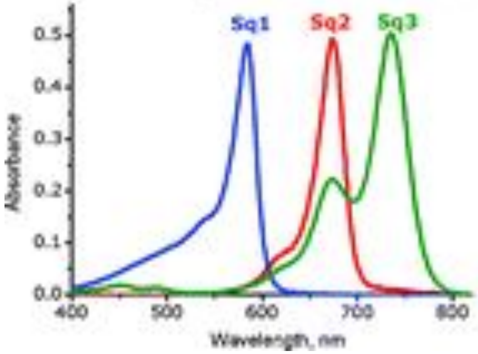

COOH
HOOC
COOH
N
N
N
Ru
N
N
N
HOOC
COOH
COOH

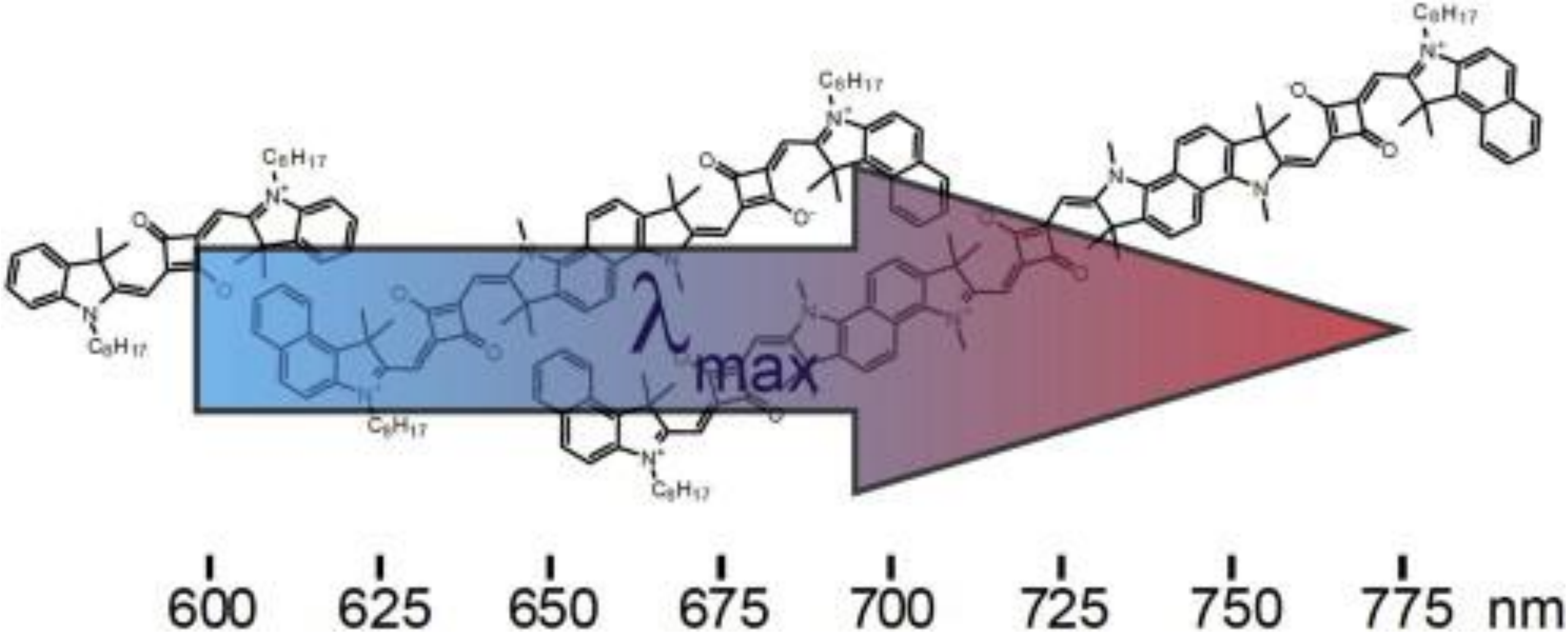

COOH
HOOC
N
N
Ru
N=C=S
N=C=S
N
N
HOOC
COOH

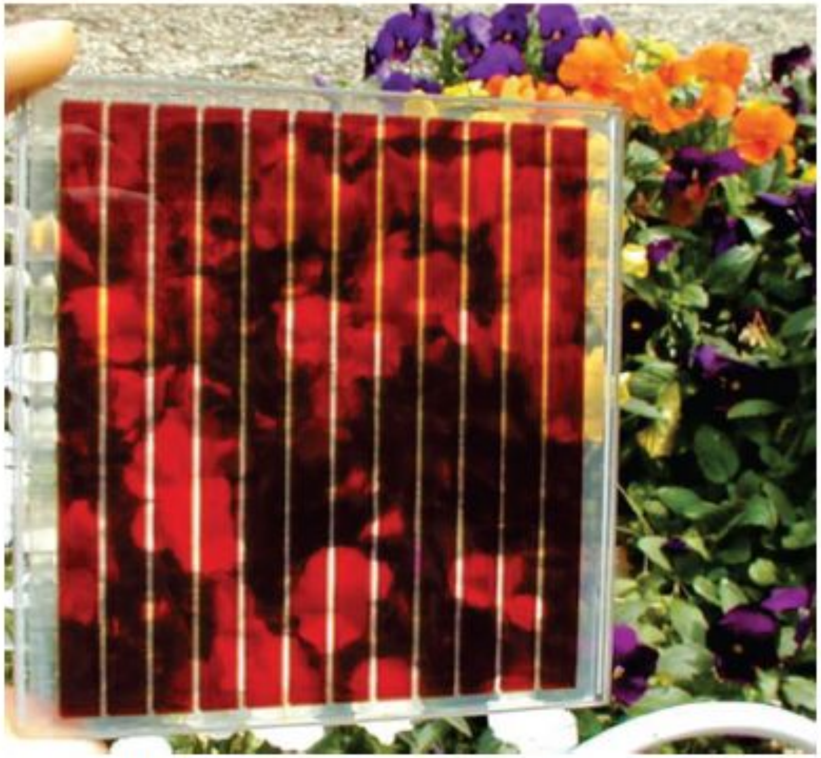





X
OH
O⊖
HO
X
HO
O
X
OH
O
HO
X


Sq1
Sq2
Sq3
Absorbance
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
400
500
600
700
800
Wavelength, nm

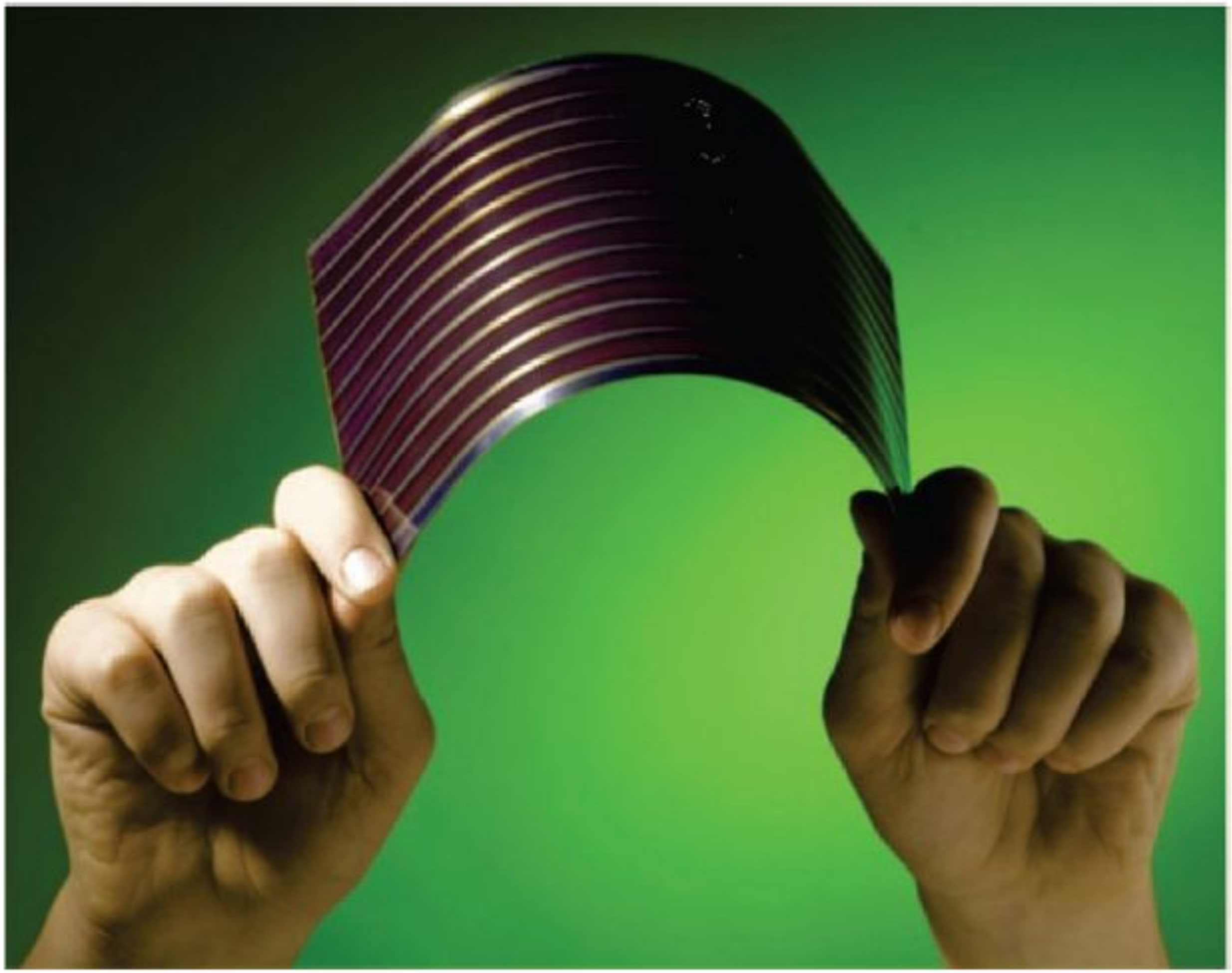

C8H17
N+
O
O-
C8H17
λmax
600
625
650
675
700
725
750
775
nm



The 90 cm^2 transparent serial-connected monolithic DSC module from Toyota Central R&D Laboratories., Inc. and AISIN SEIKI CO., LTD., Japan. Reprinted from ref 918, copyright 2009, with permission from Elsevier.

The 900 cm^2 glass-based sandwich module. The device consists of six serial-connected so-called meander-type current-collecting parts. Reprinted with permission from Fraunhofer ISE, Germany.

DSC flexible module



Sandwich Z-interconnected flexible DSC module. Reprinted with permission from G24i Innovations Ltd., UK.

smart lighting

Materiale intelligente

Materiali (e i dispositivi che ne fanno uso) capaci di modificare opportunamente e reversibilmente le proprie caratteristiche chimico-fisiche in modo da migliorare o mantenere uno stato di comfort in un edificio (smart building). Con questi dispositivi, **facenti funzione strutturale**, l'edificio manifesterebbe le sue caratteristiche smart per quanto concerne il controllo della **trasmissione della radiazione luminosa** dall'esterno al suo interno, e la conversione utile dell'energia luminosa sia da radiazione solare che da quella artificiale

Why Solar Energy?

Solar energy is the only sustainable energy form on this planet that has the capacity to propel humanity into the 22 century. The goal of research is to find inexpensive materials for solar energy conversion into fuel and electricity. These materials have the potential to replace polluting fossil fuels and to allow a transition to a 100% sustainable economy.

F. Osterloh

HOW? Through the characterization of photochemical charge separation in molecular, semiconducting polymeric, and inorganic **light absorbers**. The goal is to better understand photochemical charge generation and separation at **interfaces**. These results are relevant to the development of next generation photovoltaic cells and photocatalysts for the production of carbon-free fuels from solar energy

DIPARTIMENTO
DI CHIMICA

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

PLS

©2021 – Danilo Dini - Dipartimento di Chimica Sapienza

Salvo diversa indicazione, tutti i contenuti pubblicati sono soggetti alla licenza Creative Commons - Attribuzione - versione 3.0
https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/it/

È dunque possibile riprodurre, distribuire, trasmettere e adattare liberamente ma non a scopi commerciali, a condizione che venga riconosciuta una menzione di maternità adeguata