

PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO CNR

Tema - Titolo del progetto: Progetto 1.1: Fotovoltaico ad alta efficienza

Durata: 36 M

Semestre n. 1 – Periodo attività: M01-M06

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

Questo progetto affronta una delle priorità più importanti del SET Plan Europeo come definito nel piano di attuazione per il settore fotovoltaico. L'obiettivo principale del progetto è quello di rimuovere uno dei colli di bottiglia più critici che finora ha impedito al mercato del Fotovoltaico Integrato negli Edifici (BIPV) di decollare a differenza del Fotovoltaico "Utility-Scale".

Il punto chiave del progetto è la validazione di una famiglia di tecnologie di stampa a basso costo per la fabbricazione di prodotti fotovoltaici semilavorati da incorporare in componenti per l'edilizia o altri prodotti alimentati elettricamente.

L'idea del progetto è quella di partire da due consolidati processi produttivi per celle e moduli solari a film sottile, uno nel campo delle celle solari sensibilizzate con colorante (DSSC) e uno relativo a celle solari inorganiche a film sottile, e introdurre nuovi step di processo innovativi progettati per colmare il divario rispetto alla tecnologia del Silicio cristallino in termini di prestazioni, costi e producibilità.

Ciò potrebbe liberare i numerosi potenziali vantaggi delle tecnologie a film sottile rispetto ai moduli fotovoltaici convenzionali in termini di flessibilità, leggerezza e integrabilità nei prodotti alimentati elettricamente e nei componenti degli edifici.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
CNR	LA1.1 Sviluppo di inchiostri per deposizione inkjet di film sottili con buona trasparenza

Responsabile scientifico: Massimo Mazzer

Progetto 1.1: Fotovoltaico ad alta efficienza

Relazione Semestrale 1: M1 – M6

1) Introduzione

Questo progetto affronta una delle priorità più importanti del SET Plan Europeo come definito nel piano di attuazione per il settore fotovoltaico. L'obiettivo principale del progetto è quello di rimuovere uno dei colli di bottiglia più critici che finora ha impedito al mercato del Fotovoltaico Integrato negli Edifici (BIPV) di decollare a differenza del Fotovoltaico "Utility-Scale".

Il punto chiave del progetto è la validazione di una famiglia di tecnologie di stampa a basso costo per la fabbricazione di prodotti fotovoltaici semilavorati da incorporare in componenti per l'edilizia o altri prodotti alimentati elettricamente.

L'idea del progetto è quella di partire da due consolidati processi produttivi per celle e moduli solari a film sottile, uno nel campo delle celle solari sensibilizzate con colorante (DSSC) e uno relativo a celle solari inorganiche a film sottile, e introdurre nuovi step di processo innovativi progettati per colmare il divario rispetto alla tecnologia del Silicio cristallino in termini di prestazioni, costi e producibilità.

Ciò potrebbe liberare i numerosi potenziali vantaggi delle tecnologie a film sottile rispetto ai moduli fotovoltaici convenzionali in termini di flessibilità, leggerezza e integrabilità nei prodotti alimentati elettricamente e nei componenti degli edifici.

Il progetto è diviso in tre workpackage. Il primo (WP1) è dedicato allo sviluppo dei nuovi step tecnologici e alla loro integrazione nei processi di produzione esistenti, integralmente sviluppati dal CNR. Le prime 5 linee di attività (LA1-LA5) riguardano l'innovazione di processo nella tecnologia DSSC, le linee da LA6 a LA9 si occupano di tecnologie di stampa a basso costo per la deposizione di celle solari a film sottile inorganico. La preparazione di moduli sperimentali a film sottile sarà resa possibile dall'adattamento delle tecniche di scribing laser alle nuove fasi del processo (LA10 e LA11) mentre le ultime tre linee (LA12-LA14) sono dedicate a due applicazioni specifiche delle nuove tecnologie. La prima consiste nell'utilizzazione del nuovo processo di preparazione di celle a film sottile, sviluppato nelle linee di attività L1-L11, per dimostrare un percorso tecnologico verso la realizzazione a basso costo di celle tandem ad alta efficienza ottenute depositando celle solari a film sottile "a wide.gap" su celle di silicio cristallino "state of the art". La seconda applicazione riguarda l'integrazione delle celle solari a film sottile di nuova concezione con batterie a film sottile per esplorare le sinergie tra le due funzioni in un innovativo dispositivo BIPV.

WP2 e WP3 forniranno un importante supporto alle attività del WP1 in termini di progettazione e test delle proprietà termiche dei moduli in vista della loro applicazione nell'ambiente costruito (WP2) e in termini di test elettrici e ottici approfonditi di tutti i dispositivi fotovoltaici fabbricati durante il progetto (WP3).

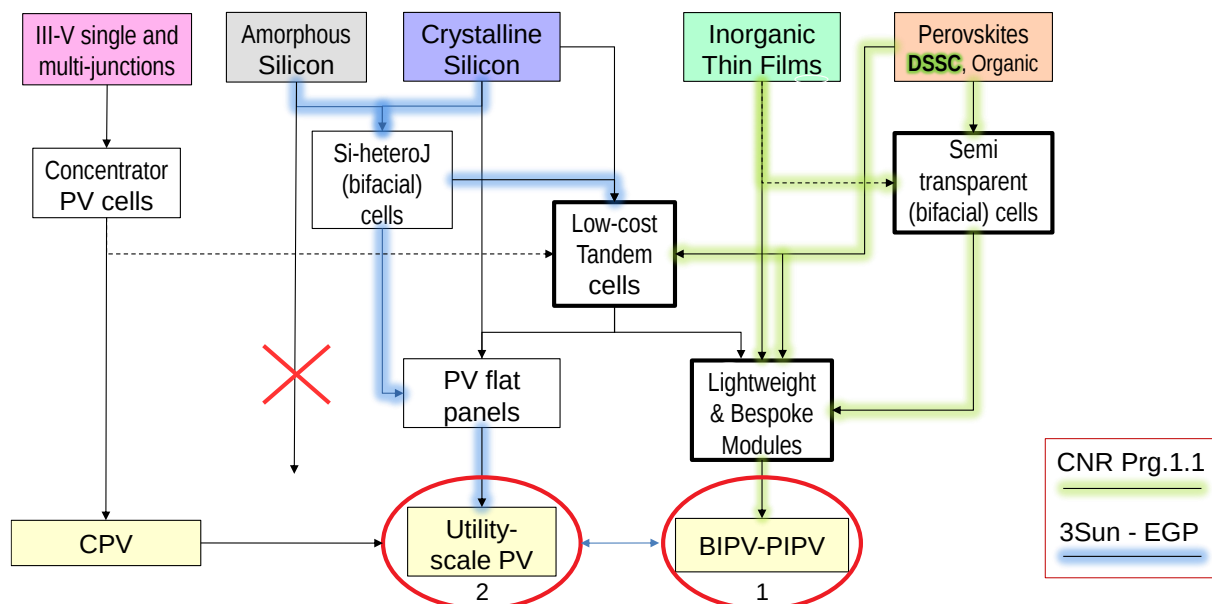
Questo progetto è complementare all'attività svolta dall'ENEA all'interno della stessa area tematica (1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza). Non vi sono sovrapposizioni poiché sia gli obiettivi che le tecnologie sviluppate nei due progetti sono chiaramente diversi, come indicato nell'accordo di coordinamento.

Si prevede che questo progetto avrà un impatto importante in termini di follow-up progettuale in partnership con gli stakeholder industriali dei settori manifatturiero e fotovoltaico che hanno già espresso il loro interesse a sfruttare i risultati di questa attività di ricerca e innovazione. Sono inoltre previste sinergie con il progetto PON "BEST4U" guidato da Enel Green Power (EGP) il cui obiettivo chiave è lo sviluppo di una nuova generazione di celle tandem ad alta efficienza basate sulla tecnologia cSi-HJT, commercializzata da EGP.

Lo schema seguente illustra l'ambito tecnologico in cui è collocato questo progetto e le relazioni con le principali attività industriali attualmente in corso. Le linee evidenziate in verde rappresentano i percorsi tecnologici a cui le linee di attività (LA) di questo progetto contribuiscono. Le linee evidenziate in azzurro sono invece i percorsi tecnologici seguiti dalla principale filiera industriale che opera attualmente in Italia nel settore fotovoltaico, quella che fa capo ad ENEL Green Power/3Sun, che ha recentemente rilanciato la presenza dell'industria italiana nella parte alta della filiera con la produzione di celle solari ad eterogiunzione (HJT) di Silicio.

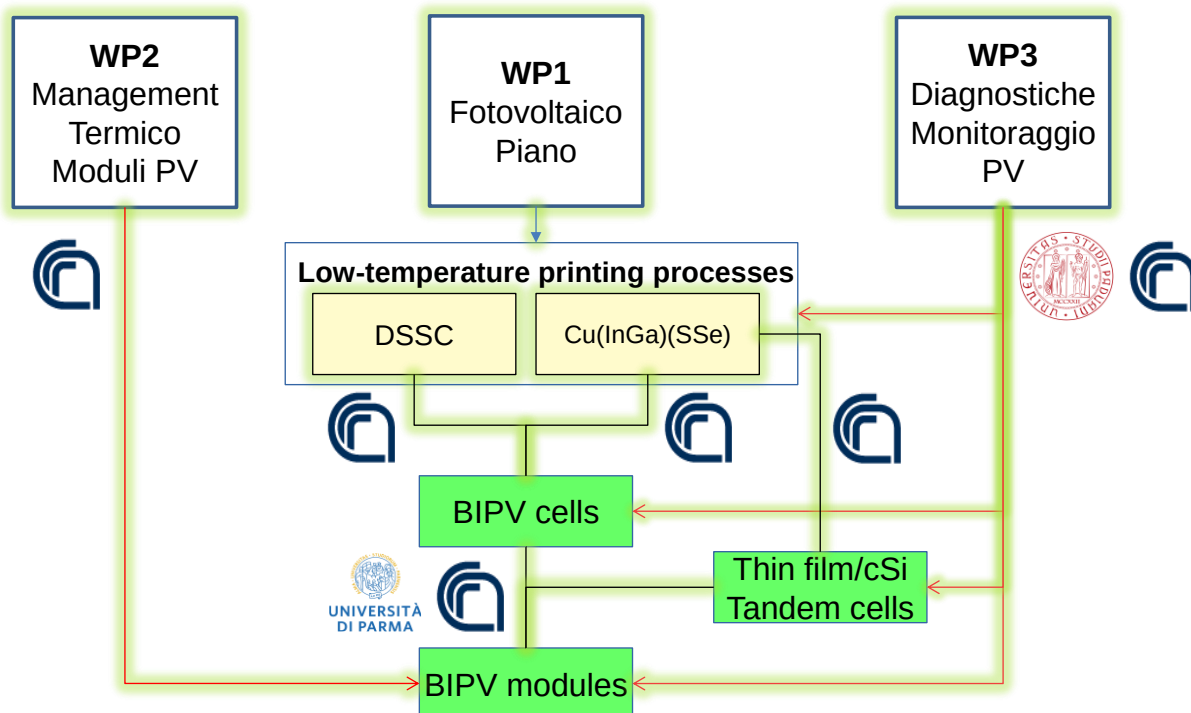
Il punto di contatto fra i due percorsi è costituito dalla task tecnologica di sviluppo di celle tandem (in futuro a multipla giunzione) in grado di superare il limite fisico di efficienza raggiungibile dall'attuale tecnologia (~29%). In base alle roadmap delle principali aziende che operano attualmente sul mercato fotovoltaico globale, la tecnologia delle celle a multipla giunzione ottenute integrando celle a film sottile (a "wide gap") a una delle attuali celle commerciali a base di Silicio, sarà in produzione prima del 2030 con efficienze di conversione fotovoltaica superiori al 30%.

Solar Cells ► Applications



Lo schema seguente rappresenta invece la struttura logica di questo progetto imperniata sulle attività del WP1, dove vengono sviluppate le tecnologie innovative per la realizzazione di celle a film sottile destinate all'integrazione in dispositivi tandem. L'obiettivo è quello di sviluppare processi che siano compatibili con quello usato industrialmente per la produzione di celle al Silicio ad eterogiunzione sia dal punto di vista tecnologico che economico.

Struttura Logica del Progetto



Il WP2 e il WP3 costituiscono invece delle attività di supporto orientate alla caratterizzazione di materiali e dispositivi realizzati (WP3) e allo studio della dissipazione termica nei dispositivi a multipla giunzione ottenuti mediante i processi sviluppati in questo progetto.

2) Stato di avanzamento al Mese 6

Al mese 6 sono attive due linee di ricerca, una dedicata allo sviluppo di inchiostri per deposizione inkjet di film sottili di ossido di Titanio per celle DSSC, e una dedicata alla sintesi a bassa temperatura di semiconduttori inorganici destinati alla deposizione dello strato assorbitore di celle solari inorganiche a film sottile. Entrambe le LA sono in linea con le previsioni del piano di sviluppo approvato.

3) Dettagli attività svolte nel periodo M1-M6: LA1.1 Sviluppo di inchiostri per deposizione inkjet di film sottili con buona trasparenza (CNR ISTECH / Dip. DSCTM)

i. Premessa

L'attività di CNR-ISTEC è stata principalmente focalizzata sulla formulazione di inchiostri per inkjet con buona stabilità nel tempo per la produzione di patterns sottili con buon grado di trasparenza. La formulazione degli inchiostri a base di TiO_2 è stata ottimizzata allo scopo di ottenere le caratteristiche chimico-fisiche più adatte per il successivo processo di stampa. Oltre a tali caratteristiche, è stata rivolta notevole attenzione alle dimensioni delle particelle utilizzate allo scopo di evitare l'ostruzione degli ugelli della testina, uno dei maggiori problemi tecnologici della tecnologia. Infine, è stata valutata anche l'interazione tra inchiostro e substrato su cui saranno stampati i patterns in quando uno dei parametri fondamentali per la realizzazione di film di TiO_2 omogenei e trasparenti.

ii. Obiettivi

Scopo dell'attività è stata la formulazione e caratterizzazione di inchiostri per inkjet per la produzione di film o patterns sottili come foto-anodi per celle DSSCs. I principali obiettivi dell'attività sono, in particolare, elencati di seguito:

- Formulazione di inchiostri a base acquosa con polvere ceramica di TiO_2
- Caratterizzazione chimico-fisica e di interazione con il substrato degli inchiostri preparati.
- Ottimizzazione delle proprietà degli inchiostri per stampare film o patterns sottili come foto-anodi per DSSCs.
- Produzione dell'inchiostro con le caratteristiche ottimali.

iii. Risultati conseguiti

L'attività svolta ha permesso di conseguire i risultati indicati dal progetto:

- E' stato definito un protocollo di formulazione di inchiostri a base di biossido di Titanio (TiO_2) adatti alla realizzazione di elettrodi a film sottile tramite inkjet. La sospensione di polvere ceramica utilizzata (TiO_2 , P25), inizialmente realizzata interamente in matrice acquosa si è rivelata inadatta al processo causando l'otturazione dell'ugello, di conseguenza è stata considerata l'aggiunta di un co-solvente, glicole dietilenico (DEG) che ha permesso la realizzazione di sistemi stabili adatti alla stampa. I formulati realizzati contengono oltre alla polvere P25, acqua, DEG e polietilenimmina (PEI), che miscelati opportunamente per 48h danno origine ad una sospensione stabile monodispersa con valore di dimensione media delle nanoparticelle (Z-Ave) pari a 60 nm, adatto per il processo di stampa.
- La sospensione realizzata risulta ben stabile per tutto il tempo necessario al processo di stampa e anche a distanza di 24h dalla formulazione, mostra un lieve aumento di dimensione di particelle (80 nm) comunque ancora compatibile con la testina di stampa a disposizione (ugello di diametro 70 μm).
- Gli inchiostri formulati sono stati caratterizzati in termini di viscosità, tensione superficiale e bagnabilità su substrati di vetro ricoperto con FTO. La tensione superficiale dell'inchiostro (σ_L), inizialmente pari a 49.24 ± 0.06 mN/m, è stata resa idonea per la stampa su vetro FTO/BL aggiungendo un surfattante (Surfynol SE-F) che ne ha provocato una riduzione fino a 35.63 mN/m. Infine, è stata valutata la viscosità dell'inchiostro così formulato (FV_0) e dalla curva di flusso è stato possibile ricavare un valore di η pari a 60 mPa*s in stato di quiete e 14.35 mPa*s ad alti valori di shear rate. Considerando quest'ultimo dato come rappresentativo del corretto comportamento dell'inchiostro all'interno della testina di stampa, è stato possibile calcolare il numero di Ohnesorge del formulato FV_0 ed il rispettivo reciproco ($1/\text{Oh}$), chiamato Z (grandezza che definisce la stampabilità di un inchiostro), pari 3.97. Entrambi i valori calcolati indicano come questo inchiostro possenga le caratteristiche idonee alla tecnica inkjet. Sono stati tuttavia formulati altri due inchiostri a contenuto di titania minore (2.72 vol.% per FV_1 e 0.56 vol.% per FV_2) per valutarne il comportamento in fase di stampa con numero di Ohnesorge e Z migliorati. Entrambi i nuovi sistemi presentano buona stabilità nel tempo e bagnabilità del supporto. Le misure di η , di σ_L hanno indicato come i migliori valori si ottengano per FV_1 ($\text{Oh} = 0.15$, $Z = 6.68$). Per tale motivo, questo inchiostro (contenente il 3 vol.% circa TiO_2) è stato selezionato come prodotto per la successiva fase di stampa e ne sono stati prodotti più batch da 5ml. Il sistema finale risulta

quindi avere viscosità pari a 8.43 mPa*s, densità 1.22 g/cm³, tensione superficiale 37.12 mN/m e dimensione media delle particelle stabile nelle 24 ore (96.45 ± 0.53 nm a tempo $t=0$ e 95.61 ± 1.38 nm dopo 24 ore).

iv. Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

I materiali utilizzati, le procedure ed i risultati conseguiti nella produzione di inchiostri di TiO₂ per la produzione di foto-anodi tramite inkjet sono stati ampiamente descritti nei deliverable D.1.1.A, D.1.1.B, D.1.1.C.

v. Confronto con i risultati attesi

Le attività svolte hanno permesso di produrre con successo batch di inchiostro stabile a base di TiO₂ per stampa di foto-anodi tramite inkjet per elettrodi DSSCs di oltre 15 ml. Per ottenere ciò è stato prodotto anche un protocollo di formulazione di tale inchiostro con le relative proprietà chimico-fisiche e reologiche. I risultati ottenuti sono quindi ben in linea con quanto atteso

vi. Criticità

Non sono state riscontrate particolari criticità nella produzione e caratterizzazione di inchiostri a base di TiO₂ per stampa, tramite inkjet, di foto-anodi per DSSCs.

vii. Eventuali scostamenti rilevanti e aggiustamenti

Non si segnalano scostamenti rispetto a quanto atteso.

viii. Deliverables

Sono stati prodotti i seguenti deliverables:

D.1.1.A. Protocollo di formulazione di inchiostri a base di TiO₂ adatti alla realizzazione di elettrodi a film sottile mediante inkjet;

D.1.1.B. Report sulle relative proprietà chimico-fisiche ed interazione con il substrato di interesse degli inchiostri inkjet sviluppati;

D.1.1.C. Produzione di almeno 5 ml di inchiostro con le adeguate proprietà e stabile nel tempo (Prototipo).

ix. Conclusioni

I risultati raggiunti con questa attività sono in linea con quelli attesi; è stato infatti definito un protocollo di formulazione ed è stato prodotto un inchiostro stabile nel tempo e con proprietà adeguate alla stampa inkjet di foto-anodi ad alta area superficiale e basso spessore per DSSCs.

4) Dettagli attività svolte nel periodo M1-M6: LA1.6 Sintesi a bassa temperatura di semiconduttori inorganici per celle solari a film sottile (CNR IMEM / Dip. DIITET)

i. Premessa

I processi industriali attualmente impiegati per la produzione di celle solari a film sottile a base di calcogenuri sono basate su tecniche di deposizione da vuoto come lo sputtering o la coevaporazione.

Queste tecnologie hanno consentito di raggiungere efficienze vicine al 24% ma sono costose sia dal punto di vista degli investimenti iniziali che da quello dei costi energetici.

Nanosolar è stata la prima azienda ad introdurre su scala industriale un processo basato sulla stampa di inchiostri contenenti i precursori dei calcogenuri da depositare sotto forma di film sottile. Quel primo tentativo non ha avuto successo sia per motivi economici che tecnologici, tuttavia quel fallimento non ha dimostrato l'impraticabilità di approcci basati su tecniche a stampa ma ha messo in evidenza gli aspetti critici da risolvere per non incorrere nelle stesse barriere tecnologiche che Nanosolar non ha potuto superare.

Questa LA è dedicata al primo step tecnologico per la realizzazione di un inchiostro a base di calcogenuri a "wide gap", cioè adatti all'accoppiamento con il Silicio per la realizzazione di celle tandem.

Il primo step consiste nella sintesi del materiale sotto forma di polveri con la necessaria composizione e granulometria. La tecnica utilizzata è di tipo meccanochimico e richiede molta meno energia rispetto alle tecniche utilizzate per la sintesi dello stesso materiale sotto forma di bulk.

La sintesi di target di calcogenuri fotovoltaici tipo Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) da destinare alla deposizione di film sottili mediante tecniche da vuoto come lo sputtering, viene solitamente eseguita tramite tecniche da fuso tipo Czochralski Bridgman o Hot Isostatic Pressing (HIP), partendo dai singoli elementi con un grado di purezza di almeno 4N.

In questa prima fase del progetto, le proprietà del materiale sintetizzato sotto forma di polveri, vengono verificate ricavando dalle polveri, mediante pressatura e successivo sintering, dei target adatti alla deposizione via Pulsed Electron Deposition (PED), cioè la tecnica da vuoto standard, utilizzata nei laboratori del CNR per realizzare celle a film sottile a base di calcogenuri con efficienze confrontabili con quelle ottenute industrialmente.

In questo modo è possibile fare un primo benchmark verificando che la qualità delle polveri di CIGS sia tale da consentire la realizzazione, mediante il processo standard, di celle fotovoltaiche con le stesse proprietà delle celle ottenute con target di grado industriale.

ii. Obiettivi

1. Individuazione di un metodo innovativo di sintesi ultra low-cost e in condizioni ambientali per la sintesi di calcogenuri fotovoltaici
2. Sviluppo e verifica del metodo di sintesi per la produzione di grandi quantità del prodotto desiderato in fase pura
3. Caratterizzazione strutturale e morfologica del prodotto

iii. Risultati conseguiti

Al mese 6 si è dimostrato che il nuovo metodo di sintesi permette di ottenere polveri di CIGSSe, a temperatura ambiente, controllando sia la stechiometria che la distribuzione delle dimensioni delle particelle.

Il controllo fine delle stechiometria permette di cambiare la bandgap del materiale e quindi la risposta spettrale delle celle a seconda della loro destinazione d'uso, mentre il controllo delle dimensioni delle particelle e la loro distribuzione statistica sono i parametri fondamentali da cui dipende l'ottenimento di inchiostri adatti alla stampa dei film sottili di CIGSSe.

iv. Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Il processo MC è controllato da diversi parametri intrinseci ed estrinseci. I principali sono:

- 1) La velocità di rotazione del motore che può essere variata a seconda del mulino a disposizione - da 10 a 800 rpm nel caso del Planetary Ball Milling Machine Pulverisette 7 Classic Line.
- 2) Il volume della giara (45 ml) ed il tipo di materiale con cui sono fatte giare e palline - SiO₂ agata (dura) e zirconia (molto dura). Il grado di durezza da utilizzare dipende dalla durezza dei reagenti e del prodotto che si vuole ottenere.
- 3) La dimensione delle palline utilizzate – 10/5 mm di diametro. Più è grande la pallina più sarà l'energia scambiata per singolo urto, tuttavia peggiore sarà l'omogeneità morfologica della polvere (distribuzione della dimensione grano più ampia).
- 4) Il rapporto in massa tra il numero di palle utilizzate per la macinazione e la quantità di precursore (ball-to-powder ratio, BPR). Parametro che determina la densità e la tipologia di urti che si verranno a creare e quindi il quantitativo di energia scambiata per unità di tempo.
- 5) L'uso di solventi e mezzi liquidi durante il processo. Solitamente la presenza di liquido favorisce l'uniformità di trattamento della polvere ma riduce l'energia scambiata fungendo da termalizzatore verso il freddo del processo.
- 6) Il tipo di ambiente atmosferico (ossidante, riducente, ambientale o inerte)
- 7) La durata della sintesi
- 8) La presenza di pause durante il processo di macinazione.

v. Confronto con i risultati attesi

Al mese 6 questa linea di attività è in fase con le previsioni sui risultati attesi contenute nella proposta di progetto

vi. Criticità

Nessuna criticità da segnalare

vii. Eventuali scostamenti rilevanti e aggiustamenti

Nessuno

viii. Deliverables

Sono già stati ottenute la prime versioni di quelli che saranno i deliverable finali di questa LA:



- 1) Polveri di CIGSSe via meccano-sintesi in condizioni ambientali con caratteristiche di composizione, purezza e granulometria (submicrometrica) controllabili finemente (prototipo).
- 2) Target di CIGSS da polveri, con diversi rapporti (In/Ga e S/Se) di 1" e 2" di diametro ad alta densità; confronto con target commerciali (prototipo)

ix. Conclusioni

In questi primi 6 mesi si è dimostrato che la tecnica meccanochimica ideata nei laboratori del CNR a Parma è adatta alla preparazione di polveri di materiali di qualità fotovoltaica con i quali è possibile produrre inchiostri per la stampa di film sottili fotovoltaici. Nei successivi 6 mesi questo step tecnologico verrà validato in laboratorio mediante una serie di prove destinate a verificarne la controllabilità, la ripetibilità e la qualità.