



Lucia Fagiolari, PhD

Gruppo di Elettrochimica, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

Politecnico di Torino

lucia.fagiolari@polito.it

PRODURRE E CONSERVARE ENERGIA SOLARE: A CHE PUNTO SIAMO E DOVE STIAMO ANDANDO

Per realizzare una efficiente transizione energetica, le fonti rinnovabili devono essere integrate a sistemi di storage dell'energia prodotta. Nell'articolo si riassumono le principali caratteristiche dei dispositivi integrati fotovoltaico-batteria/supercapacitore, i quali contengono al loro interno sia la parte di conversione fotovoltaica che quella di stoccaggio elettrochimico di energia.

La transizione energetica è una parte fondamentale della transizione ecologica che dovremmo affrontare per rispettare gli Accordi di Parigi del 2015 e limitare il riscaldamento globale a 2 °C (idealmente a 1,5 °C). Infatti, il settore energetico nel suo insieme è responsabile del 73,2% di emissioni di gas serra a livello globale [1] e ancora l'84,3% dell'energia è prodotto da combustibili fossili (in particolare: petrolio 33,1%, gas naturale 24,2% e carbone 27,0%) [2]. In Italia, circa il 37% dell'energia elettrica è prodotto a partire da fonti rinnovabili [3], ma questo valore scende drasticamente a 16,3% - in linea con la media europea di 16,5% - se si considerano anche i consumi dovuti ai trasporti e al riscaldamento degli edifici [2].

Per transizione energetica si intende il passaggio da fonti fossili a fonti rinnovabili. Queste non prevedono l'immissione in atmosfera di gas climalteranti, come CO₂ e metano. Oltre ad essere una misura necessaria ad evitare il collasso climatico, è anche una mossa strategica dal punto di vista economico, dato che ormai il costo dell'energia prodotta da fonte rinnovabile è minore di quella prodotta da combustibile fossile [4].

Il solare, sia termico che fotovoltaico, contribuisce con circa un terzo al totale dell'energia rinnovabile,

insieme a eolico e idroelettrico. Per quanto riguarda il solare fotovoltaico, si sono fatti numerosi passi in avanti, sia nelle efficienze che nel costo di fabbricazione. Ad esempio, le tradizionali celle al silicio, quelle che siamo abituati a vedere sui tetti degli edifici (Fig. 1), hanno raggiunto un'efficienza del 27,6%; inoltre, mentre nei sistemi *multi-junction*, cioè costituiti da diversi semiconduttori in grado di assorbire un ampio spettro di lunghezze d'onda, si è arrivati al 47,1% [5]. Per quanto riguarda il fotovoltaico di terza generazione, le categorie emergenti sono le celle solari sensibilizzate a colorante (DSSC, dall'inglese *dye-sensitized solar cell*) e quelle basate sulle perovskiti (PSC, dall'inglese *perovskite solar cell*). Le DSSC [6, 7] sono celle trasparenti e potenzialmente colorate; pertanto si prestano bene all'integrazione negli edifici, ad esempio se usate come *smart windows* (Fig. 1). Sono le uniche celle fotovoltaiche in grado di convertire in corrente elettrica anche la luce diffusa; di conseguenza sono adatte anche per l'utilizzo *indoor* e si pongono in modo complementare alle altre tecnologie fotovoltaiche. Sono costituite da un fotoanodo, che nella maggior parte dei casi è TiO₂, sensibilizzato con un colorante organico o metallorganico, da un catodo e dall'elettrolita. Il fotoanodo assorbe la radiazione luminosa e genera

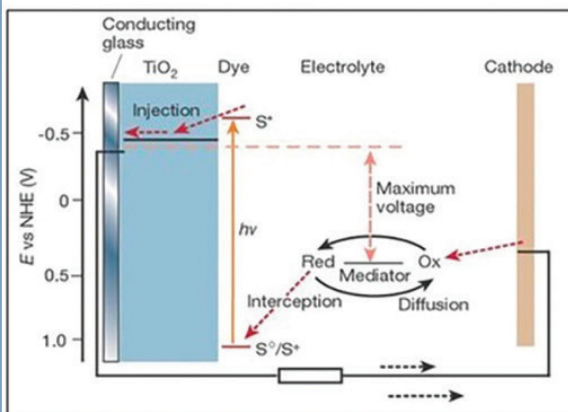


Fig. 1 - Pannello fotovoltaico costituito da celle al silicio integrato nel tetto di un edificio (in alto) [16]. Schema di funzionamento di una DSSC (in basso, a sinistra). In seguito all'assorbimento della radiazione luminosa, il fotosensibilizzatore S va in uno stato eccitato S^* , che è in grado di cedere un elettrone alla banda di conduzione del TiO_2 . L'elettrone percorre il circuito esterno e, giunto al catodo, è usato per ridurre la coppia redox dell'elettrolita. Questa a sua volta, riduce il fotosensibilizzatore eccitato, facendo tornare nello stato fondamentale [7]. DSSC usate in finestra all'École Polytechnique Fédérale (EPLF) di Losanna [17]

la coppia buca-elettrone (Fig. 1). L'elettrone fotogenerato percorre il circuito esterno e giunge al catodo, dove viene usato per ridurre la forma ossidata della coppia redox dell'elettrolita. Questa, una volta ridotta, a sua volta riduce lo stato ossidato del fotosensibilizzatore, ripristinandolo nel suo stato fondamentale. Da qui, il ciclo può ripartire.

Le perovskiti, invece, sono composti con formula generica ABX_3 , dove A e B rappresentano i cationi, di cui A è il più grande in raggio ionico, tendenzialmente organico e con coor-

dinazione cubo-ottaedrica, mentre B è più piccolo ed è un catione metallico, con coordinazione ottaedrica. X rappresenta l'anione, che di solito è un alogenuro [8]. Un classico esempio di perovskite usata

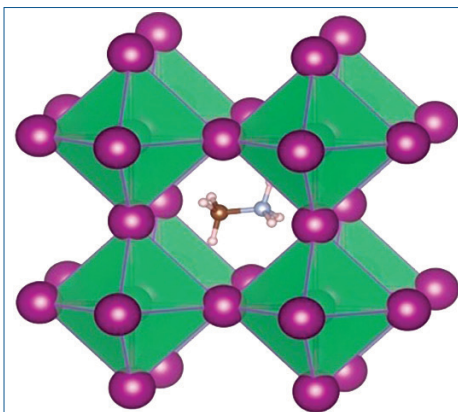


Fig. 2 - Struttura della perovskite $CH_3NH_3PbX_3$ (sinistra). Il catione organico metilammonio $CH_3NH_3^+$ è circondato dagli ottaedri PbX_3^- [10]. Pannello solare formato dall'insieme di celle solari a perovskite (destra) [18]

nelle celle solari è rappresentato da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Fig. 2). Le perovskiti hanno ottime caratteristiche che le rendono utili per il fotovoltaico: assorbimento nel visibile e nell'IR intenso e ampio, grande distanza diffusionale elettronica (da 100 nm a 1 μm), lunga vita dei portatori di carica e band gap diretto (1,5 eV). Inizialmente le PSC erano nate come sottogruppo delle DSSC, ma il loro spiccato incremento di efficienza nel tempo (da 3,8% nel 2009 [9], anno in cui sono state riportate per la prima volta, a 25,5% nel 2021 [5]) ha contribuito a considerarle una categoria a parte.

Uno dei problemi che va affrontato per l'utilizzo e l'implementazione delle fonti rinnovabili è lo stoccaggio di energia, per sopperire ai periodi di carico minimo (per esempio di notte, oppure in condizioni meteorologiche sfavorevoli). Una tipologia di *storage* è quello elettrochimico, in batteria o nei supercapacitori (o supercondensatori). Entrambe le tipologie sono formate da due elettrodi, separati da un elettrolita, che ha il compito di trasportare e compensare le cariche. Nelle batterie, l'energia elettrica viene convertita in energia chimica e viceversa, attraverso vere e proprie reazioni redox che avvengono agli elettrodi (reazioni faradiche). In un supercapacitore, al contrario, il meccanismo è capacitivo: non avvengono reazioni redox, ma l'energia è stoccata sotto forma di accumulo di cariche elettriche sulle armature. Dato che non avvengono reazioni chimiche che possono portare alla degradazione degli elettrodi o dell'elettrolita, i supercapacitori hanno una vita più lunga rispetto alle batterie. Inoltre, hanno alta potenza

($\approx 500\text{-}10.000\text{ W/kg}$), ma bassa densità di energia. Al contrario, le batterie hanno alta densità di energia (10-200 Wh/kg), ma bassa potenza [10].

Ci sono due modi in cui è possibile alimentare con energia solare un dispositivo di accumulo energetico: facendo un collegamento elettrico tramite cavi fra i due moduli, oppure con dispositivi integrati, in cui i due moduli sono accoppiati insieme. Il principale svantaggio del primo caso è l'alta resistenza offerta dai cavi, che dissipa parte dell'energia accumulata, con conseguente riduzione delle efficienze; inoltre questi sistemi, che di solito vengono accoppiati ai tradizionali pannelli solari al silicio e usati per applicazioni fisse, non possono essere usati in dispositivi portatili e flessibili. Nei dispositivi integrati, invece, lo stoccaggio avviene contestualmente alla conversione energetica. Questi dispositivi, possono essere flessibili, portatili, offrono meno resistenza ed un'efficienza di accumulo più alta. Per contro, possono mostrare perdite dovute alla ricombinazione di cariche all'interno dell'elettrolita e hanno un potenziale di carica del supercapacitore o batteria limitato al potenziale della cella solare. Dal punto di vista industriale, la fabbricazione di questi moduli può risultare più complicata, soprattutto se si usano elettroliti liquidi. Quest'ultimo tipo di integrazione si adatta molto bene alle tecnologie fotovoltaiche emergenti, come DSSC e perovskiti.

Di seguito verranno riportati alcuni esempi di dispositivi integrati fotovoltaico-batteria e fotovoltaico-supercapacitore.

Come già anticipato, il TiO_2 è molto usato come fotoanodo nelle DSSC, perché, se depositato in strati sottili, può essere trasparente e perché permette l'ancoraggio del fotosensibilizzatore, tramite una reazione di condensazione. Il TiO_2 è un anche usato per l'intercalazione del litio nelle batterie a ioni litio (LIB, dall'inglese *Lithium-ion battery*). Per questo motivo si può costruire un dispositivo integrato in cui il TiO_2 funga da elettrodo comune. Un esempio è rappresentato in Fig. 3, in cui nanotubi di TiO_2 sono fatti crescere ambo i lati di una lastra di titanio e servono sia per l'intercalazione del litio (sotto) che per assorbire la radiazione (sopra) [11]. I nanotubi di TiO_2 sono una struttura porosa ad ampia area superficiale, che possono essere fatti crescere in poco tempo da una lastra di titanio per ossidazione ano-

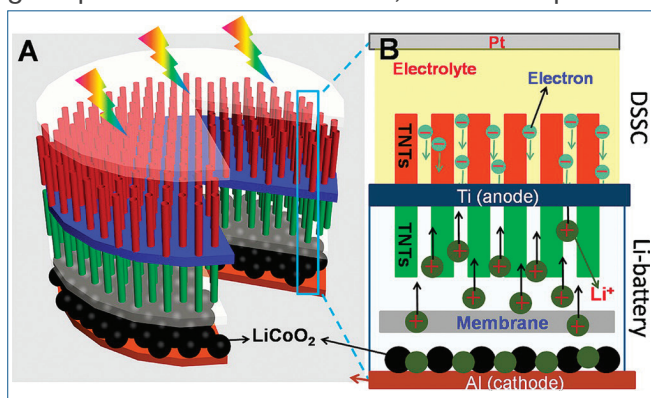


Fig. 3 - Disegno e schema di funzionamento del dispositivo integrato DSSC/LIB. In blu è rappresentato l'elettrodo di titanio comune, su cui sono stati fatti crescere, ambo i lati, nanotubi di TiO_2 per la conversione e lo stoccaggio di energia [14]

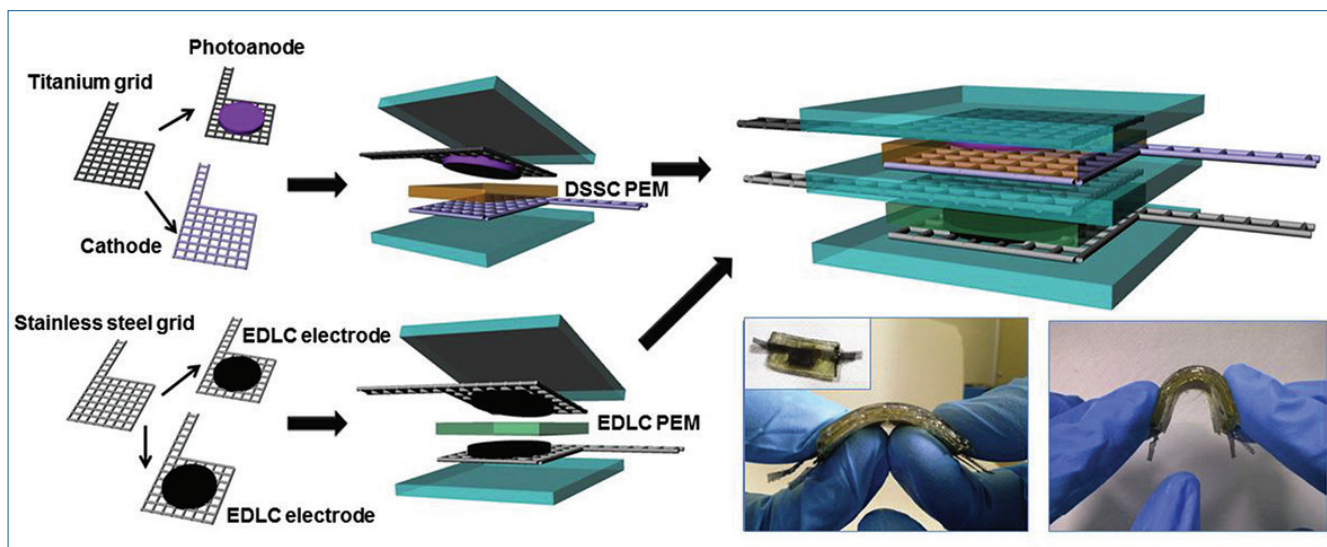


Fig. 4 - Schema della fabbricazione delle due parti di *energy conversion* e *storage* (sinistra) nel dispositivo integrato (in alto a destra). Fotografia del dispositivo finale, che ne evidenzia la flessibilità [17]

dica. In questo dispositivo integrato, i fotoelettroni generati nei nanotubi di TiO_2 , in cui TiO_2 era stato co-sensitizzato con N719 e N749 (lato DSSC), vengono usati per ridurre gli ioni litio (lato LIB). Una volta spenta la luce, il litio della batteria si ossida e restituisce l'elettrone, che, attraverso il circuito esterno, va verso il platino e riduce la forma ossidata della coppia redox. Complessivamente, l'efficienza della cella solare non è altissima (0,82%) e questo è dovuto alla scarsa trasparenza del contro-elettrodo di platino, da cui arriva l'illuminazione. Tuttavia, l'efficienza di stoccaggio dell'energia raggiunge il 42%. Si è coniato il termine fotosupercapacitore quando un supercapacitore è accoppiato ad una cella solare in un dispositivo integrato di conversione-accumulo [12]. Riportati per la prima volta nel 2004 [13], possono essere dispositivi a due o tre elettrodi. Nel primo caso, l'elettrodo foto-attivo e quello capacitivo sono separati da un elettrolita liquido. Nella fase di illuminazione, il fotoelettrodo assorbe la radiazione, generando la coppia buca-elettrone. Contestualmente, la forma ridotta della coppia redox dell'elettrolita rigenera il fotosensibilizzatore, mentre la carica prodotta viene accumulata nell'elettrodo capacitivo e poi rilasciata nella fase di buio. Il problema più comune di questi dispositivi è l'elevata *self-discharge*. Per questo motivo, sono stati introdotti dispositivi a tre elettrodi, di cui uno è in comune fra la parte di conversione e quella di *stora-*

ge. Questo elettrodo fa sia da contro-elettrodo per il fotoanodo, che, sull'altro lato, da contro-elettrodo per l'elettrodo capacitivo.

Come anticipato, questi dispositivi leggeri e flessibili trovano ampia applicazione nel campo dei sistemi portabili. Il grafene, grazie alle sue proprietà di trasparenza e di trasferimento di carica, è stato molto usato in questo ambito, come nell'esempio riportato in Fig. 4, in cui un supercapacitore a base di grafene è stato integrato con una DSSC in un substrato flessibile [14]. Nella parte di conversione solare, sono stati usati nanotubi di TiO_2 , per beneficiare della loro ampia area superficiale. Sia nella parte della DSSC che in quella del supercapacitore, come elettroliti sono state usate membrane semisolide a base metacrilato. Questo risolve due ordini di problemi. In primo luogo quelli legati alla presenza di un elettrolita liquido, in cui il solvente può evaporare o fuoriuscire dal dispositivo, diminuendone la stabilità e la sicurezza. In secondo luogo, riguardo alla fabbricazione del dispositivo integrato, che, come detto prima, può risultare più difficile se gli elettroliti sono allo stato liquido. In aggiunta, tutti i substrati utilizzati sono flessibili, cosa che rende possibile l'utilizzo portatile, senza degradazione dei materiali e perdita delle loro caratteristiche. La massima efficienza di conversione è di 1,4% e viene raggiunta a 0,3 sun, intensità luminosa che corrisponde ad una giornata nuvolosa con poca luce diretta, ma molta diffusa.

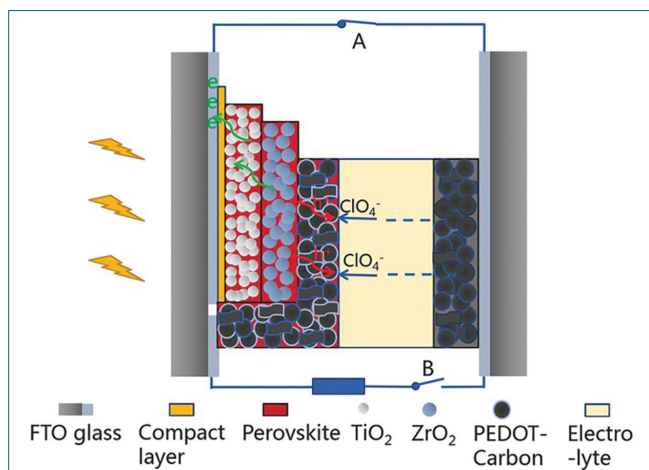


Fig. 5 - Fotosupercondensatore a due elettrodi. Sulla sinistra è presente la parte di conversione, in cui la perovskite assorbe la radiazione e fa partire il processo di separazione di carica. Sulla destra, l'elettrodo di carbonio/PEDOT accumula la carica prodotta [18]

Anche le celle solari a perovskite sono state integrate con sistemi di storage a base di supercondensatori. Il sistema riportato da Xu *et al.* [15] ha un'efficienza di conversione del 4,70% e un'efficienza complessiva di conversione e stoccaggio del 73,77%. Inoltre, il dispositivo è costituito da strati sottili depositabili tramite tecniche industriali di *blading*, quindi la fabbricazione è più facilmente scalabile su larga scala. Come mostrato in Fig. 5 la parte di cattura e conversione della luce è sulla sinistra. La perovskite è depositata sopra uno strato di TiO_2 e a sua volta mischiata con ZrO_2 . Questa parte è collegata direttamente al catodo di carbonio/PEDOT. Dopo 2.000 cicli di carica e scarica, la capacità del supercondensatore è il 95% di quella iniziale, confermando l'ottima stabilità offerta da questi sistemi di stoccaggio elettrochimico.

In conclusione, questo articolo mostra alcuni esempi di integrazione di celle fotovoltaiche con sistemi di stoccaggio elettrochimico. Il panorama delle energie rinnovabili e dei sistemi di *storage* è sicuramente molto ampio e stimolante, sia su scala di laboratorio che per quanto riguarda l'applicazione. Il futuro e il presente della ricerca e dell'ingegneria in ambito energetico, uniti ad una tangibile azione politica a livello mondiale, devono vertere su questo per assicurare una concreta e rapida uscita dal fossile e per scongiurarne un completo disastro climatico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>
- [2] <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- [3] <https://www.tuttoambiente.it/news/energia-impianti-fotovoltaici-gse-fonti-rinnovabili/>
- [4] <https://www.rinnovabili.it/energia/fotovoltaico/energie-rinnovabili-non-costi-produzione/>
- [5] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [7] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2003, **4**, 145.
- [8] M.I.H. Ansari, A. Qurashi, M.K. Nazeeruddin, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2018, **35**, 1.
- [9] A. Kojima, K. Teshima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050.
- [10] N. Kalasina, T. Phattharasupakun *et al.*, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 12192.
- [11] W. Guo, X. Xue *et al.*, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2520.
- [12] Y. Sun, X. Yan, *Sol. RRL*, 2017, **1**, 1700002.
- [13] T. Miyasaka, T.N. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 3932.
- [14] A. Scalia, F. Bella *et al.*, *J. Power Sources*, 2017, **359**, 311.
- [15] J. Xu, Z. Ku *et al.*, *Adv. Mater. Technol.*, 2016, **1**, 1600074.
- [16] <https://www.greenmatch.co.uk/solar-energy/solar-panels/photovoltaic-cells/silicon>
- [17] <https://www.sciencemag.org/news/2018/04/solar-cells-work-low-light-could-charge-devices-indoors>
- [18] <https://esdnews.com.au/focus-on-perovskite-solar/>

Solar Energy Conversion and Storage: State of Art and Future Perspective

In order to realize a successful energetic transition, renewable sources must be coupled with an energy storage systems. In the following paper, the main characteristics of photovoltaics-battery/supercapacitors integrated systems, which contain the module of both energy conversion and electrochemical storage, are reviewed.