

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura
E in
Chimica

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali,
CHIM/12

Chimica ambientale
Colin Baird Michael Cann

Chimica ambientale

Terza edizione italiana condotta sulla quinta
edizione americana

A cura di Eudes Lanciotti, Massimo Stefani

2013



<https://irena.org/aboutirena>



[ABOUT](#) ▾ [OUR WORK](#) ▾ [RENEWABLES](#) ▾ [NEWS](#)

About IRENA

The International Renewable Energy Agency (IRENA) is an intergovernmental organisation that supports countries in their transition to a sustainable energy future, and serves as the principal platform for international cooperation, a centre of excellence, and a repository of policy, technology, resource and financial knowledge on renewable energy. IRENA promotes the widespread adoption and sustainable use of all forms of renewable energy, including bioenergy, geothermal, hydropower, ocean, solar and wind energy in the pursuit of sustainable development, energy access, energy security and low-carbon economic growth and prosperity.

With a mandate from countries around the world, IRENA encourages governments to adopt enabling policies for renewable energy investments, provides practical tools and policy advice to accelerate renewable energy deployment, and facilitates knowledge sharing and technology transfer to provide clean, sustainable energy for the world's growing population.

Mercoledì 19/05

Energia Solare

GENERAZIONE DISTRIBUITA DI ENERGIA ELETTRICA - LA SVOLTA SEGNATA DAL FOTOVOLTAICO (Introduction to Photovoltaics)

Alessandro Massi Pavan (DIA)
apavan@units.it



Mercoledì 05/05/2021

Prof. Leonardo Setti (Università di Bologna)



«La transizione energetica come driver della
transizione ecologica»

<https://www.unibo.it/sitoweb/leonardo.setti>

Da FB: Paolo Frankl della Agenzia Internazionale per l'Energia

Finalmente una persona che dice come stanno le cose:

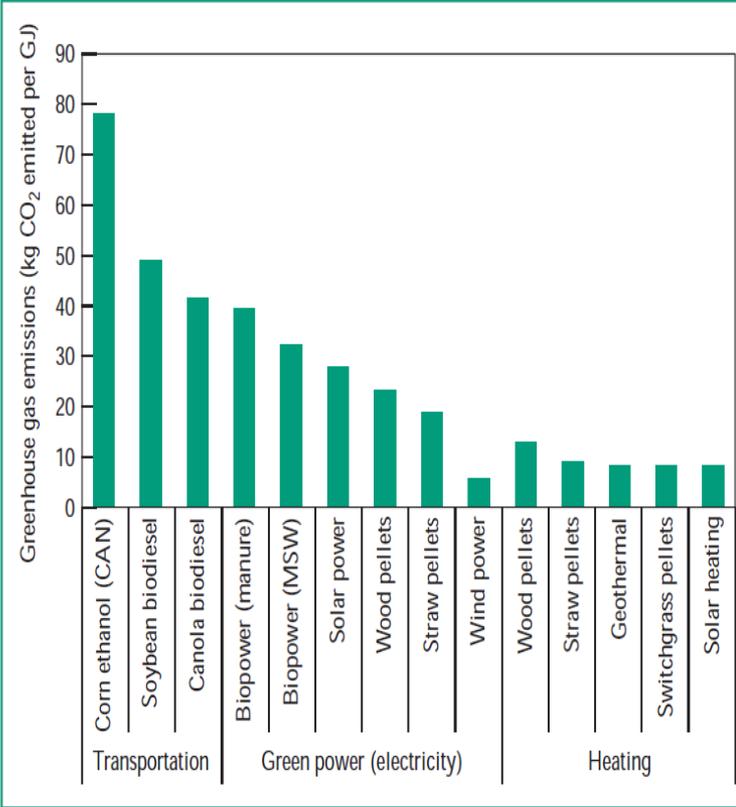
"l'idrogeno è una commodity che offre l'occasione per aprire nuovi commerci. Per produrre idrogeno green occorrerà una quantità di energia da fonte rinnovabile che si può stimare in decine di migliaia di TWh che non possono essere prodotte nei Paesi industrializzati e quindi dobbiamo andare a produrla in quattro aree del Mondo in cui ci sono deserti e nessuno consuma energia. In queste aree produrremo anche l'idrogeno che serve ai Paesi industrializzati e lo trasporteremo via nave e con i gasdotti che abbiamo già per il gas naturale."

ENERGIA SOLARE DIRETTA

L'assorbimento diretto di energia dalla luce solare e la sua successiva *conversione a forme utili* di energia, come l'elettricità, possono verificarsi con due meccanismi:

1. **conversione termica**, in cui la luce del sole (in particolare la sua componente a infrarossi) viene catturata come energia termica da un certo materiale assorbente. (Un esempio quotidiano di tale materiale è una superficie metallica lucida, che sappiamo per esperienza diventa molto calda quando lasciata alla luce del sole.) L'energia solare è un'ottima fonte di calore a temperature vicine o inferiori al punto di ebollizione dell'acqua, una categoria che rappresenta fino alla metà del consumo totale di energia e ha basse emissioni di gas a effetto serra nel ciclo di vita.

FIGURE 7-1 Life-cycle greenhouse gas emissions for various bioenergy technologies, by sector. (MSW = municipal solid waste) [Source: Adapted from REAP Canada, *Analysing Ontario Biofuel Options, Final Report* (2008), BIOCAP Foundation Canada.]

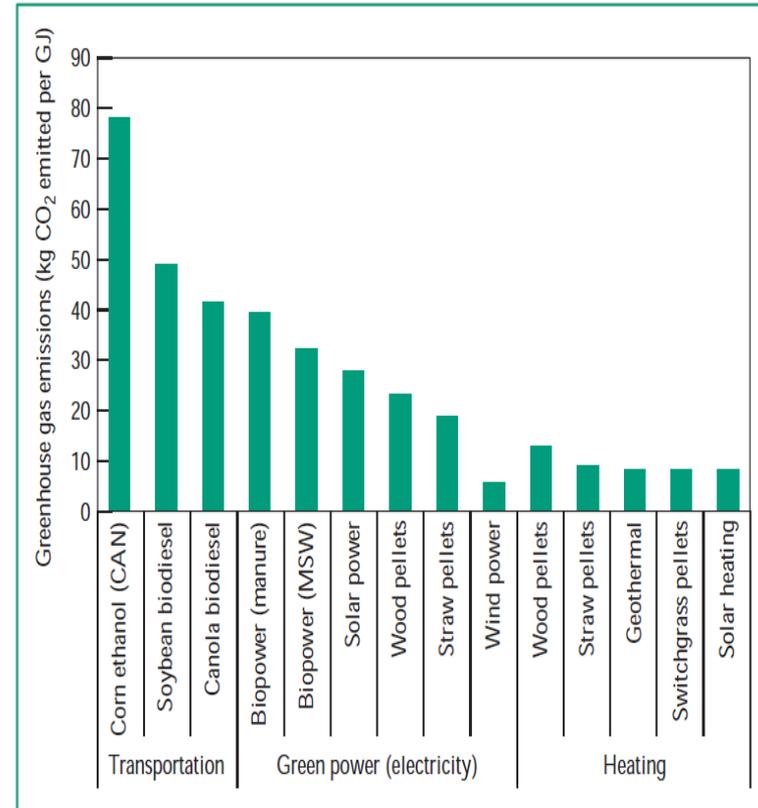


ENERGIA SOLARE DIRETTA

L'assorbimento diretto di energia dalla luce solare e la sua successiva *conversione a forme utili* di energia, come l'elettricità, possono verificarsi con due meccanismi:

2. fotoconversione, in cui l'assorbimento dei fotoni associati alle componenti dell'ultravioletto, del visibile e del vicino infrarosso dei raggi solari da parte dei materiali fotovoltaici determina l'eccitazione degli elettroni nel materiale assorbente a livelli di energia più elevati. L'eccitazione provoca successivamente un cambiamento fisico o chimico (piuttosto che una semplice degradazione al calore).

FIGURE 7-1 Life-cycle greenhouse gas emissions for various bioenergy technologies, by sector. (MSW = municipal solid waste) [Source: Adapted from REAP Canada, *Analysing Ontario Biofuel Options, Final Report* (2008), BIOCAP Foundation Canada.]



LCOE

Ogni tecnologia di generazione energetica, durante l'arco di vita che va dalla fase sperimentale fino alla condizione di maturità, subisce una progressiva diminuzione dei suoi costi che si riflette

sul costo dell'energia prodotta. Diversi sono i fattori che incidono su tale processo e che influenzano, in maniera variabile a seconda della fonte considerata, il cosiddetto tasso di apprendimento tecnologico, ossia la rapidità con cui una tecnologia entra sul mercato e diventa sempre più competitiva dal punto di vista economico. Come noto, i costi d'investimento non costituiscono l'unico costo nel corso della vita di un impianto in quanto anche altre spese, di tipo fisso e variabile, devono essere sostenute ai fini di un corretto funzionamento dell'impianto. Tra queste vi sono il costo del carburante, i costi di O&M, i costi legati alle emissioni di CO₂ e infine anche quelli per la *decommissioning* dell'impianto stesso. Queste voci incidono in maniera differente a seconda della tecnologia utilizzata e la loro somma lungo l'intero ciclo di vita di un impianto rappresenta il costo complessivo che concorre alla formazione del costo di generazione di un'unità di energia.

Nel settore elettrico, al fine di confrontare il costo di generazione da fonti diverse, viene calcolato, secondo una metodologia riconosciuta a livello internazionale, il cosiddetto Levelized

Cost Of Energy (LCOE), ossia il costo di produzione di 1 kW elettrico. Esso viene calcolato essenzialmente come rapporto tra il valore attualizzato della sommatoria delle uscite di cassa e il valore attualizzato della produzione elettrica nell'arco di vita utile dell'impianto. Tale costo corrisponde, in altri termini, al prezzo a cui l'elettricità deve essere prodotta per riuscire a coprire interamente tutti costi.

Secondo la definizione dell'Agenzia Internazionale per l'Energia (fonte: *Projected cost of generating electricity*. International Energy Agency, 2010) la formula per il calcolo del LCOE è la seguente:

$$LCOE = P_{\text{elettricità}} = \frac{\sum_t (\text{Investimenti}_t + O\&M_t + \text{Carburante}_t + \text{Carbonio}_t + \text{Decommissioning}_t) * (1+r)^{-t}}{\sum_t (\text{Elettricità}_t * (1+r)^{-t})}$$

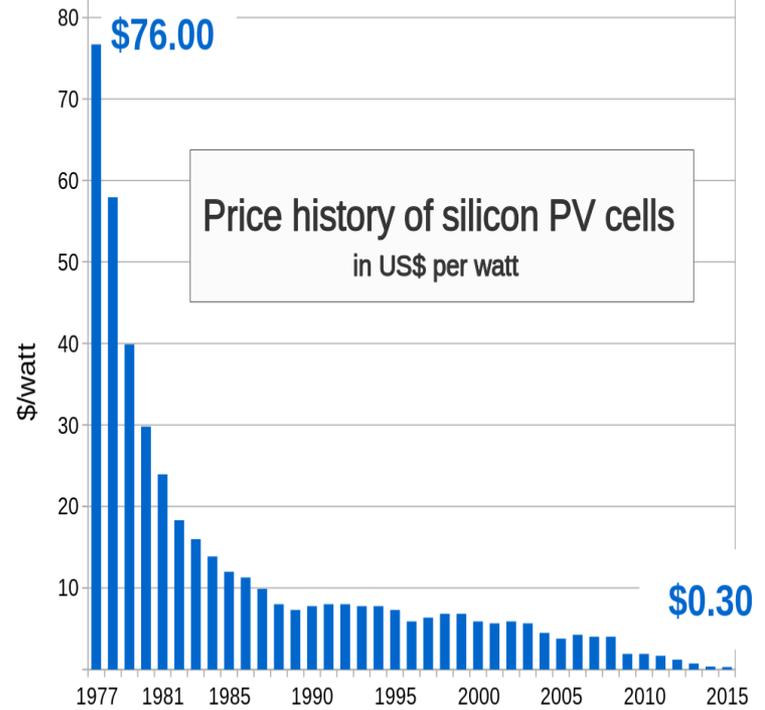
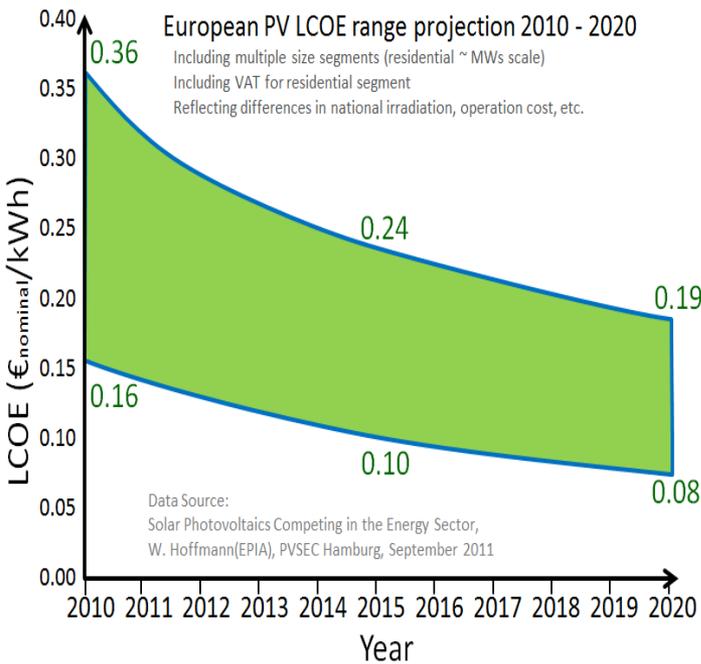
dove "t" è l'anno di riferimento e "r" il tasso di sconto. Un'assunzione fondamentale alla base del calcolo del LCOE è che sia "r" sia il prezzo dell'elettricità sono fissi e non variano nel corso della durata del progetto. Da un'analisi della composizione del LCOE per ogni tecnologia emerge come l'incidenza percentuale

delle singole voci di costo cambi notevolmente in base alla tecnologia considerata (tabella 1). Questo determina di conseguenza una differente sensibilità del LCOE di ogni fonte a fronte di variazioni dei

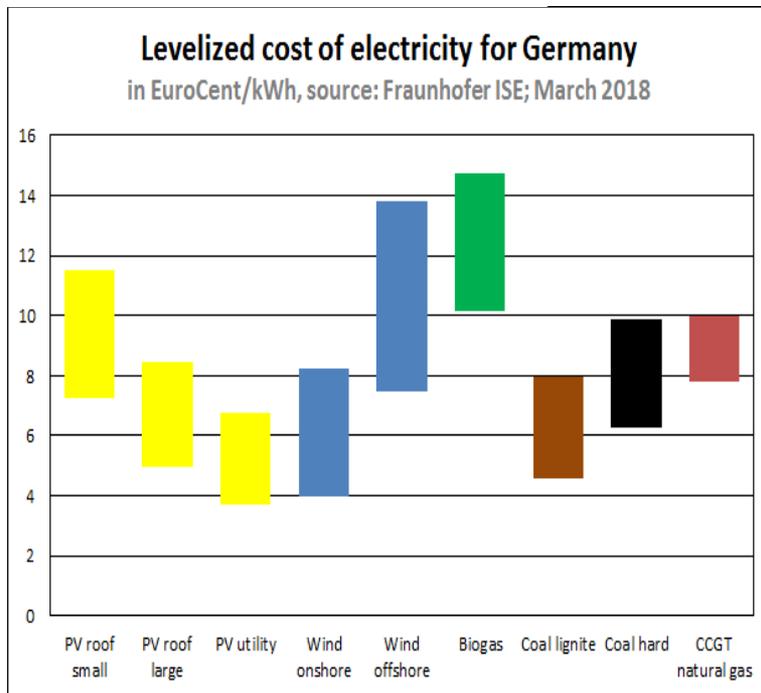
parametri che concorrono alla sua formazione.

Per esempio, un aumento del tasso di sconto determina una quasi totale invarianza del costo dell'energia derivante da impianti alimentati a gas, mentre nel caso del nucleare, a causa degli elevati tempi di costruzione e della vita utile degli impianti, questo comporta un marcato incremento proporzionale del LCOE. In generale, le tecnologie che necessitano di lunghi

**➔ PER COMPARARE LE DIVERSE FONTI
BISOGNA ANALIZZARLE A FONDO
IN TUTTI GLI ASPETTI**



Source: Bloomberg New Energy Finance & pv.energytrend.com



Pannelli solari



ENERGIA SOLARE A BASSA TEMPERATURA

- Un esempio di ***tecnologia passiva del solare termico*** - *sistemi che non utilizzano alcun intervento attivo continuo o fonte di energia aggiuntiva per il loro funzionamento* - è l'uso di cucine a pannelli solari nei paesi in via di sviluppo. Nei climi temperati, la progettazione di edifici per assorbire e trattenere (mediante isolamento) in inverno una frazione massima dell'energia solare che cade su di loro è un altro esempio.
- Gli scaldacqua solari sono ampiamente utilizzati in Australia, Israele, negli Stati Uniti meridionali e in altre aree calde che ricevono molto sole, così come in Cina, Germania, Turchia e Giappone. Gli scaldacqua rappresentano il più grande uso di tecnologie solari termiche attive, che sono definite come quelle che impiegano una fonte di energia aggiuntiva per il loro funzionamento. I collettori solari che si trovano sui tetti delle case private e dei condomini, così come alcuni stabilimenti commerciali come gli autolavaggi, contengono acqua che viene fatta circolare intorno a un sistema chiuso da una pompa azionata elettricamente. La luce del sole viene assorbita da un collettore nero a piastre piatte, che trasferisce il calore all'acqua che scorre su di esso e che è delimitato all'esterno da un vetro o da una finestra di plastica. L'acqua calda viene pompata in un serbatoio di accumulo coibentato fino a quando non è necessario per scopi di «balneazione» o lavanderia, o per integrare il riscaldamento dell'acqua.

Nelle installazioni più elaborate, l'acqua calda viene fatta passare attraverso uno scambiatore di calore, che è un sistema di tubi su cui l'aria è passata e quindi riscaldata dal trasferimento di calore. L'aria calda può essere utilizzata immediatamente in inverno per riscaldare le stanze dell'edificio. Se non necessario immediatamente, il calore può essere immagazzinato in altri media come le rocce. Di solito un sistema di backup, in cui l'acqua può essere riscaldata elettricamente o bruciando un combustibile fossile, è incorporato in questi sistemi al fine di fornire calore nelle giornate nuvolose o in situazioni di elevata domanda.

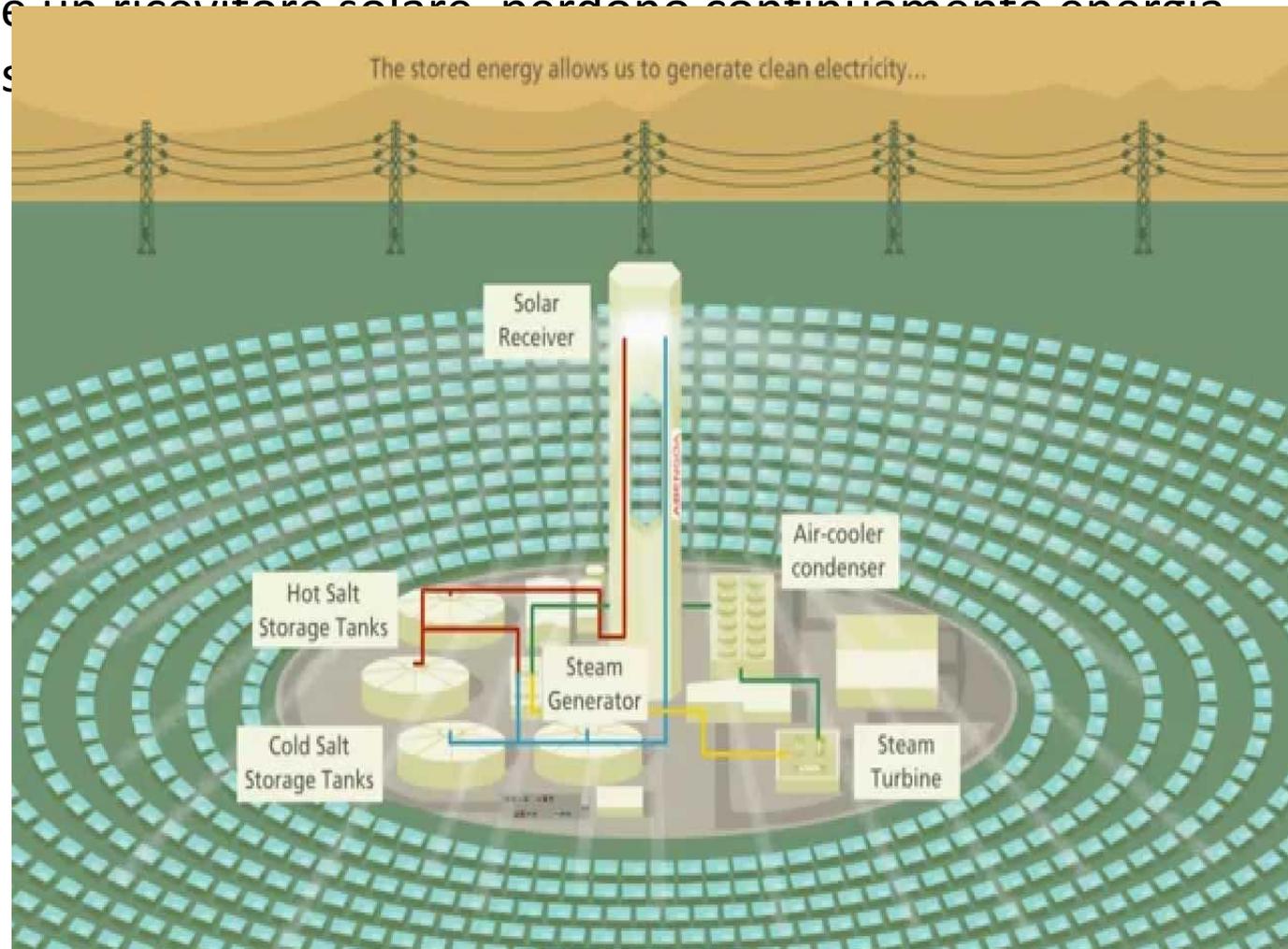
ENERGIA TERMICA SOLARE CONCENTRATA

Concentrando la luce solare riflessa dagli specchi su un ricevitore che contiene un solido o un fluido, è possibile raggiungere temperature molto elevate. Il fluido caldo può essere utilizzato per generare elettricità tramite turbine o per altri usi. La quantità potenziale di energia elettrica di tali unità a energia solare concentrata è parecchie volte superiore a quella del fotovoltaico solare, sebbene il metodo si basi sull'assorbimento della luce solare diretta mentre le celle solari possono funzionare in una certa misura nei giorni nuvolosi.

La frazione di energia termica che può essere estratta e **convertita in elettricità** da una massa di fluido caldo a una temperatura T_h è limitata dalla seconda legge della termodinamica a essere non superiore a $(T_h - T_c) / T_h$, dove T_c è la temperatura assoluta finale dell'acqua di raffreddamento. Di conseguenza, è molto vantaggioso utilizzare un gas che è stato riscaldato alla massima temperatura possibile al fine di massimizzare la quantità di energia che viene trasformata in energia elettrica anziché solo degradare, sprecare calore.

Sono state raggiunte temperature di 1500°C nel vapore riscaldato focalizzando la luce del sole. Generalmente, le centrali elettriche necessitano di riscaldamento a 1200-1350°C ad una pressione di 10-30 atm per funzionare. La semplice focalizzazione della luce solare su tubi d'aria non può raggiungere più di 700°C a una pressione di 1 atm. Va anche tenuto presente che i corpi caldi, come un ricevitore solare, perdono continuamente energia irradiandola verso l'esterno. Il tasso di perdita di radiazione è

proporzionale a T^4 , dove T è la sua temperatura Kelvin, e alla superficie del collettore. Di conseguenza, l'efficienza nell'energia di raccolta non aumenta linearmente con la temperatura. La dimensione del



The **Solucar Complex** is a complex in [Sanlúcar la Mayor, Spain](#), used primarily for solar power developments.

The complex includes:

[PS10 Solar Power Plant](#)

[PS20 Solar Power Plant](#)

[Solnova Solar Power Station](#)

PS10 is the first of a set of [solar power](#) generation plants to be constructed in the same area that will total more than 300 MW by 2013. Power generation will be accomplished using a variety of technologies. The first two power plants to be brought into operation at [Sanlúcar la Mayor](#) are the PS10, and Sevilla PV, the largest low concentration system photovoltaic plant in Europe.

300 MW:

Completed and is operating:

PS10 (10 MW)

[PS20](#) (20 MW)

[Solnova 1](#) (50 MW)

Three more plants are planned:

AZ20 (20 MW)

Solnova 2 (50 MW)

Solnova 5 (50 MW)

Total 120 MW.

PS20 and AZ20 are twin 20 MWe tower plants based on the same concept as PS10



CELLE SOLARI FOTOVOLTAICHE (PV)

L'elettricità può essere prodotta direttamente dall'energia solare tramite il meccanismo di **fotocconversione**. Questa applicazione sfrutta ***l'effetto fotovoltaico***, che è la creazione di cariche positive e negative separate in un materiale a seguito dell'eccitazione mediante luce di un elettrone all'interno del solido dal suo normale livello di energia a uno stato eccitato superiore. Sia l'elettrone eccitato che la posizione del sito di carica positiva, la "buca" o vacanza elettronica, sono mobili all'interno del solido, quindi è possibile far fluire una corrente elettrica nel materiale. La buca "si muove" mediante il trasferimento di un elettrone di collegamento (diverso) da un atomo adiacente alla buca iniziale all'atomo su cui si trova la buca, commutando così la posizione della carica positiva. I successivi trasferimenti di elettroni di legame di questo tipo consentono alla buca di muoversi più lontano.

Le due metà di una cella fotovoltaica, generalmente **indicate con p e n**, sono composte da materiali diversi. Questa differenza crea un potenziale elettrico interno che dirige gli elettroni in una direzione e le lacune nella direzione opposta.

Funzionamento di una cella fotovoltaica

The two halves of a silicon solar cell are distinguished by having the element doped with small amounts of two different elements.

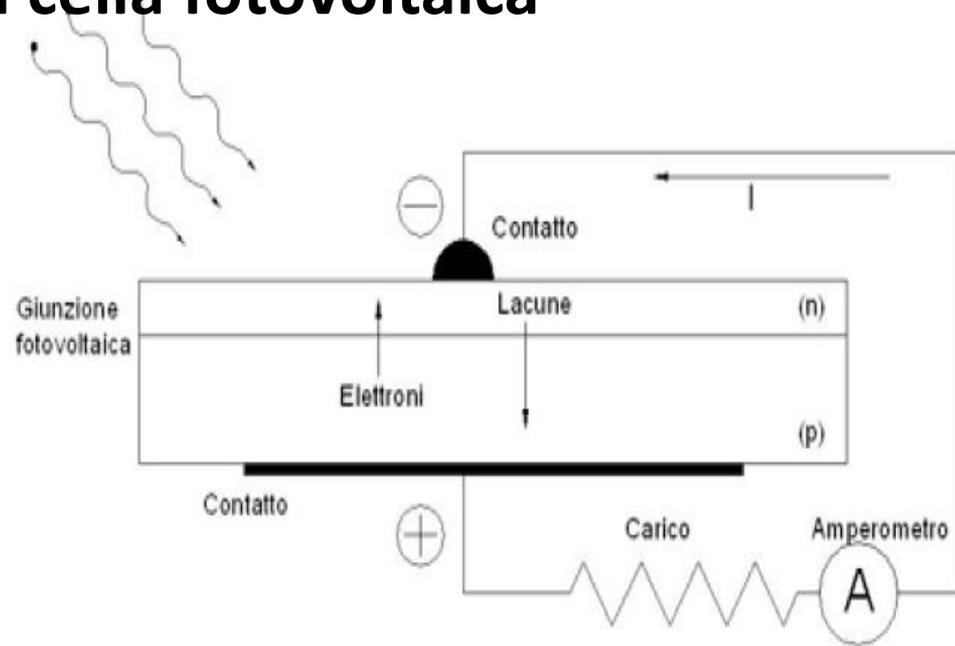


Fig. 1.1: Rappresentazione dell'effetto fotovoltaico (6)

Una volta che l'elettrone si è fatto strada attraverso il materiale n fino al primo elettrodo, passa attraverso un circuito esterno a un secondo elettrodo, dove si ricombina con un foro che vi è migrato attraverso il materiale p (drogaggio di silice con fosforo (n) e boro (p)).

Il materiale utilizzato per il fotovoltaico (PV) o le celle solari è un **semiconduttore**, che è un solido che ha un **comportamento conduttivo intermedio tra quello di un metallo (a conduzione libera) e quello di un isolante (non conduttivo)**.

Nei semiconduttori, i legami che collegano gli atomi sono relativamente deboli, quindi la separazione di energia tra i livelli di legame (chiamata banda di valenza quando applicata ai solidi) e i livelli di antilegame (chiamata banda di conduzione) è relativamente piccola (rispetto a quella di un isolante). Di conseguenza, l'energia richiesta per eccitare il meno stabile degli elettroni dei livelli pieni di legame al più stabile dei livelli di antilegame vuoti, chiamato **band gap** (o banda proibita), è piccolo e in molti casi si trova nell'intervallo di energia di fotoni di luce solare.

Il semiconduttore più comune utilizzato nelle celle solari è il **silicio cristallino elementare**, per il quale la banda proibita che separa i livelli di energia è 124 kJ mol^{-1} , che corrisponde alla luce infrarossa.

L'assorbimento della luce del silicio si estende dall'energia del gap di banda di 124 kJ mol^{-1} fino alle energie associate alla regione visibile, quindi assorbe la maggior parte dei fotoni di luce solare. Tuttavia, tutta l'energia del fotone in eccesso rispetto alla differenza di banda di 124 kJ mol^{-1} viene sprecata convertendosi in calore anziché promuovere il flusso di corrente.

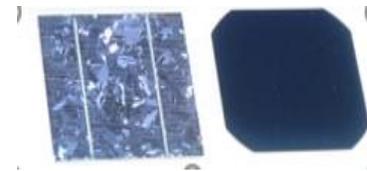
Questa perdita di energia è combinata con quella sprecata dall'immediata ricombinazione di elettroni e buche anche nel più puro silicio monocristallino - che impedisce alla coppia di particelle di contribuire al flusso di carica all'esterno della cellula – e si raggiunge **un massimo teorico del 29% dell'energia solare che può essere convertito in energia elettrica**.

Le **celle di silicio commerciali ora hanno un'efficienza del 15-20%**.

Per costruire celle fotovoltaiche si possono usare materiali semiconduttori diversi dal silicio:

- se ne viene scelto uno con un **gap di banda più piccolo**, anche se vengono assorbiti più fotoni solari, una frazione maggiore dell'energia dei fotoni di energia più alta viene sprecata come calore;
- se ne viene scelto uno con **intervallo di banda più grande**, meno fotoni alla luce del sole vengono assorbiti e producono elettroni.

Dati questi trade-off e lo spettro solare effettivo ricevuto sulla superficie terrestre, l'intervallo di banda ottimale corrisponde a una lunghezza d'onda vicino a quella di 920 nm, rispetto a quella di 1100 nm per il *silicio cristallino (poli- o mono- cristallino)*



La **conversione teorica massima** per una cella solare **a giunzione singola** di qualsiasi tipo è **del 34%**.

Una percentuale più elevata di energia solare può essere assorbita e utilizzata se **diversi wafer di celle con caratteristiche di assorbimento leggermente diverse sono impilati uno sull'altro in una singola cella**, sebbene tali celle solari siano costose da produrre.

Il **silicio amorfo** ha un'efficienza massima di poco più della metà del valore del silicio cristallino puro, perché la ricombinazione immediata di elettrone-foro si verifica più facilmente, convertendo più energia catturata in calore, ma è ampiamente utilizzata nelle celle solari perché è molto **meno costoso** da produrre, può essere prodotto in **film sottili** che assorbono i fotoni di luce solare molto meglio che piuttosto che i wafer (relativamente) spessi necessari per il silicio cristallino.

Il film di silicio amorfo in una cella fotovoltaica viene depositato su una superficie conduttiva mediante **deposizione chimica da vapore**. In questa tecnica, il gas silano, SiH_4 , a bassa pressione si decompone a $600\text{-}650^\circ\text{C}$ nei suoi elementi, depositando uno strato di silicio amorfo sulla superficie:

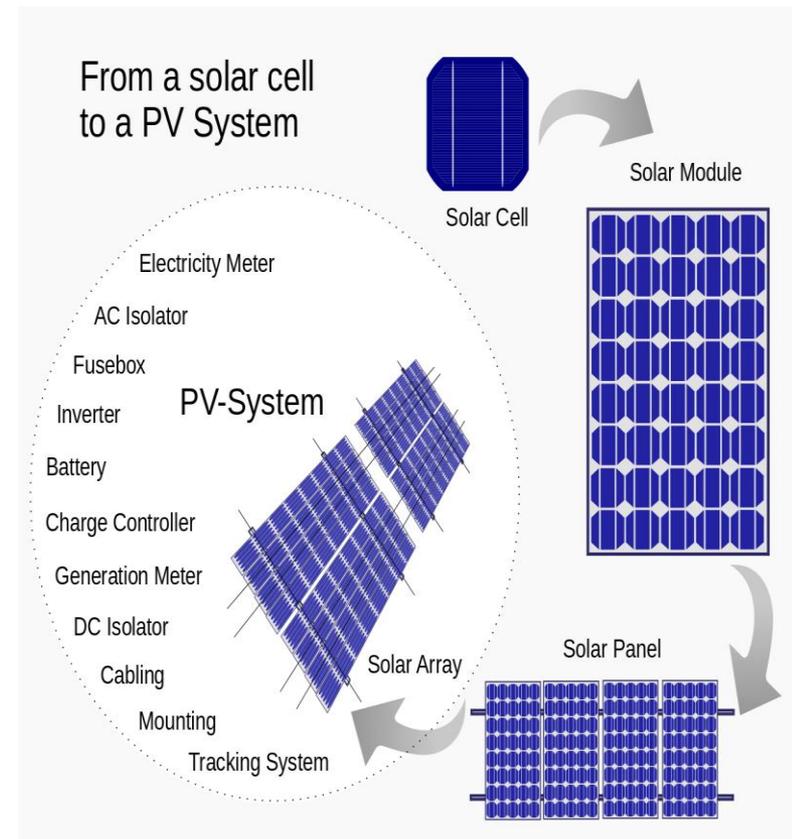


La superficie del silicio amorfo utilizzato per formare le celle solari contiene una piccola frazione di atomi di idrogeno, che si legano a qualsiasi atomo di silicio che non forma quattro legami con i loro vicini di silicio e altrimenti promuoverà la ricombinazione elettrone-lacuna spontanea. La perdita graduale nel tempo di questo idrogeno porta alla degradazione delle celle.

Il silicio amorfo ha un gap di banda un po' più grande rispetto all'elemento cristallino - e in effetti uno più grande del valore ottimale - in modo da catturare più energia visibile dello spettro solare ma meno dell'infrarosso.

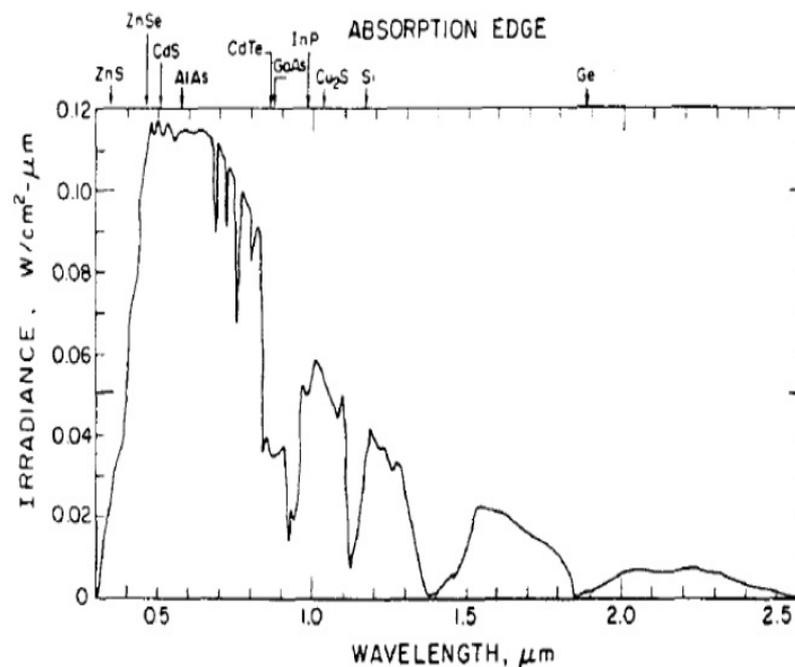
Ogni **cella solare in silicio cristallino** misura circa 10 cm x 10 cm x 200 μm di spessore e produce solo circa 1 W di elettricità; quindi per generare elettricità in quantità utili, molte celle sono riunite in un pannello solare.

I **film sottili di silicio amorfo** hanno uno spessore di soli 2 μm , vale a dire un centesimo di quelli di silicio di cristallo. A causa della loro sottigliezza, sono trasparenti alla luce visibile e possono essere utilizzati su finestre (il vetro può essere la superficie su cui si deposita il silicio amorfo).



Un'altra importante **cella fotovoltaica a film sottile utilizza cadmio**: Cd-Te per un lato della cella e CdS per l'altro. Il sistema Cd-Te inizia ad assorbire la luce a 920 nm, che è la lunghezza d'onda ottimale per raccogliere il numero massimo di fotoni e quindi il numero di elettroni e la massima corrente disponibile dallo spettro solare.

Irradianza solare media sulla superficie terrestre in funzione della lunghezza d'onda. Superiormente sono indicate le band gaps di diversi semiconduttori.



Benché siano collettori di luce piuttosto inefficienti, le celle di cadmio sono poco costose da produrre, il che spiega la loro crescente popolarità.

Le **celle solari organiche** utilizzano due diversi semiconduttori organici polimerici uniti tra loro. Quelli messi a punto finora hanno efficienze piuttosto basse nel convertire la luce solare in corrente elettrica, sebbene siano poco costose da produrre e possano raggiungere importanza in futuro.

CELLE SOLARI SENSIBILIZZATE DA COLORANTE/ **DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS**

Nel tentativo di ideare celle solari che siano assorbitori della luce solare più efficienti in tutto il suo spettro, e di produrre celle che siano poco costose da produrre, i chimici hanno studiato molti coloranti. In tali celle, le varie funzioni della cella vengono eseguite da sostanze diverse, piuttosto che essenzialmente tutte dalla stessa, come avviene nei sistemi di silicio. ***Un sottile film di un colorante (il sensibilizzatore) assorbe i fotoni della luce solare. L'elettrone liberato risultante passa rapidamente dal colorante a un semiconduttore trasparente e economico come il biossido di titanio, TiO_2 , che è il materiale n della cellula, e viene trasportato attraverso di esso a un elettrodo.***

La più promettente cella solare sensibilizzata da colorante, chiamata **cella di Gratzel**, è in realtà un **sistema fotoelettrochimico** poiché incorpora una reazione elettrochimica. Un sottile strato di colorante, un composto organometallico di rutenio, è depositato su piccole particelle di TiO_2 , uno strato di cui copre un elettrodo.

- L'elettrone liberato dall'assorbimento di un fotone da una molecola di colorante viene rapidamente trasferito al semiconduttore ne viaggia attraverso di esso fino ad un elettrodo.

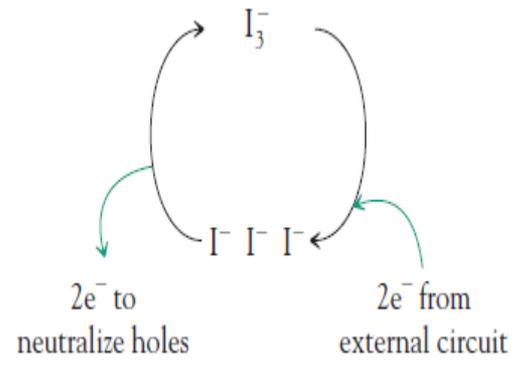
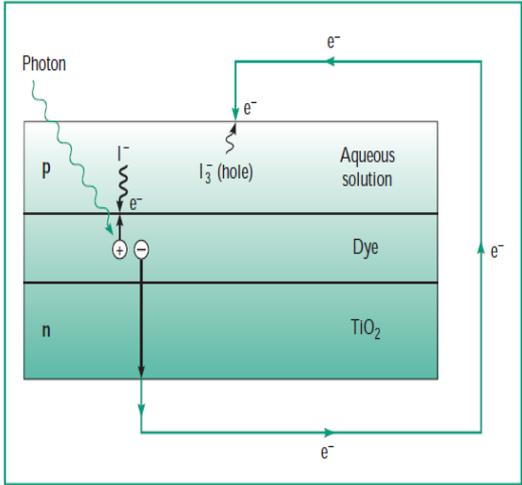
- la buca creata da un fotone assorbito viaggia attraverso il colorante e viene trasferita a una sostanza chimica nella soluzione elettrolitica dall'ossidazione della sostanza chimica, che libera rapidamente un elettrone per neutralizzare la buca del colorante.

Questo processo si verifica abbastanza rapidamente e quindi evita la possibilità che la buca si ricombini con un elettrone liberato.

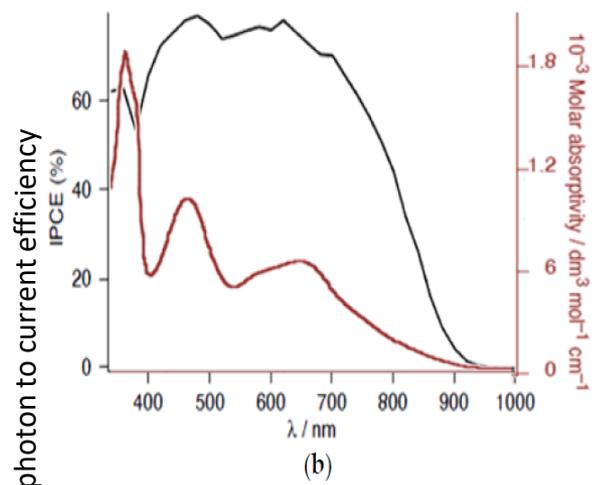
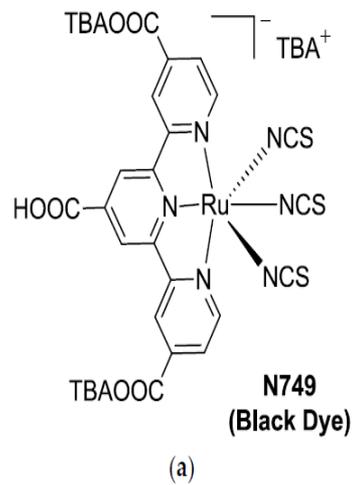
- Il prodotto chimico ossidato viaggia quindi verso il secondo elettrodo, dove riceve l'elettrone dalla corrente esterna e viene quindi ridotto, pronto a reagire di nuovo con una buca.

- La sostanza chimica ridotta nella soluzione elettrolitica, che diviene ossidata nel processo, è lo ione ioduro, I^- , presente in una soluzione a contatto con il colorante. In questo mezzo organico, lo ioduro ossidato è costituito dallo ione triioduro, I_3^- .

L'elettrone liberato scorre attraverso il circuito esterno e successivamente rientra nella cella di un elettrodo, riducendo lo triioduro nella soluzione di elettrolita allo ione ioduro. L'elettrolita solitamente un solvente organico come l'acetonitrile, CH_3CN , è il materiale che trasporta la buca dalla sua creazione al secondo elettrodo



- Uno dei vantaggi delle celle fotovoltaiche sensibilizzate da colorante è che operano in condizioni di luce a bassa intensità, come accade nei giorni nuvolosi, mentre le celle di silicio in queste condizioni sono molto inefficienti a causa della ricombinazione della buca elettronica.
- Le conversioni della luce solare-corrente superiori all'11% sono state ottenute nelle celle dei coloranti. Inoltre, la purezza dei materiali nelle celle sensibilizzate dai coloranti non deve essere tanto elevata come nei sistemi di silicio perché le varie funzioni cellulari sono separate, il che riduce il costo.



triscarboxy-terpyridine Ru-complex [Ru(2,2',2''-(COOH)₃-terpy)(NCS)₃]
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5456731/pdf/materials-09-00137.pdf>

«Panchromatic absorption»