

# Composti inorganici per energia solare e altre energie rinnovabili

Tesi disponibili presso il gruppo di Chimica Fisica del centro MIB-SOLAR  
e presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali

Referente: Prof.ssa Binetti



[Home](#)

[www.mibsolar.mater.unimib.it](http://www.mibsolar.mater.unimib.it)

 English



*From Crystalline Silicon to Last Generation Hybrid Inorganic/Organic Thin Film Technologies.*

## > Menu

- Home
- News&Events
- About us
- Team
- Research
- Education
- Industrial Partnership
- Facilities
- Jobs
- Tutorial
- Links
- Gallery
- Where we are
- Contact us
- Sitemap

## > Archivio

December 2011

# Celle solari: situazione

- **c-Silicon solar cells**

Oggi, circa il 90% delle installazioni di moduli fotovoltaici sono basate sulla tecnologia del silicio cristallino (c-Si).

0,3 \$ / Wp → Maggiore efficienza, costi inferiori



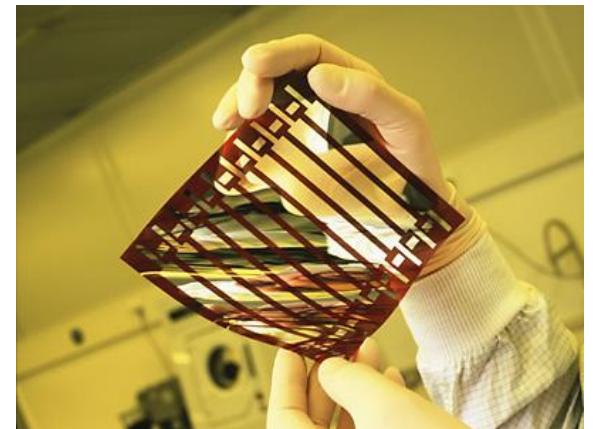
- **Inorganic thin-film technologies**

➤  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  (**CIGS**): elevata efficienza 22,3 %

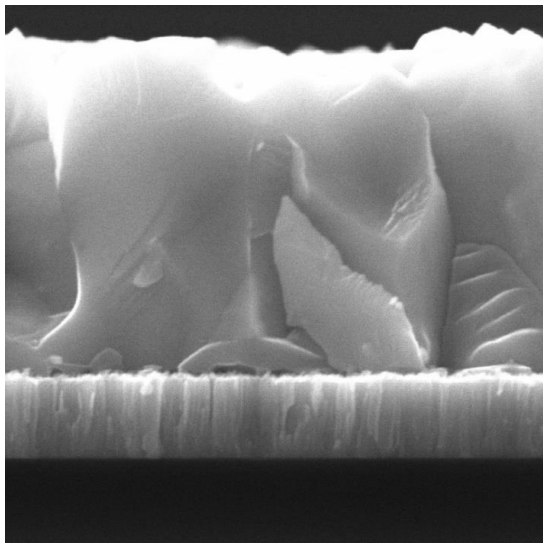
➤ Nuovi materiali:  $\text{Cu}_2\text{XSnY}_4$

(X = Zn, Fe, Mn; Y = S e/o Se)

celle solari a film sottile basate su elementi  
abbondanti in natura

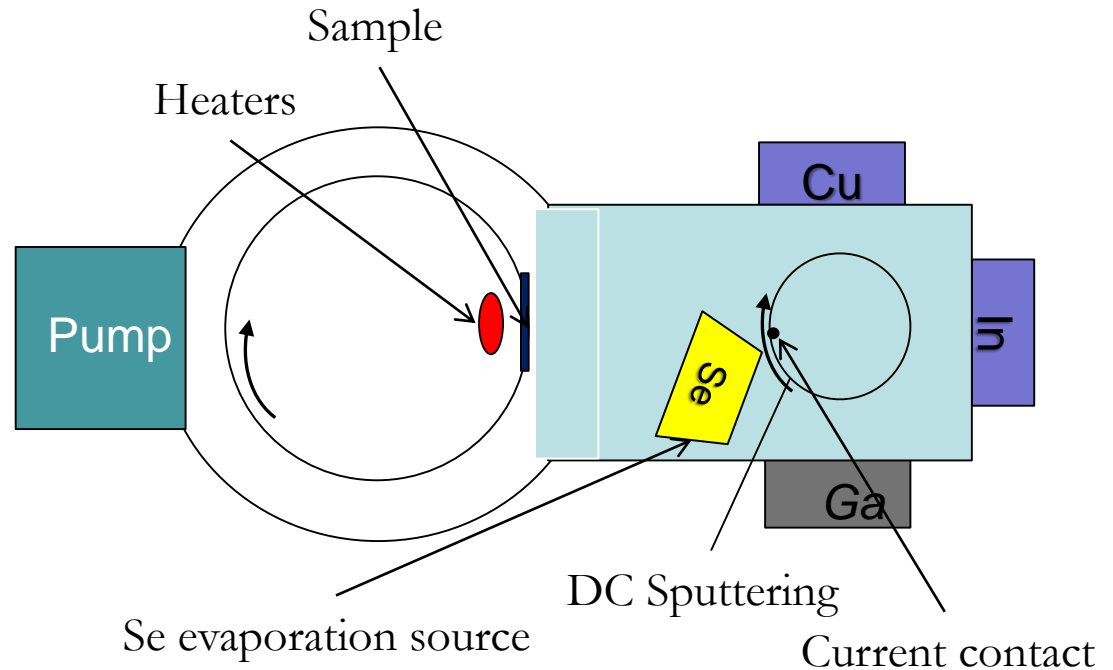


# CIGS @ MIB-SOLAR: processo di crescita ibrido sputtering /evaporazione



SEM MAG: 60.00 kx  
HV: 20.0 kV  
VAC: HiVac  
DET: SE Detector  
DATE: 02/27/12  
Device: TS5136XM  
2 μm  
Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

## Camera di deposizione del CIGS



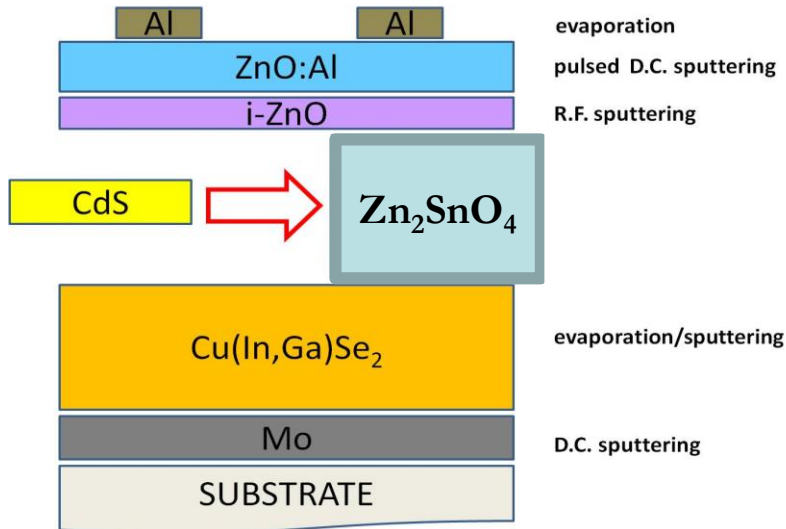
## SUBSTRATI:

14 x 11 cm<sup>2</sup> vetro soda lime

120 x 14 cm<sup>2</sup> lamina di acciaio inossidabile

120 x 14 cm<sup>2</sup> foglio di polimide

# Tesi: ricerca e studio di materiali alternativi (Cd-free) per la realizzazione della giunzione p-n

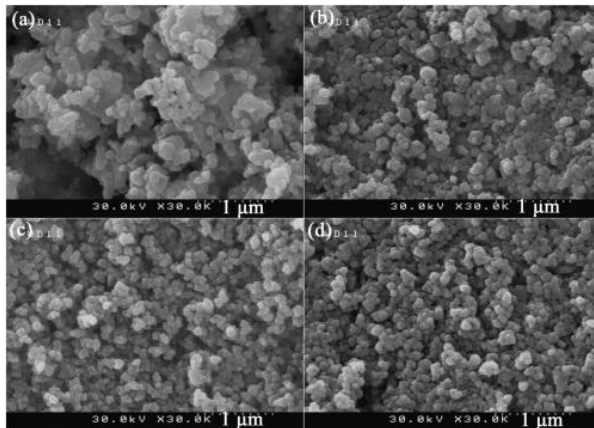


➤ Sintesi: si può realizzare uno strato di ZTO partendo da un target ceramico (75% in peso di ZnO - 25% in peso di SnO<sub>2</sub>) o da due target in metallo (Zn e Sn) per formare un doppio strato metallico, successivamente ossidato.

➤ Caratterizzazione:

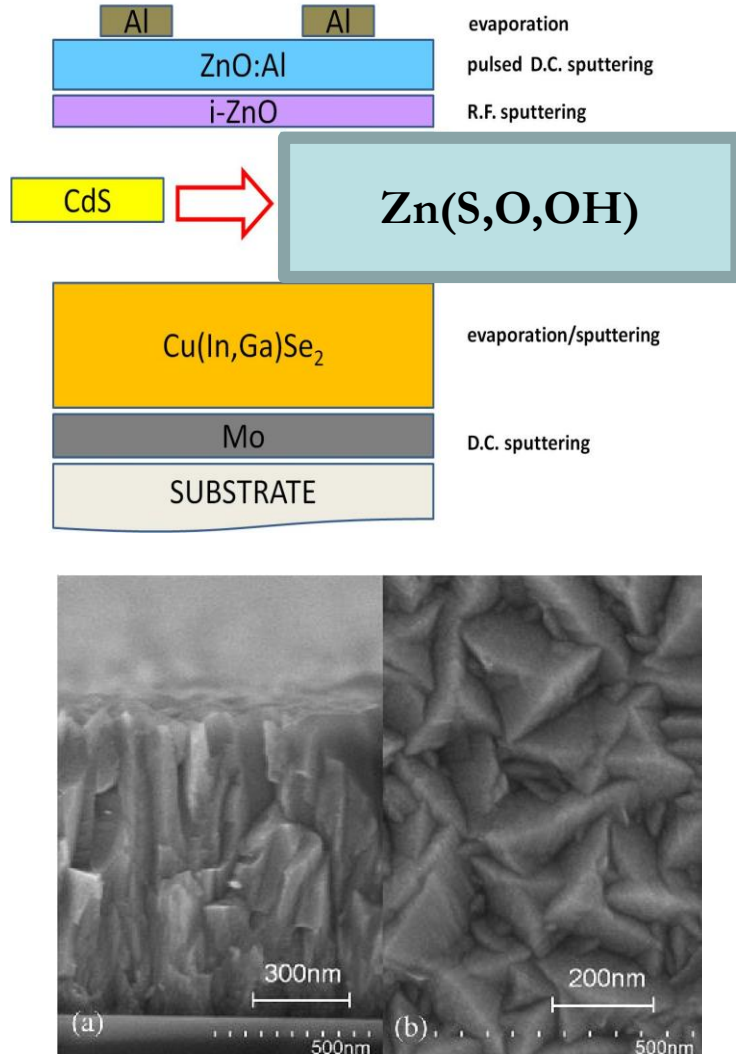
- SEM/EDS (morfologia, composizione)
- spettroscopia Raman (identificazione delle fasi ottenute)
- diffrazione di raggi X (identificazione delle fasi ottenute)
- conduttività elettrica

➤ Celle solari: caratterizzazione elettrica





# Tesi: ricerca e studio di materiali alternativi (Cd-free) per la realizzazione della giunzione p-n



➤ Sintesi: uno strato di Zn(S,O,OH) può essere preparato da una deposizione chimica da soluzione, in cui sono miscelati Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO e ZnS.

➤ Caratterizzazione:

- SEM/EDS (morfologia, composizione)
- spettroscopia Raman (identificazione delle fasi ottenute)
- diffrazione di raggi X (identificazione delle fasi ottenute)
- conduttività elettrica

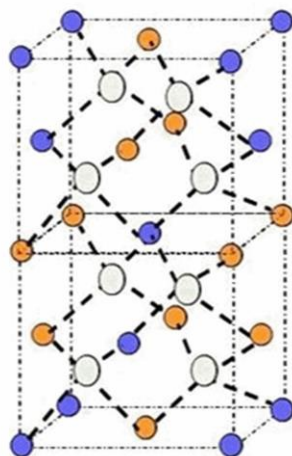
➤ Celle solari: caratterizzazione elettrica

# Dal CIGS al CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )

Il CIGS ha raggiunto efficienze di conversione molto elevate, ma la sua produzione è limitata dalla scarsità dell' In e dal suo elevato prezzo sul mercato.

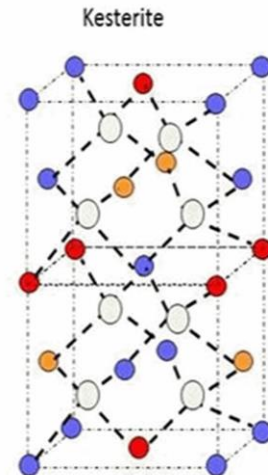
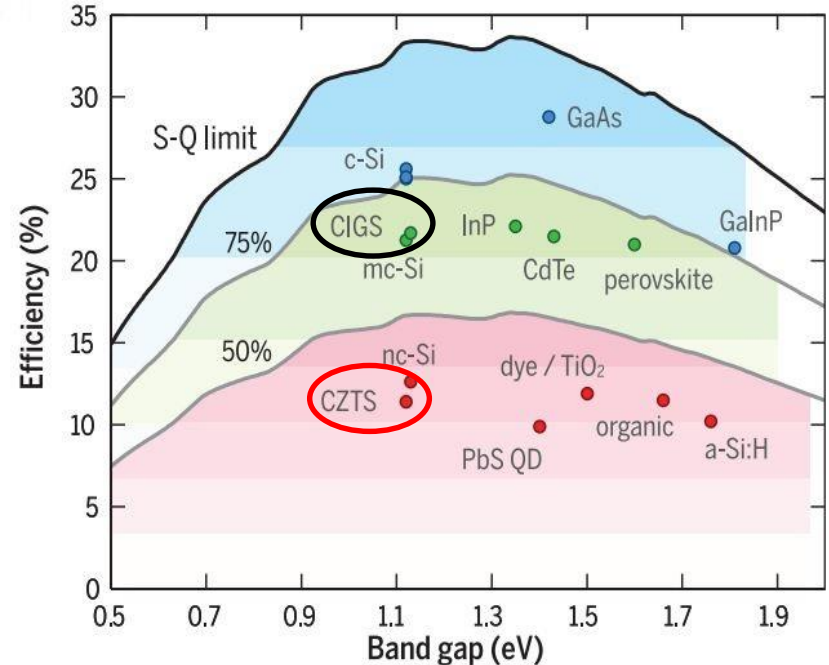
Sostituendo In con Zn e Sn, si ottiene la Kesterite, che è un minerale con una formula chimica  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ , dove gli atomi di zinco e ferro condividono gli stessi siti nel reticolo.

La **kesterite** è la varietà ricca di Zn mentre la forma povera di Zn è chiamata **stannite**.

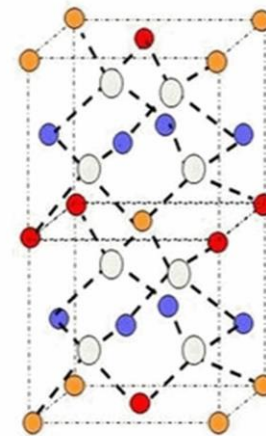


Chalcopyrite structure

- S or Se
- In or Ga
- Cu



Kesterite

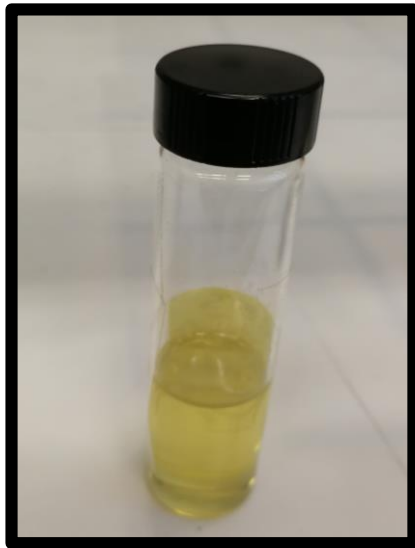


- S and Se
- Cu
- Zn
- Sn

# Sintesi di film sottili di CZTS tramite metodo Sol-gel

## CZTS Ink

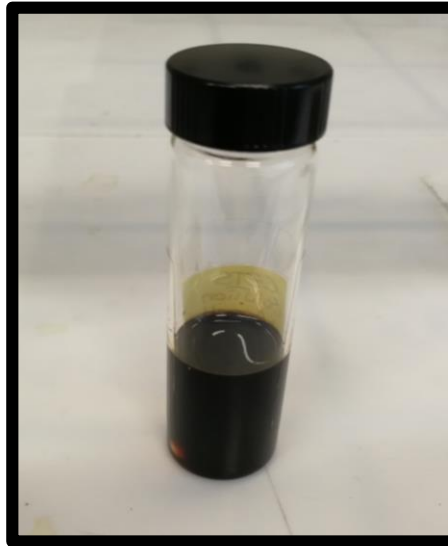
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$   
in DMSO



Stampa a getto  
d'inchiostro

## AcacH Ink

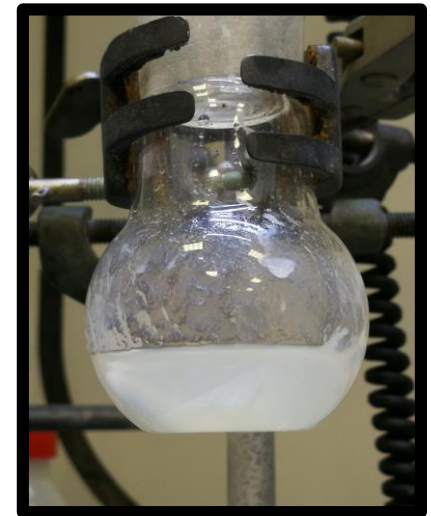
CZTS  
+ Acetylacetone



Spin Coating o  
Dip Coating

## CZTS Gel

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$   
in DMSO



Blade coating

# Tesi: analisi delle proprietà di film sottili di CZT(S,Se) ottenuti con diversi metodi di deposizione

In collaborazione con il **SEE lab**  
(Surface and Electrochemical  
Engineering lab) **Politecnico di Milano**



➤ Sintesi: i precursori di Cu, Zn, Sn e S (acetati, cloruri e tiourea) sono sciolti in DMSO; l'inchiostro sarà stampato e il gel spalmato su vetro ricoperto da FTO; il Se può essere aggiunto con successiva selenizzazione

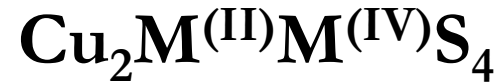
➤ Caratterizzazione:

- SEM/EDS (morfologia, composizione)
- spettroscopia Raman (identificazione delle fasi ottenute)
- diffrazione di raggi X (identificazione delle fasi ottenute)
- Spettroscopia UV-Vis (identificazione intervallo di assorbimento)

➤ Celle solari: caratterizzazione elettrica

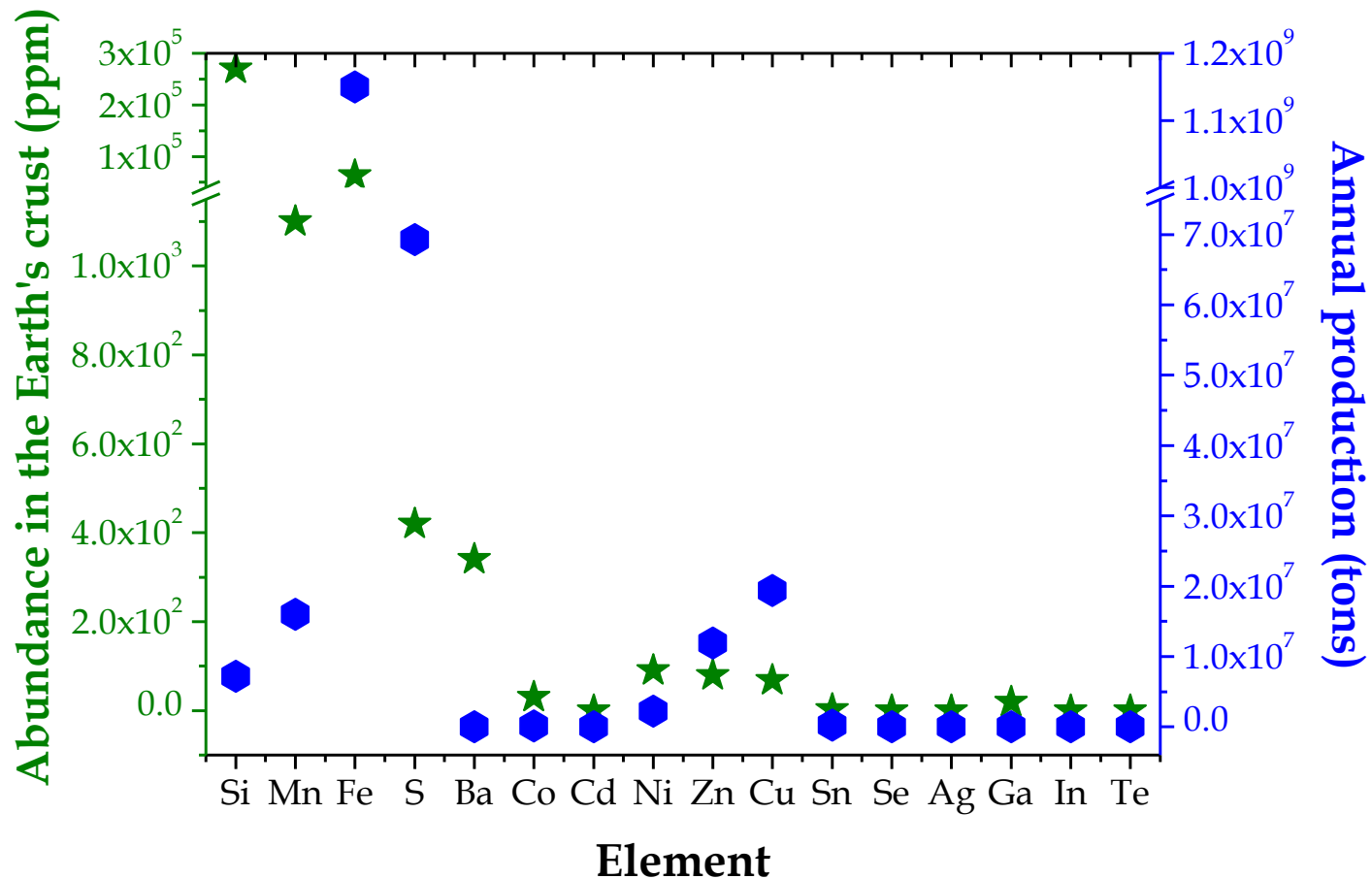


# Alternative al CZTS

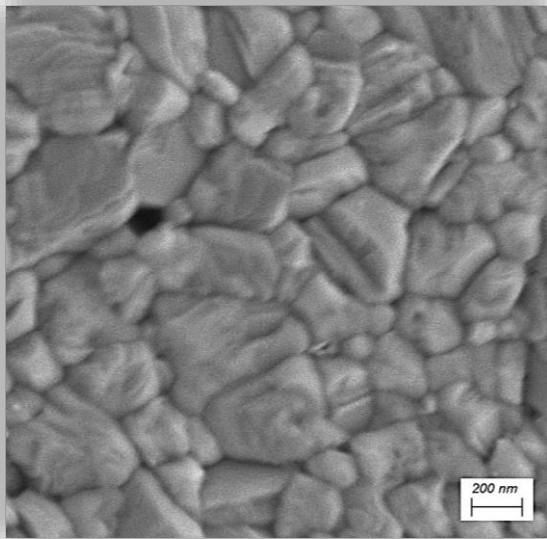
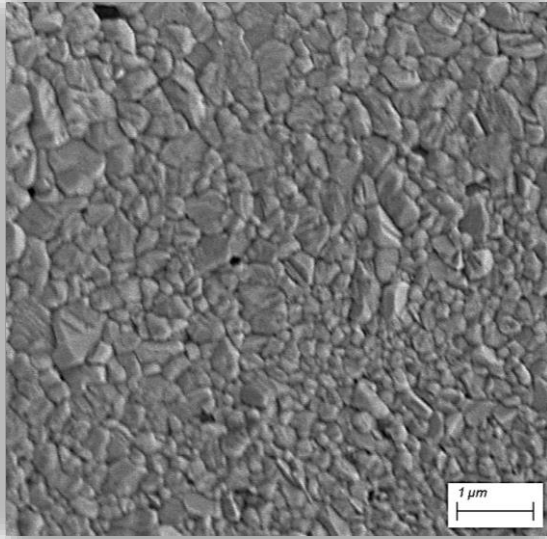


con  $\text{M}^{(\text{II})} = \underline{\text{Mn}}, \underline{\text{Fe}}, \text{Ni}$

e  $\text{M}^{(\text{IV})} = \underline{\text{Sn}}, \text{Si}, \text{Ge}$



# Tesi: sintesi tramite metodo sol-gel di film sottili di $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{Sn}(\text{S,Se})_4$

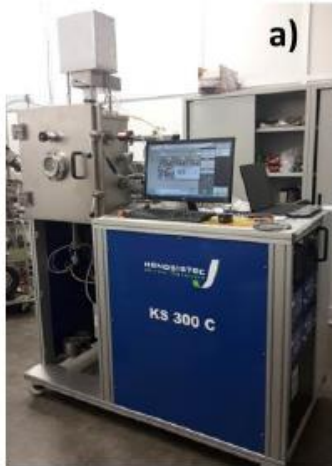


- Sintesi: i precursori di Cu, Zn e/o Fe, Sn e S (acetati, cloruri e tiourea) sono sciolti in DMSO e depositati su vetro ricoperto da FTO; il Se può essere aggiunto con successiva selenizzazione
- Caratterizzazione:
  - SEM/EDS (morfologia, composizione)
  - spettroscopia Raman (identificazione delle fasi ottenute)
  - diffrazione di raggi X (identificazione delle fasi ottenute)
  - Spettroscopia UV-Vis (identificazione intervallo di assorbimento)
- Celle solari: caratterizzazione elettrica

# Tesi: caratterizzazione di film sottili di $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ cresciuti da RSE SpA

**Step 1:** @RSE deposizione dei precursori metallici (Sn, Cu e Mn o Fe) tramite sputtering su substrato in vetro soda lime rivestito con circa  $1\text{ }\mu\text{m}$  di Molibdeno

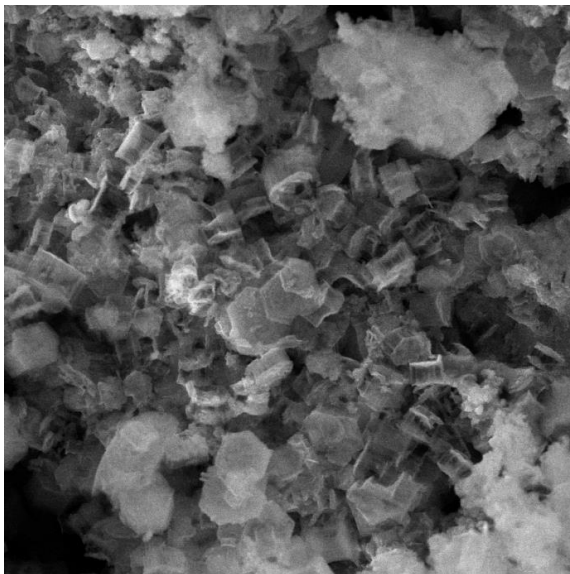
**Step 2:** @RSE trattamento termico a circa  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  in presenza di vapori di zolfo



## Caratterizzazione @UNIMIB:

- Spettroscopia Raman (identificazione delle fasi ottenute)
- Diffrazione di raggi X (identificazione delle fasi ottenute)
- Spettroscopia UV-Visibile (calcolo di coefficiente di assorbimento ed energy gap)
- Profilometria (misura dello spessore)

# Tesi: sintesi tramite metodo solvotermico di nanoparticelle di $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$



SEM MAG: 10.00 kx DET: SE Detector  
HV: 20.0 kV DATE: 09/21/17  
VAC: HiVac Device: TS5136XM  
10  $\mu\text{m}$  Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

- Sintesi: i precursori di Cu, Sn, Mn o Fe e S (acetati, cloruri e tiourea) in glicole etilenico sono sigillati in autoclave e mantenuti a circa 200 °C per 10-15 h.
- Caratterizzazione:
  - SEM/EDS (morfologia, dimensione particelle, composizione)
  - spettroscopia Raman (identificazione delle fasi ottenute)
  - diffrazione di raggi X (identificazione delle fasi ottenute)
- Test per determinare l'efficacia delle NP come fotocatalizzatori per il trattamento delle acque reflue (studio del tasso di degradazione del blu di metilene sotto irraggiamento con luce visibile in presenza delle NP).



# Tesi: sviluppo di celle solari e dispositivi per fotocatalisi basati su materiali depositati per via elettrochimica

In collaborazione con il SEE lab (Surface and Electrochemical Engineering lab) Politecnico di Milano

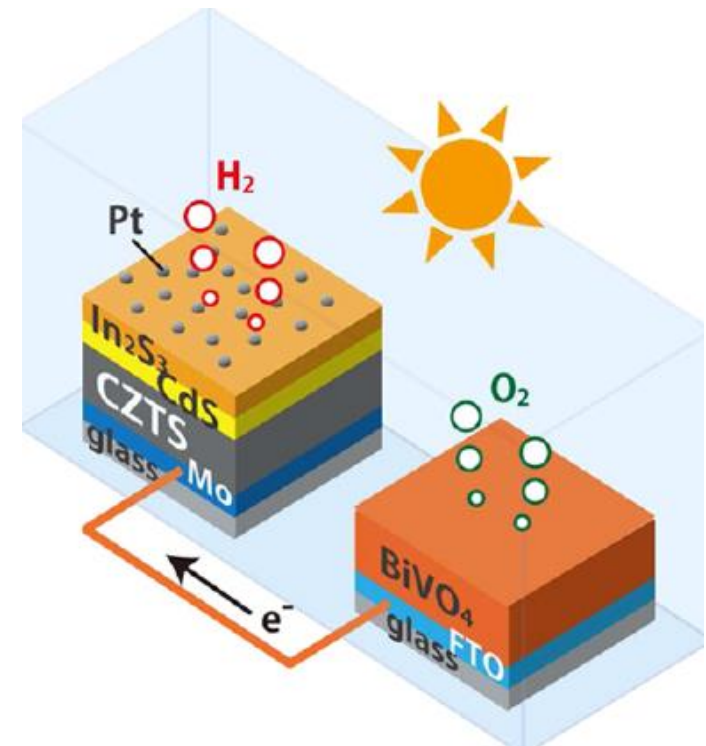


## 1) Sviluppo di celle solari

- Costruzione, test, ottimizzazione di celle solari basate su assorbitori in CZTS cresciuto attraverso tecniche elettrochimiche innovative

## 2) Sviluppo di dispositivi per fotocatalisi

- Costruzione, ottimizzazione, test di dispositivi per fotocatalisi basati su CIGS e CZTS
- Costruzione, ottimizzazione, test di dispositivi per fotocatalisi basati su  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositato per via elettrochimica



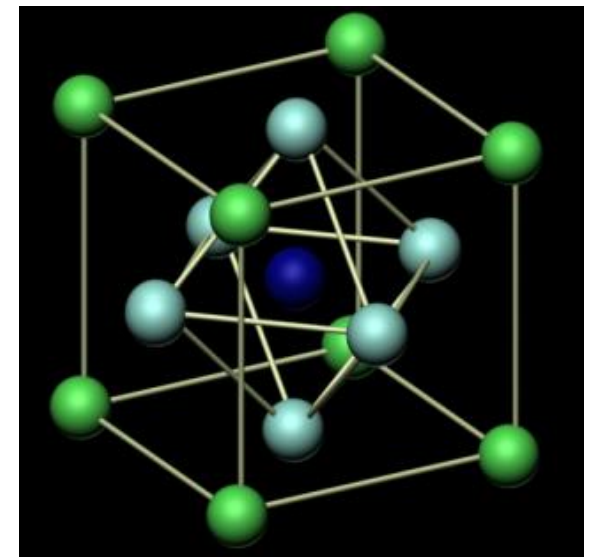
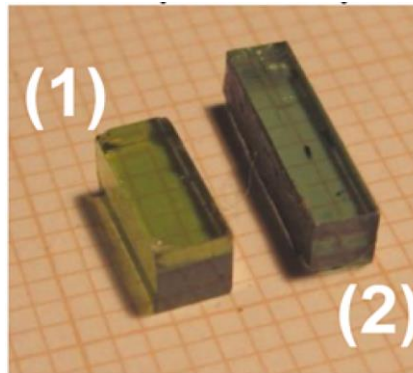
# Tesi: transizioni di fase in perovskiti disordinate per applicazioni nella fotonica

In collaborazione con Hebrew University of Jerusalem, Dipartimento di Chimica della Statale di Milano, Dipartimento di Fisica de «Sapienza» Università di Roma

Studio dell'incidenza del disordine sostituzionale in funzione della temperatura in ossidi perovskitici inorganici basati su potassio e tantalio ( $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ )

Indagine delle fasi cristalline e dell'ordine/disordine strutturale tramite:

- spettroscopia Raman
- spettroscopia infrarossa



# Il Biogas

## dal Biogas

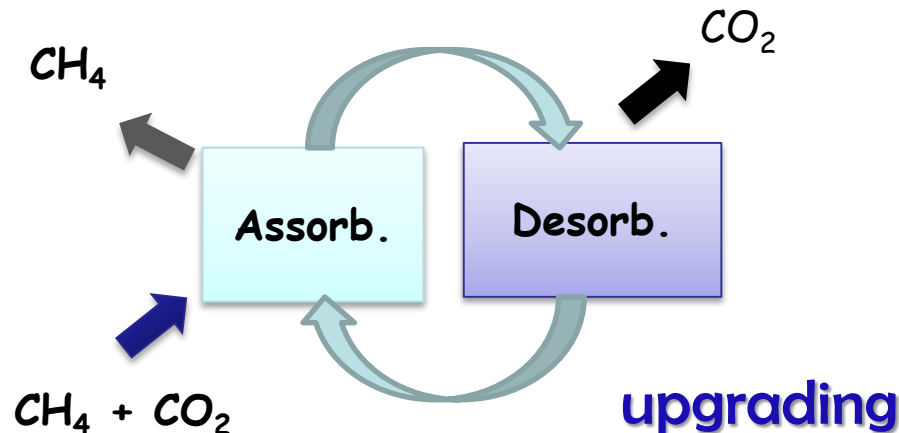
Il Biogas è il frutto della degradazione, in assenza di ossigeno (processo chiamato digestione anaerobica) di varie sostanze organiche ad opera di numerosi batteri.

Il Biogas è composto principalmente da Metano (circa 60%) e  $\text{CO}_2$  (circa 40%).

## al Biometano

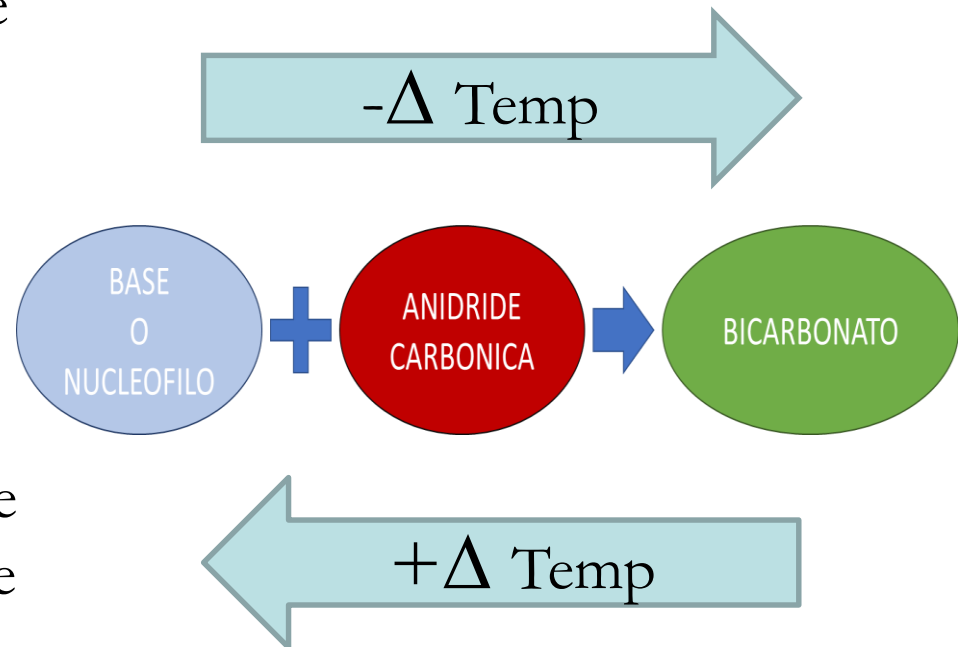
Il Biogas può essere «ripulito» dalla  $\text{CO}_2$  (processo di upgrading).

Con il Biometano prodotto da scarti sarebbe possibile arrivare a coprire nel medio termine almeno il 10% del consumo nazionale di gas, attraverso la produzione di 7-8 miliardi di metri cubi all'anno.



# Tesi: Studio di molecole per l'assorbimento di CO<sub>2</sub>

- 1) Individuazione delle molecole commerciali in grado di effettuare assorbimento e desorbimento della CO<sub>2</sub> in due fasi separate (Applicazione Batch)
- 2) Analisi chimiche per studiarne il comportamento in ogni fase del processo





# Tesi: Monitoraggio del sistema in continuo

Studio del processo di assorbimento in continuo:

- 1) Valutazione dei parametri di utilizzo, come le temperature utilizzate e la velocità dei fluidi
- 2) Valutazione della stabilità del sistema nel tempo

