

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Preparazione e caratterizzazione di fotoelettrodi di ossido di zinco per celle solari di Grätzel acquose



Relatori

Dr. Federico Bella

Prof. Claudio Gerbaldi

Candidato
Elisa Maruccia

Dicembre 2017

Sommario

Introduzione	5
1. Energia	7
1.1 La questione energetica	7
1.2 Consumi.....	7
1.3 Risorse rinnovabili.....	10
1.3.1 Energia idroelettrica	10
1.3.2 Energia marina	10
1.3.3 Energia geotermica.....	10
1.3.4 Bioenergia	11
1.3.5 Energia eolica.....	11
1.3.6 Energia solare.....	11
1.4 Fotovoltaico	12
2. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC).....	15
2.1 Principio di funzionamento	16
2.2 Componenti	19
2.2.1 Fotoanodo.....	19
2.2.2 Colorante	22
2.2.3 Elettrolita.....	25
2.2.4 Controelettrodo.....	25
2.2.5 Sigillante.....	25
2.3 Caratterizzazioni fotovoltaiche.....	26
3. DSSC acquose.....	31
3.1 Effetti sui parametri fotovoltaici della contaminazione da parte dell'acqua	31
3.2 Elettroliti per DSSC: stato dell'arte.....	37
3.2.1 Elettroliti liquidi	37
3.2.2 Elettroliti quasi-solidi.....	38
3.2.3 Elettroliti solidi.....	39
3.3 Coppie redox per elettroliti acquosi.....	40
3.4 Coloranti per DSSC acquose	41
3.5 Additivi per elettroliti acquosi.....	43
3.5.1 Composti eterociclici contenenti azoto	43
3.5.2 Tensioattivi.....	45
3.5.3 Co-adsorbenti	46
3.6 Modificazioni del fotoanodo in sistemi acquosi.....	47
3.6.1 Trattamenti superficiali del fotoanodo	47
3.6.2 Barriere di Schottky	47

3.6.3	Modifiche superficiali delle nanoparticelle di TiO ₂	49
3.7	Catodi a basso costo e compatibili in acqua	50
4.	L'ossido di zinco come alternativa alla titania	51
4.1	Nanostrutture di ZnO	52
5.	Materiali e metodi	55
5.1	Sintesi e caratterizzazione di polveri di ossido di zinco a morfologia controllata	55
5.1.1	Sintesi idrotermale di polveri di ossido di zinco a morfologia controllata	55
5.2	Caratterizzazione di polveri di ossido di zinco a morfologia controllata	60
5.2.1	Diffrazione a raggi X	60
5.3	Formulazione di paste di ZnO per fotoanodi di DSSC	63
5.4	Preparazione degli elettroliti	63
5.4.1	Elettrolita acquosi liquidi e gel	63
5.4.2	Elettrolita organico	64
5.5	Preparazione delle soluzioni dei coloranti	64
5.6	Preparazione di DSSC	65
5.6.1	Preparazione fotoanodo	65
5.6.2	Preparazione del catodo	66
5.6.3	Sensitizzazione	67
5.6.4	Inserimento dell'elettrolita e assemblaggio della cella	67
5.7	Misurazioni delle DSSC	68
5.7.1	Misure fotovoltaiche	68
5.7.2	Misure EIS	69
5.7.3	Misure di invecchiamento	77
5.8	Disegno sperimentale	77
5.8.1	Terminologia	78
5.8.2	Modelli empirici	78
5.8.3	Disegno fattoriale	80
5.8.4	Disegno a facce centrate	81
5.8.5	Valutazione del modello	82
6.	Elettrodi a base di ossido di zinco	83
6.1	Analisi delle sintesi e caratterizzazione di polveri di ZnO a morfologia controllata	83
6.1.1	Calcolo rese di sintesi	83
6.1.2	Diffrazione a raggi X	85
6.1.3	Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo	87
6.1.4	Immagini FESEM: Desert roses	87
6.2	Misura dello spessore del fotoanodo	90
6.3	Esperimenti preliminari in DSSC	90

6.3.1	Determinazione dell'elettrolita.....	90
6.3.2	Determinazione della morfologia delle polveri di ZnO	92
6.3.3	Determinazione della tecnica di stesura della pasta di ZnO.....	94
6.3.4	Determinazione della tipologia di colorante	96
7.	Celle solari acquose con elettrodi a base ZnO	99
7.1	Ottimizzazione del processo di sensitizzazione per fotoanodi di ZnO.....	99
7.1.1	Disegno sperimentale	99
7.2	Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica	107
7.2.1	Esito dello studio sull'ottimizzazione del processo di sensitizzazione	109
7.3	Misure di invecchiamento	110
7.3.1	Celle con elettrolita organico	111
7.3.2	Confronto tra elettroliti acquosi liquidi e gel.	113
7.3.3	Confronto stabilità per invecchiamento al buio e alla luce ambientale.....	115
8.	Conclusioni	119
9.	Bibliografia.....	123
10.	Ringraziamenti	127

Introduzione

Questo lavoro di tesi è incentrato sullo studio di celle di Grätzel con fotoanodi a base di ossido di zinco, mostrando quanto questo semiconduttore possa risultare promettente nel contesto emergente del fotovoltaico a matrice acquosa.

Lo studio effettuato si colloca opportunamente nel contesto della crisi energetica attuale: la comunità scientifica è sempre più impegnata ad affrontare le questioni legate all'esaurimento delle risorse fossili e alle minacce dei cambiamenti climatici, imputati alle emissioni di gas serra provenienti dai processi di combustione. Queste tematiche saranno approfondite nel Capitolo 1, nel corso del quale si argomenterà come la diffusione di fonti di energia rinnovabili e pulite possa essere il più valido rimedio a tali problematiche. In particolar modo l'energia solare sembra l'alternativa più concreta, a fronte dell'elevata intensità della potenza con cui il Sole irraggia continuamente la superficie terrestre.

Negli ultimi anni la ricerca si è concentrata in particolar modo su un tipo di celle solari fotoelettrochimiche, le *dye-sensitized solar cells* (DSSC), anche note come celle di Grätzel dal nome del loro inventore. Il termine con cui si identificano mette in evidenza la loro prerogativa di esplicitare l'assorbimento della radiazione luminosa tramite molecole di colorante adsorbite sull'elettrodo. I fotoanodi delle DSSC, infatti, sono costituiti da uno strato mesoporoso di ossido semiconduttore ad ampio *band gap* e con elevata area superficiale, per permettere l'adsorbimento di una quantità cospicua di colorante. Nel corso del Capitolo 2 saranno illustrati il loro funzionamento e i principali componenti che le costituiscono.

Grazie ai rapidi miglioramenti conseguiti negli ultimi anni, si può dire che le DSSC rappresentino una valida alternativa alle celle solari tradizionali, basate soprattutto sulla tecnologia del silicio. I loro vantaggi rispetto alle celle solari inorganiche risiedono nella possibilità di realizzarle con materiali più economici, reperibili e che non richiedono condizioni di preparazione complesse e dispendiose. Tuttavia, la strada per la loro applicazione su larga scala richiede il superamento di alcune criticità. In primo luogo, le DSSC tradizionali utilizzano elettroliti basati su solventi organici (i più comuni sono l'acetonitrile e il 3-metossipropionitrile) che apportano problemi di tossicità, infiammabilità e scarsa stabilità a lungo termine. Come sarà descritto nel Capitolo 3, nel corso degli ultimi anni l'ambizione di attenuare ulteriormente l'impatto del processo di fabbricazione delle DSSC e la previsione di un'estensione della loro applicazione su larga scala hanno fatto maturare l'interesse verso il passaggio a soluzioni di elettroliti completamente acquose. Le DSSC realizzate per questo studio contengono elettroliti acquosi, la cui stabilità è stata incrementata tramite l'intrappolamento della soluzione in matrici polimeriche realizzate per mezzo di agenti gelificanti non derivati dal petrolio e che, quindi, ben si inseriscono nella logica di eco-sostenibilità su cui si fondano questi sistemi. Anche la scelta dell'utilizzo di coloranti organici al posto dei metallorganici (a base di rutenio ed altri metalli di transizione) rientra nella logica descritta.

Il componente su cui si concentra maggiormente il lavoro di tesi è il fotoanodo. Il semiconduttore tradizionalmente utilizzato per questa funzione è il diossido di titanio (TiO_2), materiale che al momento ha permesso di ottenere le maggiori prestazioni. Tuttavia, sono oggetto di studio anche altri semiconduttori ad ampio *band gap*, tra i quali l'ossido di zinco (ZnO) rappresenta attualmente la migliore alternativa (Capitolo 4). I vantaggi apportati dallo ZnO sul funzionamento delle DSSC consistono nel più rapido trasporto elettronico e nella possibilità di poter essere sintetizzati in diverse morfologie. Quest'ultimo aspetto si rivela particolarmente interessante se si tiene conto che alcune di queste micro o nanostrutture possano consentire il miglioramento delle caratteristiche di trasporto

elettronico e l'incremento dell'area superficiale specifica disponibile all'adsorbimento del colorante. Nel Capitolo 5 saranno presentate le sintesi e le caratterizzazioni delle polveri di ZnO realizzate con diverse morfologie e utilizzate nelle paste con cui sono stati preparati i fotoanodi; saranno anche illustrati i processi di fabbricazione e le tecniche di caratterizzazione fotovoltaica ed elettrochimica delle DSSC.

Nel corso del Capitolo 6, invece, saranno dettagliati gli esperimenti preliminari che hanno portato alla scelta della morfologia di polvere più adatta, rappresentata da una struttura a fiore, denominata *desert roses*, della quale si sfrutta principalmente l'elevata area superficiale.

Ha costituito un aspetto importante la valutazione delle criticità connesse al processo di sensitizzazione. Questo passaggio cruciale nella fabbricazione delle DSSC risulta particolarmente delicato per i fotoanodi in ZnO, data la loro tendenza a rilasciare ioni Zn^{2+} in ambienti (anche debolmente acidi). I coloranti, infatti, hanno tipicamente dei gruppi di ancoraggio acidi con i quali possono legarsi al semiconduttore, ma che possono portare all'effetto dannoso di formazione di aggregati o complessi tra molecole di colorante e gli ioni zinco. Di conseguenza si è avvertita l'esigenza di condurre uno studio sistematico del processo di sensitizzazione, che verrà sviluppato nel Capitolo 7, al fine di individuare le condizioni più adatte al sistema in esame. La metodologia d'indagine utilizzata a questo scopo è il disegno sperimentale, attraverso il quale saranno studiati la durata del processo di sensitizzazione e la composizione della soluzione di colorante che permettono di ottenere le maggiori prestazioni fotovoltaiche.

Lo studio verrà concluso con prove di invecchiamento, utili a mostrare come le celle su scala di laboratorio assemblate in questo lavoro di tesi siano stabili sia in condizioni di buio che sotto irraggiamento.

L'attività sperimentale di questa tesi è stata condotta nei laboratori del Gruppo di Materiali Applicati ed Elettrochimica (GAME Lab) del Politecnico di Torino. L'attività ha altresì visto la collaborazione con: 1) Il laboratorio ERC Trojan Nano Horse (Prof. Valentina Cauda) del Politecnico di Torino, per la parte di sintesi di nanostrutture di ZnO; 2) Il laboratorio del gruppo Materiali Organici Funzionali (MOF) dell'Università degli Studi di Torino (Prof. Claudia Barolo, Dott. Simone Galliano) per l'assemblaggio dei dispositivi fotovoltaici.

1. Energia

1.1 *La questione energetica*

La questione energetica, nello specifico la gestione della domanda e della disponibilità delle risorse è, senza ombra di dubbio, uno dei principali argomenti di dibattito del XXI secolo di cui si fa carico la popolazione attuale, in primo luogo la comunità scientifica. Una costante che si è più volte ripetuta nella storia umana è la necessità di correre ai ripari nei confronti di problematiche emerse in seguito ad eventi verificatisi nel recente passato. Infatti, così come le risorse fossili hanno costituito le basi del formidabile sviluppo dei Paesi Occidentali nel XX secolo, oggi le stesse sono all'origine di conseguenze allarmanti che necessitano di un'imminente soluzione. Innanzitutto, i prodotti di combustione di queste fonti di energia sono le principali cause dell'inquinamento che affligge il nostro pianeta, che - com'è noto - comporta gravi ripercussioni come danni alla salute umana e il surriscaldamento globale. Se poi si considera che le risorse su cui è fondato il sistema attuale dell'industria e dei servizi sono in via di esaurimento, ci si interroga fino a quando sarà possibile il sostenimento degli attuali consumi. In previsione, infatti, di non poter più fare affidamento sulle tradizionali fonti di energia, ci si interroga su come sarà possibile sostenere la crescente domanda energetica da parte di un'economia mondiale in costante espansione, caratterizzata dal graduale diffondersi dello stile di vita occidentale anche tra i Paesi in via di Sviluppo, coinvolti, per di più, in un inarrestabile incremento demografico. L'obiettivo degli scienziati è, dunque, quello di cercare delle alternative alle risorse fossili, al fine di garantire il fabbisogno energetico a lungo termine e in maniera indiscriminata sul pianeta, consentendo anche alle economie emergenti la loro affermazione. Allo stesso tempo la chiamata in causa di fonti di energia pulite permette di contenere le problematiche scatenate dall'impatto che le emissioni inquinanti hanno sull'ambiente e sulla salute dell'uomo. Tutto ciò non sarà sufficiente senza il contributo dei comuni cittadini, soprattutto dei Paesi più industrializzati, che dovranno probabilmente apporre delle modifiche al proprio stile di vita [1].

1.2 *Consumi*

I mercati energetici globali sono in costante mutamento, effetto diretto del rapido sviluppo tecnologico che l'epoca attuale sta vivendo e del sopravvento che le nuove potenze economiche, soprattutto asiatiche, stanno prendendo nello scenario economico mondiale. Si calcola che il pianeta oggi consumi energia alla velocità di 4.1×10^{20} J all'anno, che equivalgono ad un consumo continuo di energia di circa 13 TW; tuttavia si prevede che la domanda di energia sarà raddoppiata entro il 2050 e triplicata verso la fine del secolo [2]. Nonostante ciò, se si osserva l'andamento generale dei consumi nel corso degli ultimi anni (Figura 1.1 e Figura 1.2), ci si accorge che esso sta subendo una battuta di arresto. Il fenomeno si spiega con la ricerca di sistemi energetici più efficienti e l'attenzione verso la riduzione dell'utilizzo dei combustibili fossili e delle emissioni di CO₂; questo andamento è trainato anche dalla crescita nello sviluppo delle tecnologie rinnovabili, mosso dalle preoccupazioni destinate dai cambiamenti climatici. Come conseguenza di questi fattori, si è riscontrato un rallentamento nella crescita del consumo di energia nel 2016, attestandosi per il terzo anno consecutivo all'1%, valore molto inferiore al tasso di crescita dei consumi che si è verificato nel decennio precedente (pari all'1.8% annuo). A trainare la produzione sono

i Paesi in via di sviluppo, principalmente Cina ed India, con un contributo circa eguale, corrispondente alla metà dell'intera crescita globale. Questo dato deve essere valutato tenendo conto che lo sviluppo dell'India sta mantenendo la velocità del recente passato, mentre quello della Cina ha registrato una riduzione ad un quarto rispetto agli ultimi 10 anni, sia perché i settori che hanno mosso la sua espansione sono in declino, sia perché anch'essa si sta adeguando ad uno sviluppo industriale più sostenibile. A dispetto di quanto detto, tuttavia, la Cina rappresenta il più grande mercato globale per il 16° anno consecutivo [3].

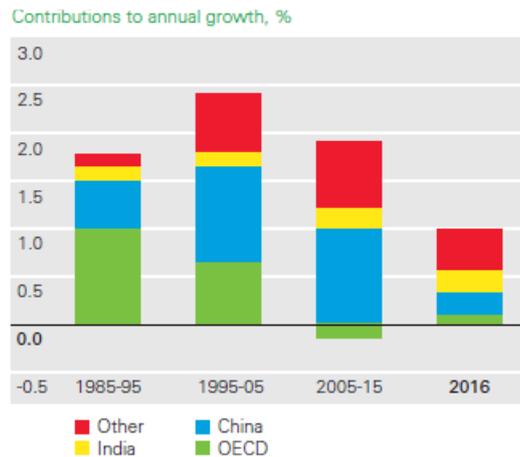


Figura 1.1 Crescita percentuale del consumo energetico globale [3].

Il grafico in Figura 1.2 illustra l'andamento del consumo globale di energia primaria negli ultimi 50 anni; si può osservare come le risorse fossili (petrolio, carbone e gas naturale), che tuttora costituiscono le fonti di energia maggiormente impiegate, hanno subito negli ultimi anni una battuta d'arresto. Le risorse rinnovabili (escluso l'idroelettrico) sono, invece, la fonte di energia in maggiore crescita, nonostante occupino solo poco più del 3% del consumo energetico globale. Il declino del petrolio ha registrato un rallentamento negli ultimi anni, anche a causa dell'abbassamento del prezzo che incoraggiato la sua domanda. Il gas naturale è cresciuto alla stessa velocità del petrolio, anche se in maniera più contenuta rispetto agli anni passati. Forse il cambiamento più sorprendente è costituito, per il secondo anno consecutivo, dalla rapida discesa del carbone, pari al -1.7% [3].

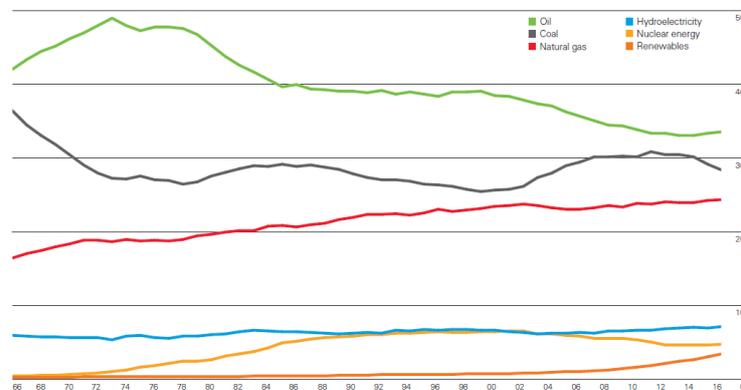


Figura 1.2 Andamento del consumo globale di energia primaria negli ultimi 50 anni [3].

Nonostante si sia parlato dell'incoraggiante ascesa delle risorse pulite verificatasi negli ultimi anni, esse costituiscono ancora una fetta ristretta del consumo complessivo globale, tuttora dominato dalle risorse fossili, come si può vedere nel grafico in Figura 1.3.

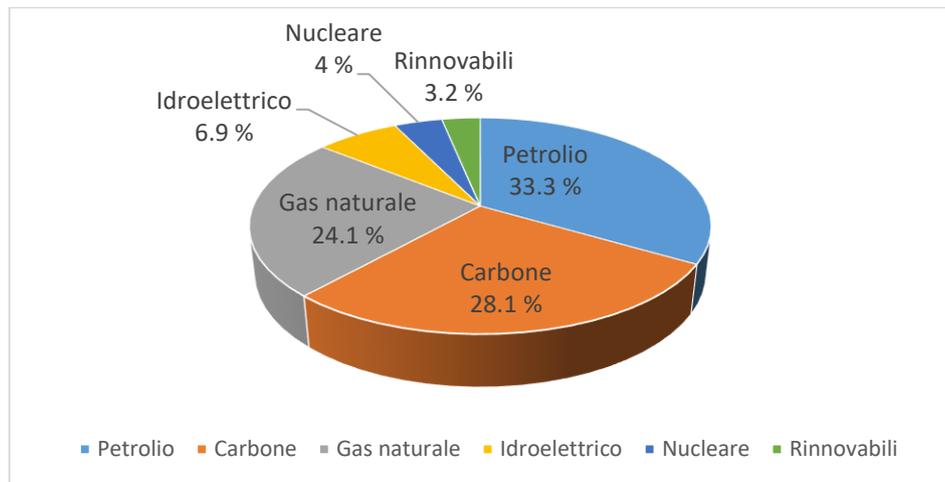


Figura 1.3 Consumo percentuale globale di energia primaria nel 2016. Adattamento da fonte [3].

Nonostante questa premessa, il dato che le risorse rinnovabili mantengano il primato di fonte di energia in maggiore crescita genera un giustificato ottimismo. Questo settore è trainato principalmente dall'eolico, il maggiore contribuente all'affermazione delle energie rinnovabili, ma il solare sta crescendo più rapidamente. Il grafico in Figura 1.4 mostra la quota di Paesi, tra i 67 coinvolti nell'indagine, che nel corso degli ultimi 50 anni ha prodotto energia da fonti rinnovabili per almeno 50 GWh dalla specifica tecnologia. Si può osservare che ci sono voluti 20 anni perché i Paesi che producono un'apprezzabile quantità di energia dall'eolico passassero dal 15% al 75% e meno della metà di questo tempo affinché il solare acquistasse la stessa crescita. La percentuale di Paesi che, invece, hanno aderito al nucleare è ferma da più di 30 anni al 40% circa: le problematiche connesse alla sicurezza costituiscono un fattore fortemente limitante per questa tecnologia [3].

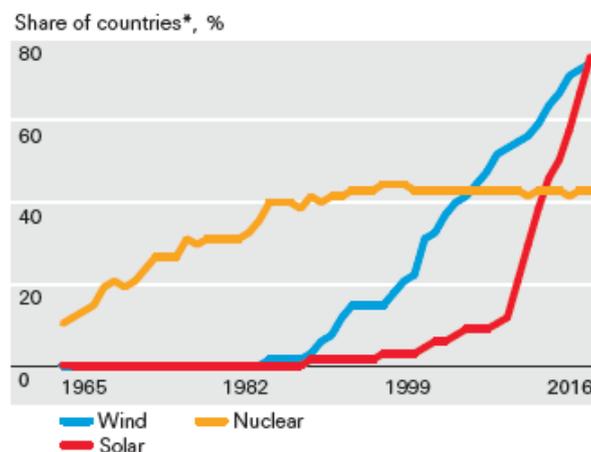


Figura 1.4 Percentuale di Paesi che hanno prodotto energia da fonti rinnovabili negli ultimi 50 anni [3].

1.3 Risorse rinnovabili

Le energie rinnovabili sono per definizione delle sorgenti di energia continuamente ripristinate dalla natura e derivano dal Sole in maniera diretta (sotto forma di energia termica, foto-chimica e foto-elettrica) o indiretta (come il vento, la potenza idrica, l'energia contenuta nella biomassa), oppure da movimenti naturali e meccanismi dell'ambiente (geotermica e marina). Le tecnologie rinnovabili trasformano queste risorse in forme fruibili di energia (elettrica, calore e combustibili) [4].

1.3.1 Energia idroelettrica

Tra i sistemi non basati su fonti di origine fossile, l'idroelettrico è il più consolidato: fornisce il 71% di tutta l'energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili ed il 16.4% dell'energia elettrica mondiale calcolata prendendo in considerazione tutti i tipi di risorse energetiche. La potenza idroelettrica deriva dalla conversione dell'energia idraulica contenuta nelle masse d'acqua in movimento: l'energia cinetica del flusso viene convertita in energia meccanica che mette in moto una turbina collegata ad un generatore di energia elettrica. Seppure essa costituisca una tecnologia efficiente ed economica, un aspetto non secondario è l'impatto che gli impianti idroelettrici possono avere in primo luogo sull'ambiente. La costruzione di una diga, ad esempio, altera inevitabilmente l'ecosistema di un corso d'acqua, modificando le tratte di percorrenza dei pesci, le concentrazioni di ossigeno disciolto, il trasporto dei sedimenti e molto altro. A tale scopo devono essere previsti degli accorgimenti per minimizzare la perturbazione degli equilibri dell'ambiente naturale in cui vengono situate queste installazioni [5].

1.3.2 Energia marina

La conversione dell'energia marina in energia elettrica è un'alternativa che è stata esplorata data la grande estensione delle masse d'acqua sul nostro pianeta e le numerose modalità in cui esse sono in grado di rendere disponibile l'energia: le onde, le correnti, le escursioni di marea, l'energia termica proveniente dal Sole e trattenuta dalla massa d'acqua, l'energia a gradiente salino [4]. Tuttavia si tratta di una tecnologia ancora immatura e costosa, tanto che si può dire che i progetti che sfruttano l'energia degli oceani per produrre elettricità siano davvero pochi [6].

1.3.3 Energia geotermica

L'energia geotermica sfrutta il calore proveniente dall'interno della Terra. La macchina termica della Terra è messa in moto dal raffreddamento della crosta terrestre e dal riscaldamento della parte inferiore della crosta e del mantello provocato dal decadimento termico di isotopi radioattivi. Pertanto, più si va in profondità al di sotto della superficie, maggiore è la temperatura; tuttavia, per la maggior parte dell'estensione terrestre, la velocità di incremento della temperatura con la profondità è troppo bassa per garantire un'energia fruibile [7]. Comunque, alcune parti della crosta hanno un flusso di calore straordinariamente alto tanto da poter fornire calore a profondità che sono raggiungibili a costi ragionevoli. Le risorse di energia geotermica sono, in genere, di tre tipi, classificate a seconda della modalità del meccanismo di trasporto del calore [4]:

- sistemi idrotermici, in cui il calore è veicolato per convezione da liquidi o vapori;

- sistemi conduttivi, dove il calore è principalmente proveniente dal magma o da rocce calde;
- falde acquifere profonde che contengono liquidi circolanti in mezzi porosi o fratture della crosta terrestre.

1.3.4 Bioenergia

La bioenergia è l'energia derivante dalla materia organica, la biomassa, costituita da materiali di origine biologica (piante, alberi, coltivazioni) che non sono riconducibili a formazioni geologiche, cioè non sono fossilizzati. La biomassa può essere utilizzata nella sua forma originale come combustibile oppure essere raffinata attraverso diversi processi di trasformazione che coinvolgono la combustione, la gasificazione e la digestione anaerobica, per ottenere biocombustibili solidi, liquidi o gassosi. Questi combustibili possono essere utilizzati per la produzione di energia elettrica, per il trasporto, per il riscaldamento e il raffreddamento e per i processi industriali. L'aspetto sfavorevole dei combustibili derivanti da biomassa è la loro bassa densità di energia che determina costi proibitivi per il loro stoccaggio e trasporto [4] [8].

1.3.5 Energia eolica

L'energia eolica è prodotta da turbine che convertono l'energia cinetica, derivante dal movimento dell'aria, in energia rotazionale; un generatore poi converte l'energia rotazionale in energia elettrica. La potenza elettrica disponibile è proporzionale alle dimensioni del rotore e al cubo della velocità del vento [9]. Tuttavia, una turbina è in grado di catturare solo una frazione limitata di questa energia disponibile (circa il 40-50%). Come precedentemente detto, l'eolico costituisce insieme al fotovoltaico e all'idroelettrico, il settore trainante dell'industria delle risorse rinnovabili [3].

1.3.6 Energia solare

L'energia solare è la forma di energia più abbondante del nostro pianeta; proprio per questo e per molti altri motivi, che discuteremo più approfonditamente in un capitolo interamente dedicato, la comunità scientifica negli ultimi anni si è concentrata in particolar modo su questa fonte di energia per cercare di sfruttarla al meglio. Sono molteplici le modalità in cui si può utilizzare questa fonte di energia, in linea di massima principalmente per produrre calore oppure elettricità. Le tecnologie solari termiche estraggono il calore proveniente dalla radiazione solare e si servono di un fluido di lavoro (acqua, olio, sali, aria, biossido di carbonio), per il trasferimento di tale energia. Il vantaggio di questi sistemi è che il calore può essere immagazzinato durante il giorno e l'eccesso può potenzialmente essere stoccato e convertito in elettricità quando necessario. I sistemi fotovoltaici, invece, utilizzano l'energia solare per produrre elettricità; ne esistono diversi tipi: le tecnologie basate sul silicio (monocristallino, policristallino, amorfo), i film sottili e le celle organiche e ibride (organiche/inorganiche), tra le quali le più interessanti in termini di prospettive applicative sono le dye-sensitized solar cells [10]. Vi sono poi i sistemi a concentrazione solare producono elettricità e possibilmente altri vettori energetici attraverso la concentrazione dell'energia solare per scaldare vari materiale ad alta temperatura; il immagazzinato viene poi trasformato in energia meccanica e infine in elettricità [4].

Nella Tabella 1.1 sono schematizzati i principali vantaggi e svantaggi di ciascuna delle tipologie di risorse rinnovabili descritte.

Tabella 1.1 Confronto tra le varie tecnologie rinnovabili [4].

Fonte di energia	Vantaggi	Svantaggi
Biomassa	<ul style="list-style-type: none"> Abbondante Può essere utilizzato per bruciare i rifiuti 	<ul style="list-style-type: none"> Può emettere sostanze inquinanti Può non essere economica
Geotermica	<ul style="list-style-type: none"> Fornisce energia illimitata Non provoca inquinamento di aria o acqua 	<ul style="list-style-type: none"> Alti costi di avviamento e mantenimento Costi elevati di manutenzione (causati dalla corrosione)
Idroelettrico	<ul style="list-style-type: none"> Abbondante, pulita, sicura Facilmente stoccata in riserve Relativamente economica Ideale per territori insulari 	<ul style="list-style-type: none"> Impatto ambientale delle dighe sull'idrologia locale e sull'ecosistema Costi elevati di installazione
Marina	<ul style="list-style-type: none"> Sfrutta energia che non sarebbe diversamente utilizzata 	<ul style="list-style-type: none"> Impatto sull'ecosistema marino Occupava molto spazio e può ostacolare la navigazione delle imbarcazioni
Solare	<ul style="list-style-type: none"> Fornisce energia potenzialmente illimitata Non causa inquinamento di aria e acqua 	<ul style="list-style-type: none"> Può non essere efficiente in termine di costi Necessità di stoccaggio e riserva L'affidabilità dipende dalla disponibilità della luce
Eolico	<ul style="list-style-type: none"> Gli impianti sono relativamente poco costosi Non causa inquinamento di aria o acqua I terreni in prossimità delle installazioni possono essere adibiti ad altro uso 	<ul style="list-style-type: none"> Richiede la presenza costante e abbondante del vento Gli impianti occupano grandi estensioni di terreno Impatto visivo significativo sul paesaggio Necessità di miglioramenti nello stoccaggio di energia

1.4 Fotovoltaico

Il Sole è una fonte primaria di energia abbondante e pulita; esso irraggia la superficie terrestre con una potenza di 120 000 TW, superando di gran lunga il fabbisogno energetico necessario alle attività umane. Per comprendere l'entità dell'energia che il Sole può fornire, molto superiore a quella di qualsiasi tecnologia attualmente conosciuta, si può considerare che ricoprendo solamente lo 0.16% della superficie terrestre con sistemi di conversione

solare, caratterizzati da un'efficienza del 10%, potrebbe fornire 20 TW di potenza, quasi il doppio della velocità di consumo mondiale di energia da fonti fossili.

La superficie del Sole si trova ad una temperatura di circa 6 000 °C e i suoi gas caldi emettono un'energia che interessa le lunghezze d'onda dell'infrarosso, del visibile e dell'ultravioletto. I fotoni che costituiscono lo spettro solare hanno un'energia compresa tra 3.5 eV (ultravioletto) e 0.5 eV (infrarosso); nello specifico quelli che appartengono alla regione del visibile tra 3.0 eV (colore viola) e 1.8 eV (colore rosso), il picco di potenza del Sole si trova alla frequenza del colore giallo nello spettro del visibile, a circa 2.5 eV. A mezzogiorno in una giornata serena priva di nuvole, la superficie della Terra riceve 1000 W di potenza solare per metro quadrato (1 kW/m²)

I dispositivi fotovoltaici sono progettati allo scopo di convertire l'energia solare in energia elettrica. L'elemento base del sistema è la cella fotovoltaica, costituita da un materiale in grado di assorbire i fotoni che possiedono una energia solare minima detta energy gap (E_g) o band gap. Questo valore corrisponde alla differenza di energia tra il livello energetico a più bassa energia della banda di conduzione (E_c) e il livello energetico a più alta energia della banda di valenza (E_v). In condizioni di buio tutti gli elettroni nel materiale assorbente si trovano nello stato a più bassa energia, essi riempiono la banda di valenza e la banda di conduzione resta vuota.

In condizioni di illuminazione, invece, i fotoni che hanno un'energia inferiore all' E_g passano attraverso il materiale assorbente, mentre i fotoni con energia superiore o uguale all' E_g vengono assorbiti. Quando i fotoni sono assorbiti trasferiscono la loro energia agli elettroni situati nella banda di valenza e li promuovono nella banda di conduzione, dove andranno a riempire livelli energetici vuoti a più alta energia [2]. Il processo di assorbimento è illustrato in Figura 1.5.

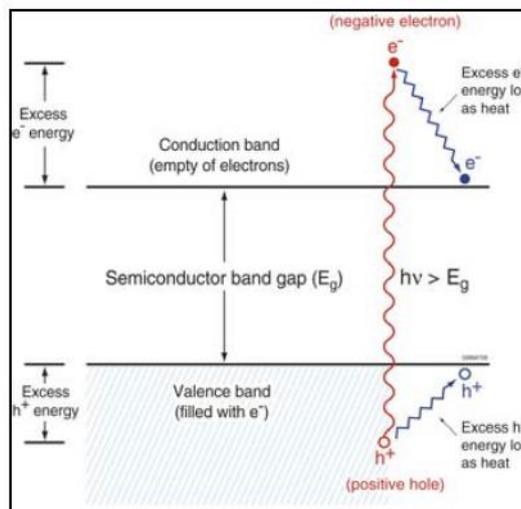


Figura 1.5 Processo di assorbimento di un fotone in un semiconduttore [2].

Non ci sono livelli tra la banda di valenza e la banda di conduzione: questo è il motivo per il quale solo i fotoni con energia pari o superiore al band gap sono in grado di promuovere il trasferimento elettronico. Il trasporto di elettroni che segue l'assorbimento dei fotoni provoca la generazione di cariche negative (e^-) nella banda di conduzione e di lacune (h^+) nella banda di valenza che si muovono in parti opposte della struttura della cella, dove saranno raccolte e condotte al circuito esterno, producendo corrente e differenza di potenziale, quindi potenza elettrica [2].

L'assorbitore di luce può essere un materiale di natura inorganica, organica o una combinazione di entrambi, e in base ad esso si classificano in:

- celle inorganiche;
- celle organiche;
- celle fotoelettrochimiche.

Le celle solari inorganiche sono basate su semiconduttori allo stato solido, tra i più comuni vi sono il silicio (Si) e l'arseniuro di gallio (GaAs). Piccole quantità di impurezze (chiamate dopanti) sono addizionate al semiconduttore per dotarli di un eccesso di elettroni (semiconduttori di tipo n) o di un eccesso di lacune (semiconduttori di tipo p) liberi e mobili. Quando i semiconduttori di tipo n e p sono messi a contatto si forma la cosiddetta giunzione p-n e si genera una differenza di potenziale tra le due regioni. Quando la cella è illuminata, vengono generati elettroni e lacune e il campo elettrico che si è stabilito è in grado di separare efficacemente i portatori di carica positivi e negativi [2].

Le celle solari organiche lavorano anche esse con giunzioni p-n, ma i materiali semiconduttori sono composti organici e la differenza principale consiste nel fatto che all'interfaccia tra i semiconduttori non si insatura un campo elettrico. Inoltre, quando gli elettroni e le lacune sono prodotti in seguito all'assorbimento della luce, le cariche negative (e^-) e positive (h^+) non si separano ma restano unite in un'entità detta eccitone. Gli eccitoni non possiedono una carica elettrica netta e non possono condurre corrente finché non vengono separati in corrispondenza della giunzione tra i semiconduttori p ed n [2].

Le celle solari fotoelettrochimiche (PEC) sono basate su strutture ibride di semiconduttori inorganici e strutture molecolari. Ne esistono di due configurazioni: le celle solari elettrochimiche e le celle solari nanocristalline sensibilizzate con un colorante, più note con il termine inglese dye-sensitized solar cell (DSSC).

Le celle fotoelettrochimiche sono costituite da un semiconduttore in contatto con un elettrolita che contiene una coppia redox che dona o accetta elettroni da un elettrodo. Il semiconduttore (che può essere di tipo p oppure n) forma una giunzione con l'elettrolita attraverso la semplice immersione nel liquido elettrolitico e si sviluppa un campo elettrico sulla sua superficie. In condizioni di illuminazione, gli elettroni e le lacune fotogenerati si separano grazie al campo elettrico generatosi in corrispondenza della giunzione, cioè sulla superficie del semiconduttore. Per un semiconduttore di tipo n, le lacune si muovono lungo la superficie e vengono catturate dalla coppia redox; gli elettroni, invece, si muovono verso la parte posteriore dell'elettrodo dove si immettono nel circuito esterno.

Le DSSC verranno trattate approfonditamente nei paragrafi seguenti in quanto costituiscono l'argomento centrale della trattazione [2].

L'efficienza della formazione, separazione e raccolta di elettroni e lacune determina la fotocorrente, mentre la differenza di energia tra elettroni e lacune nel loro stato finale (prima di abbandonare la cella) determina il fotovoltaggio. Il prodotto tra fotocorrente e fotovoltaggio determina la potenza elettrica generata [2].

2. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)

Dal 1991, ovvero da quando furono scoperte dal Prof. Michael Grätzel presso l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), in Svizzera, le DSSC hanno attratto l'attenzione di ricercatori e di industrie di tutto il mondo. Infatti, grazie al costo ridotto dei materiali di cui sono costituite, alla semplicità ed economicità dei metodi di fabbricazione ed alle efficienze di conversione della luce solare ragionevolmente buone, le DSSC sono considerate una potenziale alternativa alle celle solari inorganiche tradizionali. A differenza delle celle solari a base silicio, gli elettroni e le buche nella DSSC sono trasportati in due fasi differenti, l'ossido metallico semiconduttore e l'elettrolita, rispettivamente, fattore che - in linea teorica - riduce le probabilità di ricombinazione tra i portatori di carica. Per questo motivo, le DSSC non richiedono materiali ultrapuri, come nel caso delle celle solari inorganiche, abbassando i costi per la realizzazione industriale. In aggiunta, le DSSC hanno dato prova di funzionare meglio delle celle dirette concorrenti in condizioni di luce diffusa e a temperature relativamente alte (fino a 50 °C). Inoltre, queste celle sono più leggere e possono essere realizzate su substrati flessibili, trovando così applicazione su superfici curve come indumenti, borse, tettucci delle automobili, ecc. La loro trasparenza e l'invarianza delle performance se illuminate con luce diffusa le rendono molto interessanti anche per applicazione indoor e come pannelli su porte o finestre [11] [12].

Le DSSC, come è stato accennato nel Paragrafo 1.4, appartengono alla categoria delle celle fotoelettrochimiche e quindi funzionano diversamente dalle tradizionali celle solari costituite da giunzioni p-n. Esse presentano, invece, molte analogie con il processo naturale di fotosintesi: come la clorofilla nelle piante, un monostrato di molecole di colorante assorbe la luce che investe la cella, dando origine alla generazione di portatori di carica positivi e negativi.

Gli elementi principali che compongono una DSSC sono:

- il fotonodo, realizzato in ossido semiconduttore mesoporoso ad ampio energy gap, sul quale viene fatto adsorbire un monostrato di molecole di colorante;
- l'elettrolita, contenente la coppia redox;
- il catodo, costituito da un substrato conduttivo ricoperto di un catalizzatore.

I semiconduttori utilizzati nelle DSSC presentano un alto energy gap (tipicamente di circa 3.0 eV), quindi assorbono solo una ridotta frazione, precisamente il 5%, dello spettro solare, corrispondente alla luce ultravioletta. Questa è la ragione per la quale è necessario sottoporli ad un trattamento di sensibilizzazione utilizzando un colorante che presenti un intenso assorbimento nelle lunghezze d'onda del visibile e del vicino infrarosso (che occupano rispettivamente il 43% e 52% dello spettro solare) [13]. Inoltre, per massimizzare la quantità di colorante che può adsorbirsi sulla sua superficie e quindi l'assorbimento stesso della luce solare, il semiconduttore deve offrire un'elevata area superficiale. Il metodo adottato per ottenere questa condizione è stato quello di realizzarlo in forma di nanoparticelle, le quali, però, devono essere sinterizzate in modo da garantire la conduzione elettrica attraverso lo strato. Il film di semiconduttore deve, allo stesso tempo, essere mesoporoso per consentire l'infiltrazione dell'elettrolita al suo interno. Il substrato trasparente su cui è depositato lo strato di semiconduttore è un vetro reso conduttivo da un rivestimento in ossido di stagno dopato con fluoro (F:SnO₂, comunemente chiamato FTO) [1]. Per fornire qualche dato di riferimento, tipicamente lo spessore del film mesoporoso è di circa 10 µm, le nanoparticelle

possiedono un diametro di 10-30 nm e la porosità dello strato è del 50-60% [12] Il catodo è nuovamente un vetro conduttivo sul quale è depositato un catalizzatore, il più comune è il platino. La coppia redox più tipica, invece, è quella costituita dagli ioni ioduro e triioduro (I^-/I_3^-) [11].

Si è ritenuto utile fornire qui una breve panoramica dei principali costituenti di una DSSC; tuttavia essi verranno approfonditi a seguire in paragrafi dedicati.

2.1 Principio di funzionamento

Il funzionamento della DSSC è schematizzato in Figura 2.1

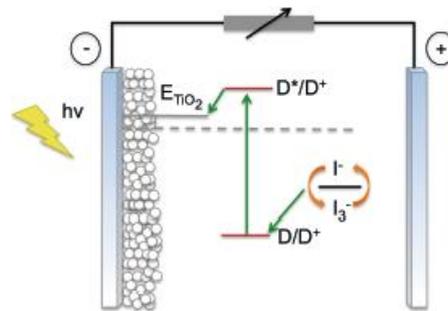


Figura 2.1 Schema di funzionamento di una DSSC [14].

Quando la DSSC è illuminata, le molecole di colorante sono in grado di assorbire fotoni che possiedono una lunghezza d'onda inferiore o uguale alla differenza di energia tra l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) e l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (LUMO). In seguito al fenomeno di assorbimento, gli elettroni dallo stato stazionario del colorante (S) sono promossi allo stato eccitato (S*), fenomeno noto come fotoeccitazione del colorante (Equazione 2.1):



L'elettrone che è stato promosso allo stato eccitato del colorante è iniettato nella banda di conduzione (CB) del semiconduttore, generalmente TiO₂, lasciando la molecola di colorante allo stato ossidato (Equazione 2.2):



Gli elettroni, dopo essere stati iniettati nella banda di conduzione (BC) CB della TiO₂, sono trasportati per diffusione a breve distanza (< 50 μm) attraverso lo strato di semiconduttore, raggiungono il vetro conduttivo (FTO) e quindi il circuito esterno[12]

La separazione di carica si realizza lungo l'interfaccia del semiconduttore, dove gli elettroni sono localizzati nella banda di conduzione della titania e le buche sono localizzate nelle molecole ossidate di colorante. Per avere un'elevata efficienza di iniezione, il tempo di iniezione degli elettroni deve essere più breve del tempo di rilassamento. È stato dimostrato che il processo di iniezione degli elettroni abbia una durata compresa tra i 100 fs e i 100 ps, quindi significativamente più breve del processo di rilassamento che avviene nell'ordine di grandezza temporale dei nanosecondi [14].

Dopo l'iniezione dell'elettrone, il mediatore redox (lo ione ioduro) dona il suo elettrone al colorante ossidato (S^+), secondo il processo conosciuto come rigenerazione della molecola di colorante (Equazione 2.3):



Infine, la specie ossidata dell'elettrolita, lo ione triioduro, viene ridotta al catodo ed è così ripristinata la specie ioduro (Equazione 2.4):



Le reazioni appena descritte si riferiscono al funzionamento ideale della DSSC; tuttavia uno dei principali fattori che limitano l'efficienza di conversione è costituito dalle reazioni di ricombinazione, le quali, in primo luogo, incidono negativamente sul fotovoltaaggio della cella.

Facendo riferimento alla Figura 2.2, oltre ai cammini di trasporto elettronico previsti per il funzionamento della DSSC (processi 2, 3, 4 e 7), bisogna prendere in considerazione le reazioni indesiderate 1, 5 e 6.

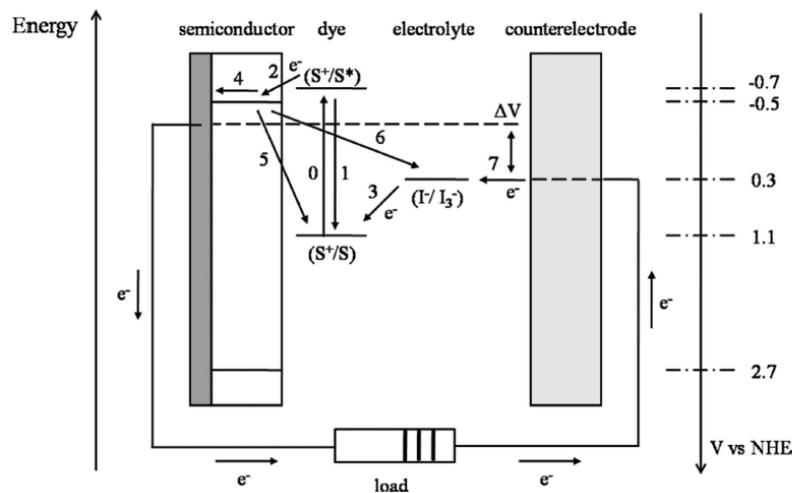


Figura 2.2 Principali processi di trasporto elettronico in una DSSC [25].

La reazione 1 è rappresentata dal rilassamento allo stato fondamentale della molecola eccitata di colorante attraverso un processo di decadimento radiativo o non radiativo (Equazione 2.5):



Ci sono due possibili cammini di ricombinazione che possono verificarsi. La prima modalità, descritta dal percorso 5, avviene tra gli elettroni fotogenerati e le molecole ossidate del colorante (Equazione 2.6):



Questo processo è in competizione con la rigenerazione del colorante ossidato da parte della specie redox Γ^- : affinché il funzionamento della DSSC sia il più possibile prossimo a quello ideale, la rigenerazione deve essere più rapida della ricombinazione degli elettroni iniettati con le molecole ossidate del colorante. Confrontando la cinetica delle due reazioni, si apprende che la rigenerazione del colorante avviene in un intervallo temporale dell'ordine dei microsecondi, quindi con una cinetica confrontabile a quella della reazione di ricombinazione dell'elettrone con le molecole di colorante ossidato che avviene nell'intervallo tra i micro- e i millisecondi [14]. D'altra parte, l'elevata concentrazione degli ioni Γ^- determina che il contributo di questo fenomeno alla dissipazione di energia possa essere considerato trascurabile [15].

Di conseguenza si ritiene che il processo di ricombinazione che controlla il fotovoltaaggio sia rappresentato dal percorso di ricombinazione 6, la reazione detta di *back electron transfer*, tra l'elettrone fotogenerato e lo ione I_3^- nell'elettrolita (Equazione 2.7):



Questo processo ha una costante di tempo dell'ordine di grandezza tra i millisecondi ed i secondi. La reazione, in linea di principio, può anche avvenire all'interfaccia con lo strato di SnO_2 sul vetro conduttivo, data la natura porosa dello strato di TiO_2 . Tuttavia si ritiene che tale reazione si verifichi quasi interamente all'interfaccia particella di TiO_2 /elettrolita data l'elevata area superficiale dello stato mesoporoso. In accordo con quanto si ipotizzava, metodi per sopprimere il *back electron transfer* hanno portato ad un incremento del voltaggio della cella [16].

Le cinetiche di trasporto elettronico interfacciale dei processi descritti, per un sistema elettrolitico Γ^-/I_3^- e per un colorante a base rutenio, sono illustrate in Figura 2.3:

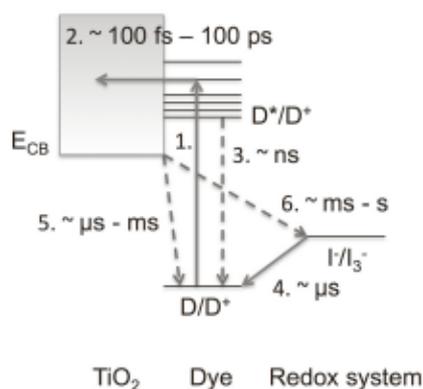


Figura 2.3 Cinetiche di trasporto elettronico [14].

Gli elettroni iniettati diffondono attraverso il reticolo mesoporoso di TiO_2 in un intervallo temporale compreso tra i millisecondi ed i secondi, finché vengono raccolti sul vetro conduttivo per essere trasportati nel circuito esterno [14].

Oltre ai processi descritti, altre reazioni di ricombinazione possono avere luogo; tuttavia, in generale esse si verificano ad una velocità inferiore a quella dei processi che devono essere

messi in atto per il funzionamento della cella, che risultano, quindi, cinematicamente favoriti. Ad esempio, la riduzione dello ione triioduro al controlettrodo avviene più velocemente rispetto alla sua ricombinazione con gli elettroni nella banda di conduzione della TiO_2 . Il trasporto di tipo diffusivo degli elettroni iniettati nella banda di conduzione della TiO_2 è un processo lento perché il campo elettrico macroscopico nelle DSSC è trascurabile per l'effetto di schermo operato dagli ioni presenti nell'elettrolita. Allo stesso tempo, però, la ricombinazione all'interfaccia TiO_2 /elettrolita è più lenta della diffusione degli elettroni attraverso lo strato di TiO_2 , processo indispensabile per il funzionamento della cella. Infine l'iniezione degli elettroni nella CB della TiO_2 da parte del colorante eccitato è un processo ultraveloce che ha luogo in un intervallo temporale dell'ordine dei picosecondi. Si deve anche tenere in considerazione che il trasporto di elettroni attraverso lo strato di TiO_2 dipende dalla percentuale di cristallinità, dalla composizione delle fasi e dall'interconnettività tra le particelle: più elevata è la cristallinità e maggiore è la connessione tra le particelle, più veloce sarà la diffusione di elettroni attraverso il fotoanodo, che risulta in una maggiore densità di corrente nella cella [12].

2.2 Componenti

2.2.1 Fotoanodo

Gli ossidi metallici semiconduttori che costituiscono il fotoanodo nelle DSSC sono essenzialmente semiconduttori ad ampio energy gap, come TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , tra i quali la titania è il più utilizzato per la sua stabilità, il basso costo, la facile reperibilità commerciale, l'atossicità, la biocompatibilità e la migliore efficienza di conversione finora raggiunta nella cella. Una chiave di svolta per le DSSC si ebbe proprio quando nel 1991 il Prof. Grätzel ebbe l'intuizione di utilizzare come materiale per il fotoanodo uno strato mesoporoso di TiO_2 , con area superficiale interna notevolmente incrementata dalla nanostrutturazione, in grado quindi di offrire una maggiore estensione superficiale all'adsorbimento del monostrato di colorante. L'efficienza di immagazzinamento di luce di un monostrato è inferiore all'1% dello spettro in condizioni standard di illuminazione (AM 1.5 G). Il tentativo di aumentare la quantità di luce assorbita attraverso multistrati di colorante si è rivelato inefficace; l'unica alternativa percorribile rimaneva quella di adottare una morfologia mesoporosa per il semiconduttore che incrementasse la superficie disponibile per l'adsorbimento del colorante [17].

Il fotoanodo svolge due ruoli principali: quello appena discusso di supporto per l'adsorbimento del colorante e la seconda di trasporto degli elettroni fotogenerati al circuito esterno, funzione per la quale deve garantire una mobilità elevata dei portatori di carica. Il valore dell'*energy gap* è un altro parametro determinante, che influenza fortemente tutte le principali proprietà elettroniche del materiale, insieme alla posizione dei livelli energetici alle interfacce ossido/colorante/elettrolita. L' E_c del semiconduttore deve trovarsi ad un livello energetico più basso rispetto allo stato eccitato del colorante; contemporaneamente si vuole che l' E_c del semiconduttore sia la più alta possibile per raggiungere un alto voltaggio della cella: è necessario trovare un compromesso tra queste due condizioni in modo da garantire un'efficace iniezione elettronica, mantenendo al contempo un elevato voltaggio. Inoltre gli orbitali HOMO dei coloranti devono trovarsi al di sopra del bordo superiore della banda di valenza (E_v) del semiconduttore affinché la rigenerazione della molecola di colorante sia efficace.

Il principio di funzionamento di una DSSC coinvolge processi di trasporto elettronico interfacciale e richiede una forza motrice perché questi si verifichino. La forza trainante il

flusso di carica in un dispositivo costituito da un semiconduttore e un elettrolita è la differenza tra il quasi livello di Fermi della TiO_2 e il potenziale di ossidoriduzione del mediatore redox. In condizioni di buio il quasi livello di Fermi della TiO_2 eguaglia il potenziale redox del mediatore e non si verifica un flusso netto di corrente. Sotto illuminazione il quasi livello di Fermi della TiO_2 è spostato in alto dall'aumento della concentrazione di elettroni nella banda di conduzione e si ottiene così la *driving force* richiesta per compiere il lavoro elettrico [14].

2.2.1.1 TiO_2

La titania è un ossido stabile e non tossico che si trova in natura in diverse forme: anatasio, rutilo e brookite. Il rutilo è la fase più stabile termodinamicamente; tuttavia la forma anatasio è la più utilizzata nelle DSSC perché presenta il più elevato *energy gap* (3.2 eV rispetto a 3.0 eV del rutilo) e un più alto E_c , che portano ad avere un più alto livello di Fermi e maggiore voltaggio nella cella per la stessa concentrazione di elettroni nella banda di conduzione.

Dal 1991 ad oggi numerosi trattamenti sono stati pensati per conseguire miglioramenti sull'elettrodo in TiO_2 in termini di assorbimento e diffusione della luce, trasporto di carica, soppressione delle ricombinazione, miglioramenti dei rapporti energetici interfacciali.

I trattamenti di modifica dell'architettura dell'elettrodo in TiO_2 mesoporosa più comuni sono i seguenti:

- a) Strato barriera (*blocking layer*) in titania con spessore di ~ 50 nm che ricopre il supporto di FTO per evitare il contatto tra il mediatore redox nell'elettrolita e lo strato di FTO; può essere preparato per deposizione chimica di precursori, *spray pyrolysis* o *sputtering*.
- b) Strato di TiO_2 mesoporosa di spessore di ~ 10 μm (*light absorption layer*) ad elevata area superficiale costituito da particelle di ~ 20 nm; intensifica l'adsorbimento del colorante e mantiene allo stesso tempo un buon trasporto di carica al substrato.
- c) Strato di diffusione della luce (*light scattering layer*) realizzato sulla superficie della TiO_2 mesoporosa al fine di massimizzare l'assorbimento della luce. Esso consiste in uno strato poroso di ~ 3 μm di spessore, contenente particelle di TiO_2 di ~ 400 nm. Anche le porosità di simile dimensione nello strato mesoporoso possono contribuire all'effetto di diffusione della luce.
- d) Strato superficiale di TiO_2 ultrasottile (*ultrathin overcoating*) di ~ 1 nm di spessore, realizzato sulla titania mesoporosa, per deposizione da precursori a base di TiCl_4 , seguito da trattamento termico. Lo strato ottenuto è molto più puro dello strato mesoporoso di titania che, invece, può presentare impurezze o residui di carbonio sulla superficie. Lo strato superficiale incrementa l'adsorbimento di colorante per un effetto di aumento della rugosità, a dispetto di un decremento dell'area BET (m^2/g). Il trattamento abbassa l'energia dei livelli accettori della titania, rendendo il fenomeno di iniezione più efficiente e aumenta il tempo di vita dell'elettrone, portando ad un aumento del cammino di diffusione [17].

Data la particolare rilevanza che detengono, si è ritenuto opportuno approfondire separatamente il primo e l'ultimo dei trattamenti elencati.

Il trattamento denominato *ultrathin overcoating* con tetracloruro di titanio (TiCl_4), praticato sullo strato mesoporoso di TiO_2 non ancora sensibilizzato, consiste nell'immersione degli elettrodi in una soluzione acquosa di TiCl_4 e di una sinterizzazione in aria durante la quale avviene la conversione del TiCl_4 in cristalli di TiO_2 , che si depongono sul film

nanocristallino sottostante. Lo strato superiore di TiO_2 che si forma ha effetto sulla capacità di raccolta della luce, sulla posizione della E_c , sull'iniezione, sul trasporto e sulla ricombinazione delle cariche. Ciò che regola questi fenomeni sono le condizioni in cui viene condotto il trattamento, prima fra tutte la concentrazione di TiCl_4 . A titolo di esempio si riporta uno studio sull'ottimizzazione della concentrazione di TiCl_4 in soluzione condotto da Lee et al. [18]. Gli autori effettuarono il trattamento per 30 min a 70°C , variando le concentrazioni di TiCl_4 tra 5 e 500 mM. Da questo studio è emerso che per basse concentrazioni di TiCl_4 (0.5 mM) si ottiene un trasporto più veloce delle cariche, probabilmente per la riduzione del numero di trappole sulla superficie della TiO_2 , con un aumento del coefficiente di diffusione di 5 volte rispetto al fotoanodo non trattato. Per una concentrazione media di TiCl_4 , compresa tra 15 e 100 mM, si apprezza un incremento dell'area superficiale specifica del fotoanodo, quindi dell'adsorbimento del colorante e della capacità di raccolta delle cariche; tutti questi fattori si riflettono in una maggiore efficienza di conversione della luce solare. Quando la concentrazione di TiCl_4 raggiunge i 500 mM, però, si osservano la riduzione del coefficiente di diffusione e l'aumento dei fenomeni di ricombinazione, spiegabili, rispettivamente, con il restringimento dei pori e la formazione di siti difettivi sullo strato superiore di TiO_2 . Entrambi i fattori che, complessivamente, concorrono all'abbassamento delle performance fotovoltaiche, permettendo di constatare che occorre individuare le concentrazioni ottimali di TiCl_4 , perché un trattamento non condotto adeguatamente può avere un effetto deleterio sulle proprietà morfologiche dello strato formatosi e quindi sul funzionamento della cella.

Il *blocking layer* è uno strato compatto di TiO_2 che si realizza tra il substrato di vetro conduttivo (TCO) e lo strato mesoporoso di TiO_2 allo scopo di ostacolare le reazioni di ricombinazione elettronica che si verificano a tale interfaccia. Esso può essere realizzato con varie tecniche; un modo semplice ed economico per realizzarlo, mediante l'idrolisi di una soluzione acquosa di TiCl_4 , è stato proposto da Park e ai suoi collaboratori [19]. In questo lavoro, il substrato di FTO è stato immerso in una soluzione di TiCl_4 in acqua con concentrazione pari a 40 mM alla temperatura di 70°C . Lo strato compatto che si forma ha il ruolo di impedire il contatto tra vetro conduttivo ed elettrolita, proibendo agli elettroni presenti nel FTO di ricombinarsi con le specie redox. La riduzione delle reazioni di ricombinazione sposta verso potenziali negativi il livello di Fermi, con il conseguente aumento della V_{oc} e della J_{sc} rispetto ad una cella non trattata. Il *blocking layer* ha anche l'effetto di aumentare l'adesione tra FTO e lo strato nanostrutturato di titania, portando ad un aumento della J_{sc} e del FF. Tuttavia, se lo strato compatto assume uno spessore troppo elevato, si osserva una riduzione dell'efficienza. Una motivazione per tale fenomeno è ragionevolmente la presenza di un maggior numero di stati trappola sugli strati compatti più spessi che tendono a bloccare il cammino degli elettroni fotoeccitati dallo strato attivo di TiO_2 al FTO. Inoltre, gli strati più spessi hanno minore trasmittanza ottica e questo fattore riduce sia la J_{sc} che la V_{oc} . Lo spessore ideale in questo lavoro è stato individuato in ~ 25 nm, per il quale si è raggiunto un incremento dell'efficienza pari al $\sim 24\%$.

2.2.1.2 ZnO

L'ossido di zinco è stato uno dei primi semiconduttori utilizzati nelle DSSC in quanto presenta proprietà elettroniche (ampiezza dell' E_g e posizione dell' E_c) simili a quelle della titania anatasio. L'interesse nei confronti dello ZnO come materiale per il fotoanodo deriva principalmente dall'elevata mobilità elettronica, maggiore di quella della titania, che agevola il trasporto degli elettroni attraverso lo strato attivo. Inoltre offre la possibilità di sintetizzarlo in strutture altamente cristalline (wurtzite) con morfologie differenti (nanoparticelle, nanotubi, *nanorods*, *tetrapods*, *nanoflowers*, *nanosheets*, strutture

ramificate, ...) realizzabili attraverso un'ampia varietà di tecniche. Come per la TiO_2 , gli elettrodi di ZnO mesoporosi possono essere preparati a partire da paste applicate con tecniche come il *doctor blading* o lo *screen printing* (che verranno approfondite in dettaglio nel Capitolo 5), su un substrato di vetro conduttivo e infine sinterizzate.

Tuttavia, le problematiche legate all'utilizzo dello ZnO come semiconduttore per il fotoanodo riguardano principalmente la sua scarsa stabilità chimica sia in condizioni acide che basiche. Il fenomeno più frequente consiste nella dissoluzione operata dai gruppi acidi carbossilici che il colorante utilizza per legarsi al semiconduttore. Con i comuni coloranti a base rutenio, gli ioni Zn^{2+} che si generano dalla dissoluzione del fotoanodo formano complessi con il colorante, i quali precipitano nei pori del film. Questo processo rende inattive le molecole di colorante, con il risultato di ridurre l'efficienza di iniezione delle cariche. Un controllo accurato in fase di adsorbimento del colorante, infatti, è indispensabile nel caso di utilizzo di anodi di ZnO . Queste tematiche saranno approfondite in un capitolo dedicato e si discuterà delle soluzioni adottabili per arginare il problema della scarsa stabilità chimica dei fotoanodi in ZnO [17].

2.2.2 Colorante

All'inizio del capitolo si è accennato che il fotoanodo delle DSSC è costituito da semiconduttori ad alto band gap (~ 3.2 eV per la TiO_2 e ~ 3.3 eV per lo ZnO), quindi di per sé non assorbe la luce visibile. La soluzione adottata nelle DSSC per ovviare a questa evidenza è quella di sensibilizzare la loro superficie con un colorante che catturi una porzione il più possibile ampia dello spettro solare. Per questo motivo il colorante costituisce uno degli elementi cruciali della DSSC, in quanto governa i meccanismi di cattura e immagazzinamento della luce, nonché di generazione e separazione delle cariche (elettrone-lacuna).

L'efficienza di immagazzinamento della luce (η_{LHE}) dipende dallo spettro di assorbimento del colorante, dalla quantità di colorante adsorbito sulla superficie del semiconduttore, dal coefficiente di estinzione del colorante e dallo spessore dello strato di assorbimento. La formula che esprime l' η_{LHE} è derivata dall'assorbanza (A) di uno strato di titania, secondo l'Equazione 2.8 [14]:

$$\eta_{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (2.8)$$

Le principali caratteristiche che le molecole di colorante devono possedere sono le seguenti [11]:

- un intenso spettro di assorbimento in tutta la regione del visibile e del vicino infrarosso dello spettro solare;
- gruppi come i carbossilati ($-\text{COOH}$), sulfonati ($-\text{SO}_3\text{H}$) e fosfati ($-\text{H}_2\text{PO}_3$) per assicurare che la molecola di colorante si chemisorba sulla superficie dell'ossido semiconduttore;
- il livello energetico dello stato eccitato (LUMO) più negativo del E_c del semiconduttore di tipo n, per garantire un efficace passaggio dell'elettrone dal colorante al semiconduttore;
- lo stato ossidato del colorante più positivo di quello del potenziale redox dell'elettrolita, per un'efficiente rigenerazione del colorante;
- non essere soggetti alla formazione aggregati sulla superficie del semiconduttore;
- stabilità chimica, termica e alla luce.

Nelle DSSC sono stati utilizzati coloranti di varie tipologie; le categorie principali in cui essi rientrano sono i coloranti metallorganici e i coloranti organici.

2.2.2.1 Coloranti metallorganici

I complessi metallici e, in particolare, i complessi del rutenio (Ru(II)) sono stati ampiamente studiati e utilizzati nelle DSSC dato il loro ampio spettro di assorbimento e le loro favorevoli caratteristiche fotovoltaiche. Generalmente, i coloranti metallorganici sono costituiti da uno ione metallico centrale con leganti ancillari aventi almeno un gruppo ancorante disponibile a legarsi alla superficie del semiconduttore. L'assorbimento della luce nella regione del visibile dello spettro solare è dovuto ad un processo di trasferimento delle cariche tra metallo e ligando (MLCT). I ligandi ancillari sono generalmente bipyridine o terpiridine e possono essere modificate con sostituenti (alchilici, airilici, eterocicli, ...) al fine di cambiarne le proprietà fotofisiche ed elettrochimiche per migliorare le caratteristiche fotovoltaiche. I gruppi ancoranti hanno lo scopo di legare il colorante al semiconduttore e quindi facilitare l'iniezione dell'elettrone eccitato nella banda di conduzione del semiconduttore.

I complessi del rutenio sono, tra i coloranti metallorganici, quelli che hanno permesso il raggiungimento delle migliori performance fotovoltaiche grazie a delle peculiarità che li rendono particolarmente adatti a questa applicazione. In particolare, presentano un ampio spettro di assorbimento, livelli energetici dello stato stazionario e dello stato eccitato opportuni, tempo di vita dello stato eccitato relativamente lungo e buona stabilità elettrochimica. Molti complessi del rutenio hanno permesso di raggiungere efficienze superiori al 10%. Una lacuna dei coloranti a base rutenio è il loro limitato assorbimento della regione del vicino infrarosso dello spettro solare [17].

In Figura 2.4 sono illustrate, come esempio, le strutture chimiche di tre tra i più comuni coloranti a base di complessi del rutenio:

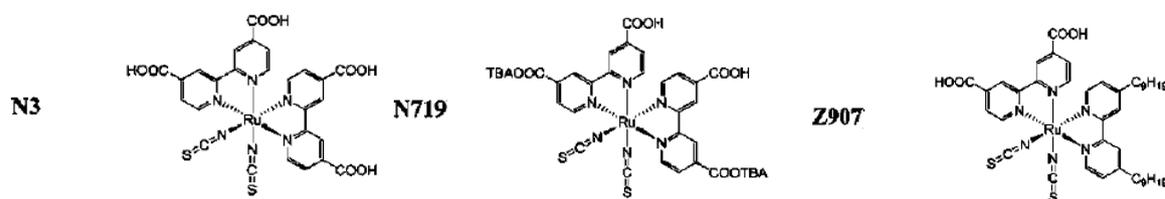


Figura 2.4 Coloranti metallorganici: da sinistra a destra N3, N719, Z907 [25].

2.2.2.2 Coloranti organici

I coloranti organici rappresentano una valida alternativa ai coloranti a base di complessi del rutenio. Innanzitutto le strutture molecolari dei coloranti organici possono essere facilmente progettate e sintetizzate: è facile disegnare nuove strutture che estendano lo spettro di assorbimento o regolino i livelli energetici di HOMO e LUMO, in modo che combacino con i livelli energetici del semiconduttore e dell'elettrolita che completano il sistema. In secondo luogo, essi permettono di superare problematiche economiche, ambientali e di reperibilità, legate, invece, all'utilizzo di metalli nobili e rari, come i metalli di transizione contenuti nei coloranti metallorganici, aprendo la prospettiva verso una produzione su larga scala. Ed infine le molecole organiche presentano coefficienti di estinzione molare superiori a quelli dei coloranti a base rutenio, aumentando la capacità di raccolta della luce.

La struttura caratteristica dei coloranti organici vede la sequenza gruppo donatore-ponte π -gruppo accettore (D- π -A). Per DSSC di tipo n quando il colorante assorbe la luce, si verifica uno stato di eccitazione che porta al trasferimento di elettroni dall'unità più ricca di elettroni (D) a quella più povera (A) attraverso il ponte π . Successivamente, attraverso la parte accettore, costituita dal gruppo ancorante legato chimicamente al semiconduttore, l'elettrone viene iniettato nella banda di conduzione di quest'ultimo [17].

Mentre il gruppo elettron-accettore è prevalentemente formato da derivati dell'acido carbossilico, il gruppo elettron-donatore può essere costituito da un'ampia varietà di gruppi funzionali, in base ai quali si denominano le varie categorie di coloranti. Data la vastità delle famiglie di coloranti organici, se ne riportano solo alcune a titolo di esempio (Figura 2.5):

- Indolinici
- Trifenilamminici
- Squaraine
- Carbazoli

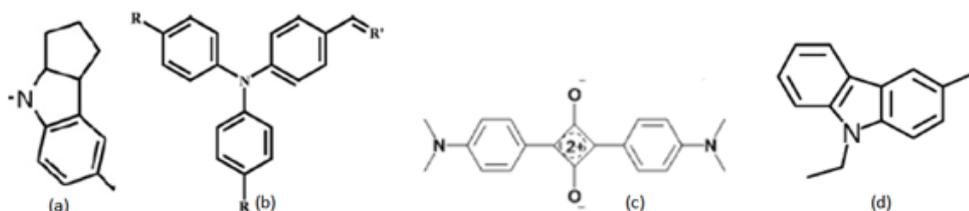


Figura 2.5 Gruppi donatori: (a) Indolina, (b) Trifenilammina, (c) Squaraina, (d) Carbazolo [20] [22].

Una delle maggiori cause della bassa efficienza di conversione di molti coloranti organici nelle DSSC è la formazione di aggregati sulla superficie del semiconduttore che può portare all'autospegnimento dello stato eccitato tra molecole adiacenti; inoltre molecole situate nel sistema che non sono adsorbite non contribuiscono al trasporto degli elettroni al semiconduttore, ma anzi agiscono da filtro. Perciò, per ottenere le performance ottimali, deve essere impedita l'aggregazione attraverso opportune modificazioni strutturali o con l'inserimento di additivi specifici, detti co-adsorbenti, descritti in dettaglio nel Paragrafo 3.5.3. A questo proposito risultano interessanti i coloranti che presentano l'unità donatore trifenilammina (TPA), data la loro non planarità, dovuta a caratteristiche steriche, che ostacola l'aggregazione delle molecole di colorante sulla superficie del colorante [20].

È stata già posta l'attenzione sulla necessità che lo spettro di assorbimento delle molecole di colorante sia più ampio possibile e preferibilmente spostato verso le lunghezze d'onda del visibile e del vicino infrarosso, che costituiscono la frazione più abbondante dello spettro solare [21]. Tra i coloranti che presentano un intenso assorbimento nella regione del visibile vi sono le squaraine (Figura 2.5 (c)). Esse presentano una struttura zwitterionica stabilizzata per risonanza e tipicamente contengono una parte centrale costituita da un anello a 4 membri povera di elettroni e due gruppi donatori, secondo la sequenza donatore-accettore-donatore (D-A-D). La presenza di estensioni π della parte donatore aumentano ulteriormente il coefficiente di estinzione molare delle squaraine nella regione del visibile [22].

2.2.3 Elettrolita

Nelle DSSC l'elettrolita, oltre ad essere un mezzo conduttivo, ha anche la funzione di rigenerare il colorante. In generale le caratteristiche che deve possedere l'elettrolita sono le seguenti [11]:

- il potenziale redox dell'elettrolita negativo se confrontato con il potenziale di ossidazione (HOMO) del colorante;
- deve rigenerare in maniera efficiente il colorante;
- deve avere alta conducibilità elettrica (circa 10^{-3} S cm⁻¹);
- deve infiltrare i pori del fotoanodo e stabilire il contatto tra entrambi gli elettrodi;
- non deve causare il desorbimento del colorante dal fotoanodo;
- non deve reagire con il mezzo sigillante o degradarlo, causando scarsa stabilità della cella;
- il suo assorbimento nella regione del visibile deve essere minimo per non entrare in competizione con il colorante;
- non deve andare incontro a modifiche chimiche portando alla perdita delle sue funzionalità;
- deve essere stabile fino a circa 80 °C.

2.2.4 Controelettrodo

Il ruolo del contro elettrodo è quello di chiudere il circuito elettrico della cella e di ridurre lo ione tri-ioduro ad ioduro all'interfaccia tra FTO ed l'elettrolita. Per adempiere a questo compito la superficie del contro elettrodo è attivata usando un catalizzatore opportuno. Poiché la resistenza di trasferimento di carica dalla superficie del FTO all'elettrolita è elevata, l'utilizzo del catalizzatore aiuta a ridurla e a favorire l'evoluzione della reazione verso destra. Quindi la caratteristica più importante del catalizzatore è quella di avere una bassa resistenza al trasporto delle cariche, e in più deve garantire stabilità chimica nei confronti dell'elettrolita. Sulla base di queste richieste, il catalizzatore maggiormente utilizzato è il platino, nonostante altri materiali siano stati utilizzati nelle DSSC, come grafite o polimeri conduttivi. Il platino è il materiale che lavora meglio di tutti, il suo problema è ovviamente il costo eccessivo [11].

2.2.5 Sigillante

L'elemento che richiede protezione più di tutti è l'elettrolita, in particolar modo nei confronti dell'ambiente esterno, delle perdite e della permeazione dell'umidità nella cella. Prendendo in considerazione questi aspetti, per assicurare maggiore longevità alla cella, è necessario un sigillante efficace. Molto spesso i sigillanti nelle DSSC svolgono anche la funzione di spaziatori tra fotoanodo e contro elettrodo. Il materiale maggiormente utilizzato come sigillante in letteratura è il Surlyn[®], una resina ionomerica termoplastica, prodotta da DuPont. Si tratta di un copolimero polietilene-acido metacrilico, dove la percentuale di acido metacrilico è < 15 mol% e i gruppi acidi sono parzialmente neutralizzati da ioni Zn²⁺ e Na⁺. Di solito i sigillanti polimerici sono introdotti nelle DSSC in forma di film tra i due elettrodi e il consolidamento della giunzione avviene tramite l'applicazione di pressione e calore contemporaneamente. Un'altra strada percorsa è stata quella di utilizzare fritte di vetro ma il processo coinvolge temperature troppo elevate (> 400 °C) che possono degradare il colorante (in questo caso, infatti, l'adsorbimento del colorante è praticato in una fase successiva alla sigillatura) [11].

2.3 Caratterizzazioni fotovoltaiche

Le performance delle DSSC sono determinate in base all'efficienza di conversione energetica complessiva, alla sua stabilità e ai costi coinvolti nella sua fabbricazione.

L'efficienza della DSSC è definita come la misura della potenza generata rispetto all'unità di potenza della luce incidente. La determinazione dell'efficienza di una DSSC passa attraverso la misura della corrente e del potenziale, svolte in funzione di una resistenza esterna variabile e di una particolare intensità di luce incidente. Dal momento che l'irradianza solare dipende dalla posizione del Sole, dalla posizione della Terra e dalle condizioni del cielo, si definiscono delle condizioni di illuminazione standard per testare la cella solare. La grandezza utilizzata per definire le condizioni di illuminazione è la lunghezza del cammino dei raggi solari, chiamata *air mass* (AM) ed è approssimata come in Equazione 2.9:

$$AM = \frac{1}{\cos \varphi} \quad (2.9)$$

dove φ è l'angolo di elevazione del Sole. In condizioni di cielo sereno, la massima radiazione colpisce la superficie della Terra quando il Sole è completamente verticale e compie il cammino più breve attraverso l'atmosfera.

Lo spettro solare standard usato per misure di efficienza delle celle solari, però, è quello relativo alle latitudini più densamente popolate, corrispondente ad AM 1.5 G (globale), ottenuto per $\varphi=42^\circ$. Questo spettro è normalizzato in modo tale che l'irradianza integrata (la quantità di energia radiante ricevuta dal Sole per unità di area e unità di tempo) sia $100 \frac{mW}{cm^2}$. Un simulatore solare (di classe A) presente nei laboratori è in grado di raggiungere queste condizioni standard di illuminazione.

I principali parametri fotovoltaici sono ricavati dal grafico corrente-tensione in Figura 2.6.

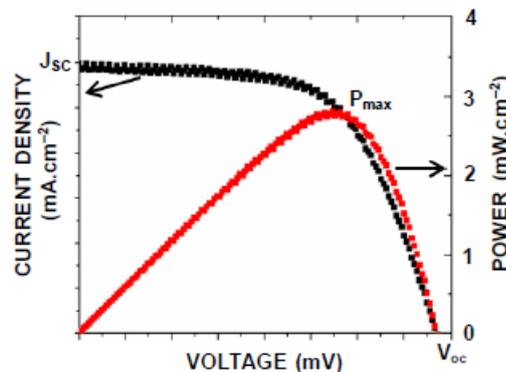


Figura 2.6 Tipica curva corrente-tensione di una DSSC [11].

Dal grafico precedente vengono individuati:

- P_{max} : punto di massima potenza;
- J_{max} : densità di corrente corrispondente al punto di massima potenza;
- V_{max} : tensione corrispondente al punto di massima potenza;
- J_{sc} : densità di corrente di cortocircuito; il massimo valore di densità di corrente ottenuto in condizioni di corto circuito (cioè per tensione nulla, $V = 0$);

- V_{oc} : tensione di circuito aperto; il massimo valore di tensione ottenuto quando non fluisce corrente e corrisponde alla differenza di energia tra il livello di Fermi del semiconduttore e livello energetico della coppia redox;
- FF : *fill factor*, definito come il rapporto tra la potenza massima (P_{max}) e il prodotto tra la V_{oc} e la J_{sc} (Equazione 2.10):

$$FF = \frac{P_{MAX}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.10)$$

- η : efficienza; definita come il rapporto tra la potenza massima generata e la potenza in ingresso di $100 \frac{mW}{cm^2}$ che, sfruttando la definizione di FF , può essere espressa come in Equazione 2.11:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.11)$$

Tuttavia, l'efficienza (η) di una DSSC così definita non tiene conto della quantità di luce assorbita dal colorante, ma misura solo la conversione complessiva di luce incidente in elettricità. L'efficienza di conversione dei fotoni incidenti in corrente (IPCE) è un parametro importante che misura la percentuale di luce assorbita che viene convertita in corrente ed è funzione della lunghezza d'onda di eccitazione. Essa è definita come il numero di elettroni che fluiscono attraverso un circuito esterno in condizioni di cortocircuito, per fotone incidente, secondo l'espressione in Equazione 2.12:

$$IPCE = 1240 \frac{J_{sc}(\lambda)[A \cdot cm^{-2}]}{\lambda(nm) \cdot P_{in}(\lambda)[W \cdot cm^{-2}]} \quad (2.12)$$

L'efficienza di conversione dei fotoni dipende sostanzialmente da tre contributi:

- η_{LHE} : efficienza di cattura della luce,
- η_{inj} : efficienza di iniezione degli elettroni,
- η_{coll} : efficienza di raccolta delle cariche,

attraverso la relazione espressa dall'Equazione 2.13:

$$IPCE = \eta_{LHE} \eta_{inj} \eta_{coll} \quad (2.13)$$

L'efficienza di cattura della luce η_{LHE} fa riferimento principalmente alla capacità del colorante di assorbire i fotoni. Pertanto, per incrementare questo parametro, in primo luogo si interviene sulla scelta di coloranti con elevato coefficiente di estinzione molare e uno spettro il più possibile pancromatico [23]. In secondo luogo, un'altra strategia è quella di massimizzare la quantità di colorante che può adsorbirsi, attraverso modifiche superficiali del semiconduttore [24]. Infine, un incremento della η_{LHE} si può ottenere attraverso l'introduzione nel film di particelle di diametro maggiore (200 - 400 nm) rispetto alla taglia media delle particelle (15 - 30 nm) che agiscono da centri di diffusione della luce incidente, realizzando un *light scattering layer*, di cui si è già parlato nel Paragrafo 2.2.1. I fotoni diffusi restano confinati nel film, attraverso riflessioni multiple, aumentando così il loro

cammino ottico. L'effetto che si ottiene è un incremento dell'assorbimento della luce solare, soprattutto nelle lunghezze d'onda del rosso e del vicino infrarosso [25].

L'efficienza di iniezione degli elettroni η_{inj} dipende dall'accoppiamento elettronico tra il colorante e il semiconduttore, dai livelli energetici relativi e dal tempo di vita dello stato eccitato del colorante e, infine, dalla densità di stati accettori di elettroni (DOS) nel semiconduttore. L'accoppiamento elettronico tra colorante e semiconduttore dipende da un'appropriata selezione dei gruppi di ancoraggio del colorante per il semiconduttore. I coloranti devono essere individuati o sintetizzati in modo tale che i loro LUMO e HOMO siano situati in posizioni appropriate rispetto, rispettivamente, al livello energetico della banda di conduzione e della banda di valenza del semiconduttore, al fine di mantenere una sufficiente forza motrice per il trasporto dei portatori di carica. Il tempo di vita dello stato eccitato del colorante è una proprietà molto importante del fotosensibilizzatore: da un colorante con un tempo di vita dello stato eccitato maggiore ci si aspetta un trasporto di carica più efficace.

La densità di stati accettori di elettroni (DOS) di un semiconduttore indica i livelli energetici per intervallo di energia che sono disponibili per essere occupati dagli elettroni. Un elevato DOS ad uno specifico livello energetico implica che ci siano molteplici stati disponibili per l'occupazione, fattore da cui dipende l'efficacia di iniezione degli elettroni dal colorante al semiconduttore. D'altra parte, bisogna tenere in considerazione la presenza di trappole, cioè di livelli energetici al di sotto della banda di conduzione che agiscono da centri di ricombinazione degli elettroni iniettati con gli ioni I_3^- [24].

L'efficienza di raccolta delle cariche (η_{coll}) è una misura della percentuale di elettroni fotoiniettati che raggiungono il collettore sul retro dell'anodo senza ricombinarsi con il colorante ossidato oppure con le specie ossidate dell'elettrolita. È possibile che alcuni portatori che raggiungono il collettore non siano estratti dal circuito esterno; questo fenomeno fa riferimento all'efficienza di estrazione delle cariche, che pertanto si differenzia dalla η_{coll} .

L'efficienza di raccolta delle cariche (η_{coll}) è determinata da due processi competitivi: il tempo di trasporto elettronico (τ_t), ovvero il tempo impiegato dagli elettroni per diffondere nel network di titania, e il tempo di ricombinazione degli elettroni (τ_r).

La costante di tempo del trasporto elettronico τ_t^{-1} è legata alla costante di tempo di raccolta delle cariche τ_c^{-1} e alla costante di tempo di ricombinazione τ_r^{-1} attraverso la relazione in Equazione 2.14:

$$\tau_t^{-1} = \tau_c^{-1} + \tau_r^{-1} \quad (2.14)$$

L'efficienza di raccolta delle cariche è determinata dal rapporto tra le costanti di tempo per il trasporto e la ricombinazione, come espresso dalla relazione in Equazione 2.15:

$$\eta_{coll} = \frac{\tau_c^{-1}}{\tau_t^{-1}} = 1 - \frac{\tau_t}{\tau_r} \quad (2.15)$$

Una misura correlata alla η_{coll} è la lunghezza di diffusione degli elettroni L_n definita dall'Equazione 2.16:

$$L_n = (D \tau_r)^{1/2} \quad (2.16)$$

dove D e τ_r sono rispettivamente il coefficiente di diffusione degli elettroni e la costante di tempo di ricombinazione, che può anche essere intesa come il tempo di vita dell'elettrone. La lunghezza di diffusione degli elettroni descrive una distanza media statistica che gli elettroni percorrono all'interno del reticolo conduttivo prima di ricombinarsi con le specie redox ossidate presenti nell'elettrolita. Elevati valori di η_{coll} necessitano che la L_n sia maggiore dello spessore del film di ossido metallico semiconduttore [15].

Bisogna, però, tenere in considerazione che le costanti di velocità dipendono dal sistema considerato: differenze nelle costanti di tempo sono riscontrate tra coloranti a base rutenio e coloranti organici, così come per altri mediatori redox o conduttori di lacune [14].

A questo proposito, per comprendere l'effetto dello spessore dello strato mesoporoso sull'efficienza della cella, si riporta lo studio Zhou et al., i quali indagarono l'effetto dello spessore del film di TiO_2 mesoporosa sulla densità di potenza generata dalla DSSC, come illustrato nel grafico in Figura 2.7, dove tale parametro è diagrammato in funzione della tensione applicata ($P(V)$). Di norma, per una DSSC che contiene nell'elettrolita la coppia redox Γ/I_3^- , lo spessore del film del fotoelettrodo è molto inferiore alla lunghezza di diffusione L_n .

Il valore dello spessore del film è stato fatto variare tra da 2 e 50 μm . Si può osservare che la $P(V)$ diventa significativamente più grande quando lo spessore viene incrementato da 2 a 10 μm e in seguito decresce gradualmente quando lo spessore del film aumenta da 10 a 50 μm . L'aumento iniziale di densità di potenza al crescere dello spessore indica che per uno strato di spessore inferiore ai 10 μm il fattore limitante delle performance è l'assorbimento della luce. Tuttavia, la riduzione della densità di potenza generata con un ulteriore incremento dello spessore del film di ossido metallico semiconduttore conferma la condizione che impone che lo spessore del film sia inferiore alla lunghezza di diffusione degli elettroni L_n almeno di un fattore 10 [15].

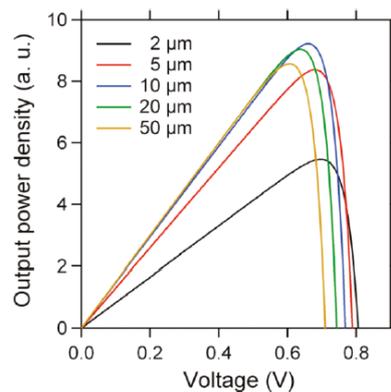


Figura 2.7 Dipendenza della densità di potenza generata rispetto allo spessore del film di TiO_2 in funzione della tensione applicata [16].

3. DSSC acquose

Finora le DSSC più performanti sono state ottenute con elettroliti basati su solventi organici, per i quali sono state dimostrate efficienze fino al 14.3% [26]. Tuttavia, i solventi organici presentano numerosi svantaggi, primi fra tutti l'elevata tensione di vapore e il severo impatto sull'ambiente. Inoltre, molti solventi organici sono tossici e/o esplosivi, fattore che limita notevolmente le loro applicazioni a causa di problematiche legate alla sicurezza. Nonostante diverse alternative ai solventi organici siano state proposte, una questione rimane ancora irrisolta: la contaminazione da parte di acqua e umidità nei sistemi elettrolitici aprotici, che spesso penalizza le performance della cella e la sua stabilità a lungo termine. Infatti, tracce di acqua sono sempre presenti nella soluzione elettrolitica e nei pori dello strato di semiconduttore che costituisce l'elettrodo, probabilmente perché presenti nell'ambiente in cui si effettuano le fasi di assemblaggio delle celle. Tutti questi elementi hanno portato a considerare l'acqua un veleno per le DSSC.

Prima di trarre conclusioni affrettate, tuttavia, è interessante comprendere il ruolo che l'acqua svolge all'interno della cella e come essa influenza i parametri fotovoltaici del dispositivo, studiando le interazioni tra le molecole d'acqua e i componenti della DSSC. Negli ultimi anni, infatti, la comunità scientifica ha dimostrato interesse nei confronti della possibilità di adottare per le celle elettroliti a base acqua. Questi, oltre ad essere meno costosi, non infiammabili e più ecologici, hanno il pregio di non soffrire delle problematiche connesse alla contaminazione da parte dell'acqua e di essere adatti a dissolvere facilmente molti mediatori redox. Per raggiungere questo ambizioso obiettivo, è stato necessario mettere a punto diversi accorgimenti: modifiche dei fotoanodi, l'introduzione di nuovi additivi e tensioattivi, la selezione di coppie redox ideate specificamente, la preparazione di catodi adatti e la stabilizzazione degli elettroliti. Questi sforzi alla fine hanno permesso di mettere in opera DSSC 100% acquose [27].

3.1 Effetti sui parametri fotovoltaici della contaminazione da parte dell'acqua

Come accennato all'inizio del capitolo, l'acqua è presente durante tutti i passaggi del processo di fabbricazione delle celle: può essere adsorbita sul semiconduttore (fotoanodo), essere presente nei solventi e nelle soluzioni di sensibilizzazione o nell'elettrolita liquido, ed anche permeare il polimero utilizzato per sigillare le celle.

Nel 1994, Fitzmaurice e i suoi collaboratori condussero uno studio al fine di comprendere il legame tra il valore del potenziale corrispondente al bordo inferiore della banda di conduzione (E_c) della TiO_2 e la composizione della soluzione elettrolitica [28]. Gli autori riscontrarono una relazione tra la posizione dell' E_c e la capacità di generazione di protoni del solvente della soluzione dell'elettrolita. Essi individuarono, infatti, che la E_c in presenza di soluzioni elettrolitiche acquose è determinata dall'equilibrio di adsorbimento e desorbimento dei protoni stabilito all'interfaccia tra l'ossido metallico semiconduttore e l'elettrolita liquido, mentre un'assenza di tale equilibrio caratterizza le soluzioni elettrolitiche aprotiche, fattore considerato la causa dell'elevata sensibilità in queste ultime alla presenza di impurezze protiche o tracce di acqua. Nello specifico, Fitzmaurice ha osservato che il livello della banda di conduzione (E_c) del film di TiO_2 nanoporosa si sposta verso potenziali positivi quando dell'acqua è aggiunta alla soluzione aprotica, portando ad una diminuzione della differenza tra l' E_{redox} e l' E_c e quindi del fotovoltaggio.

Nel 1998 Lindquist e i suoi collaboratori mostrarono che la J_{sc} diminuisce e la V_{oc} aumenta quando il contenuto di acqua nella soluzione dell'elettrolita (LiI 0.10 M e I₂ 10 mM in metossiacetonitrile (MAN)) aumenta da 0 a 2.2 M, pertanto ipotizzarono la presenza di altri fenomeni connessi alla contaminazione da parte dell'acqua che avessero un effetto maggiore rispetto allo spostamento di E_c verso potenziali positivi. La spiegazione data da Lindquist è che la presenza di acqua nella soluzione elettrolitica causa una riduzione della velocità della reazione di ricombinazione tra lo ione I₃⁻ e gli elettroni iniettati nella banda di conduzione della titania. L'acqua, infatti, può adsorbirsi fortemente sulla superficie della TiO₂ e coordinare atomi di titanio in superficie, bloccando la reazione indesiderata. Tanto maggiore è la quantità di acqua nella soluzione e tanto maggiore sarà il numero di molecole adsorbite sulla superficie della titania, quindi risulterà più forte tale effetto di arresto della ricombinazione che porta all'aumento del fotovoltaggio. La spiegazione alla riduzione della fotocorrente all'aumentare del contenuto di acqua, invece, può essere spiegata, nel caso specifico, dall'idrolisi del legame tra il colorante adsorbito e la superficie della TiO₂ o dall'indebolimento di questo stesso legame per azione delle molecole d'acqua. Altre spiegazioni addotte alla riduzione della J_{sc} sono la sostituzione fotoindotta del ligando – NCS del colorante (tipicamente un complesso di rutenio), la modifica delle proprietà di assorbimento delle molecole del colorante in seguito alla variazione della polarità del solvente e il cambiamento nel legame tra il colorante e la superficie della TiO₂, fattore che può ridurre l'efficienza di iniezione e quindi la fotocorrente. È interessante sottolineare il fatto che quando la soluzione contaminata viene sostituita con una fresca, priva di contaminazioni di acqua, la fotocorrente viene ripristinata, al contrario di quanto accade per la tensione: ciò illustra come le molecole d'acqua modificano in maniera irreversibile le proprietà superficiali dello strato attivo del fotoanodo [29].

Uno studio a proposito dell'effetto sulla degradazione del colorante N719 da parte di contaminazioni di acqua nella soluzione dell'elettrolita è stato condotto da Hagfeldt e dai suoi collaboratori, i quali analizzarono il ligando, lo ione tiocianato (SCN⁻), la parte della molecola di colorante più sensibile al deterioramento [30]. La spettroscopia IR (spettro in Figura 3.1) ha rilevato un allargamento e una diminuzione di intensità del picco di riferimento del gruppo SCN⁻ (a 2100 cm⁻¹) in seguito all'inserimento di 5% in volume di acqua nella soluzione dell'elettrolita costituita da 0.50 M di LiI e 50 mM di I₂ in 3-metossipropionitrile (MPN). Allo stesso tempo nello spettro IR si osserva la comparsa di un basso picco di assorbimento a 1575 cm⁻¹ riconducibile al moto flessionale simmetrico delle molecole di H₂O legate al colorante oppure alla titania (Figura 3.1).

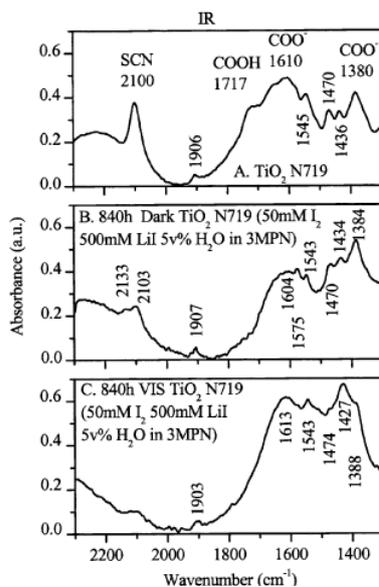


Figura 3.1 Confronto spettri IR per campioni non trattati in acqua e trattati in acqua [30].

Gli spettri UV-VIS (Figura 3.2), invece, mostrano uno spostamento del picco massimo di assorbimento verso maggiori frequenze rispetto al riferimento ($\lambda_{max} = 551 \text{ nm}$) probabilmente causate da uno scambio del SCN^- del colorante con le molecole di acqua oppure con ioni OH^- nell'elettrolita contaminato, fenomeno accelerato in condizioni di illuminazione.

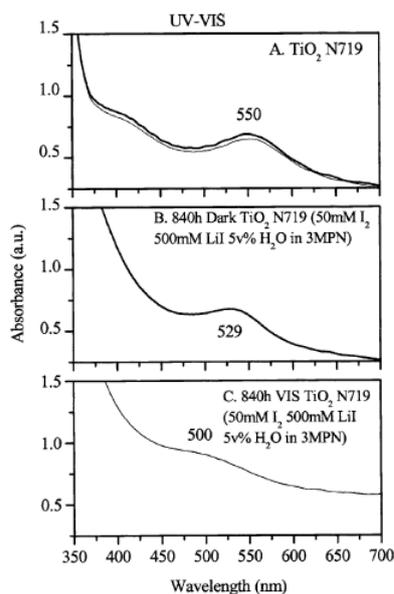


Figura 3.2 Confronto spettri UV-VIS per campioni non trattati e trattati in acqua [30].

Frank et al. condussero nel 2012 uno studio sull'influenza delle contaminazioni di acqua sulle dinamiche del trasporto di carica, sui parametri fotovoltaici (densità di fotocorrente e

fotovoltaggio) e sulla stabilità di DSSC a base TiO_2 , sensibilizzate con il colorante Z907 e contenenti soluzioni elettrolitiche costituite da due comuni solventi organici: MPN, utilizzato per celle con stabilità a lungo termine, e la miscela acetonitrile/valeronitrile (ACN:VN), il solvente tipico di DSSC ad alta efficienza [31]. Il monitoraggio della variazione dei parametri fotovoltaici con l'aumento del contenuto di acqua nell'elettrolita dallo 0 al 10% ha registrato un aumento della J_{sc} , della V_{oc} e dell'efficienza, a dispetto della diminuzione del *fill factor* (FF). I dati sui parametri fotovoltaici sono l'effetto della variazione degli allineamenti dei livelli energetici, del ritardo delle reazioni di ricombinazione e dell'aumento della corrente di dark. Le variazioni dei livelli energetici sono attribuiti all'aumento della concentrazione di protoni sulla superficie della TiO_2 che si verifica in presenza di acqua nel solvente organico. La riduzione della differenza $\Delta E = E_c - E_{redox}$ di circa 28 mV che ne consegue, in linea teorica, dovrebbe provocare la riduzione della V_{oc} , al contrario di quanto si osserva sperimentalmente (la V_{oc} è, infatti, aumentata di 15.19 mV rispetto a quella delle celle in cui non è stata praticata l'aggiunta di acqua). La maggiore V_{oc} è spiegata dagli autori con la riduzione dei fenomeni di ricombinazione a seguito dell'aggiunta di acqua, ipotesi che era stata precedentemente avanzata anche da Lindquist. Per quanto riguarda l'effetto della presenza di acqua sul FF, alla riduzione di questo parametro è attribuita all'aumento della densità di corrente di scambio al buio J_0 . Per comprendere al meglio il fenomeno, occorre fornire qualche cenno sui fenomeni di trasporto di carica in assenza di illuminazione.

In una DSSC, la densità di corrente netta che fluisce attraverso il circuito esterno è data dalla differenza tra la densità di corrente misurata al buio (J_{dark}) e la densità di corrente fotogenerata (J_{light}), secondo la relazione in Equazione 3.1:

$$J_{net}(V) = J_{dark}(V) - J_{light}(V) \quad (3.1)$$

La J_{dark} fa riferimento al flusso di elettroni dal substrato di ossido trasparente conduttore (TCO) al film di titania sotto l'applicazione di una polarizzazione esterna diretta, che si verifica in assenza di illuminazione. Pertanto al buio, gli elettroni fluiscono dallo strato di SnO_2 attraverso l'interfaccia $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, poi attraverso l'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{soluzione elettrolitica}$ e infine all'interfaccia soluzione elettrolitica/Pt. In condizioni di illuminazione, gli elettroni fluiscono nel verso opposto [16]. I fenomeni di trasporto elettronico nelle due condizioni sono illustrati in Figura 3.3:

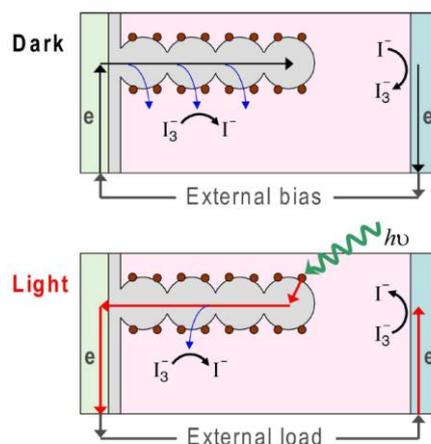


Figura 3.3 Flusso di corrente in una DSSC al buio (sopra) e in condizioni di illuminazione (sotto) [15].

La dipendenza della corrente di trasferimento della carica al buio dalla tensione applicata può essere espressa con l'equazione di Butler-Volmer (Equazione 3.2):

$$J_{dark}(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{mkT}} - 1 \right) \quad (3.2)$$

dove q è la carica elementare, V la tensione applicata, k la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta, m è il fattore di idealità del diodo e J_0 la densità di corrente di scambio al buio. Il valore di m dipende dal coefficiente di trasferimento elettronico, dall'ordine della velocità di ricombinazione degli elettroni con le specie ossidate nell'elettrolita e dalla distribuzione dei siti di ricombinazione. Il valore di J_0 è legato alla costante di velocità della reazione di ricombinazione, dalla spessore dello strato, dall'ordine di reazione di elettroni e specie ossidate e dalle concentrazioni di partenza degli elettroni nella TiO_2 e delle specie redox ossidate nell'elettrolita. Infatti, la forma della curva J-V, quindi il valore del FF, è influenzato dal fattore di idealità del diodo m e dalla densità di corrente di dark J_0 , parametri a loro volta dipendenti dalle proprietà dell'interfaccia TiO_2 /soluzione elettrolitica, quindi correlati alla composizione di quest'ultima e alla eventuale presenza di contaminazioni. Quando m e J_0 aumentano, il FF diminuisce [15]. Dato che l'aggiunta di acqua nella soluzione dell'elettrolita riduce le ricombinazioni, il più alto valore di J_0 è dovuto ad una maggiore concentrazione di elettroni che generano corrente di dark. Il più alto valore di J_0 del sistema con aggiunta di acqua è in accordo con la riduzione del valore di ΔE , risultante dallo spostamento verso potenziali positivi della banda di conduzione E_c rispetto al livello energetico del mediatore redox E_{redox} .

La presenza di acqua nell'elettrolita a base MPN o ACN:VN ha comportato anche un incremento della J_{sc} , al contrario di quanto descritto dal lavoro di Lindquist. L'aumento della J_{sc} è stato motivato da Frank come la conseguenza dello spostamento dell' E_c verso potenziali positivi, che determina una maggiore efficienza di iniezione e raccolta delle cariche.

Le curve J-V in Figura 3.4 con e senza l'aggiunta di acqua mostrano lo stesso comportamento all'invecchiamento, per il periodo di illuminazione continuata di 1000 h sotto un'illuminazione simulata di AM 1.5, dimostrando come la presenza di acqua nell'elettrolita non debba necessariamente peggiorare la stabilità delle celle [31].

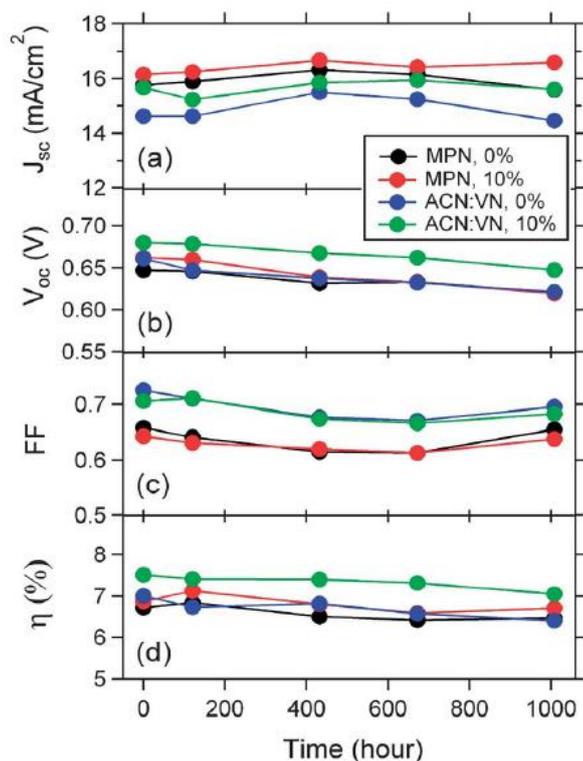


Figura 3.4 Effetto sui parametri fotovoltaici dell'aggiunta di acqua ad elettroliti organici [31].

Le evidenze riscontrate nelle misure fotovoltaiche sono confermate dalle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). I grafici (b) e (c) in Figura 3.5 mostrano rispettivamente la resistenza al trasporto (R_t) e la resistenza alla ricombinazione (R_{ct}) come funzione della capacitance chimica. R_t rappresenta la resistenza al trasporto di elettroni nel film di TiO_2 e R_{ct} rappresenta la resistenza alla ricombinazione associata al trasferimento elettronico attraverso l'interfaccia TiO_2 /elettrolita redox. Indipendentemente dall'assenza o dalla presenza di acqua, il trasporto diventa più veloce (o il valore di R_t si riduce) all'aumentare della capacitance C_μ (fino a circa 1.2 mF); il plateau osservabile per $C_\mu > 1.2$ mF non ha significato fisico, ma deriva dalla limitazione del modello nell'analisi EIS. L'effetto di riduzione delle ricombinazioni all'aumentare del contenuto di acqua nel MPN e nel ACN:VN, che era stato attribuito all'adsorbimento dell'acqua sulla superficie di TiO_2 , è confermato dall'aumento di 4-5 volte della R_{ct} .

Sulla base di queste misurazioni, l'aggiunta di acqua alle celle aumenta l'efficienza di raccolta delle cariche ($\eta_{coll} \approx 1 - \frac{R_t}{R_{ct}}$). L'entità dell'incremento di η_{coll} dipende dal solvente utilizzato: ad un dato valore di C_μ , il valore di η_{coll} può passare dal 97% al 99% nel caso il solvente sia il MPN e dall'88% al 98% nel caso in cui il solvente sia ACN:VN [31].

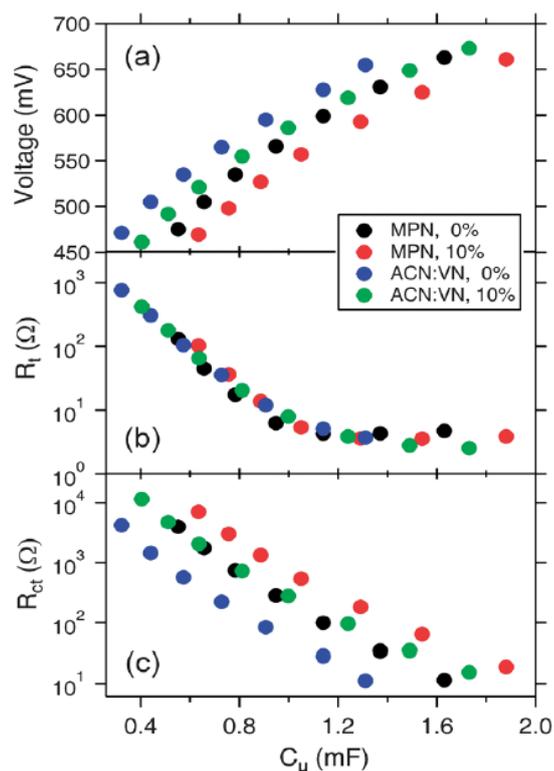


Figura 3.5 Effetto di acqua e solventi sulla resistenza al trasporto R_t e alla ricombinazione R_{ct} [31].

3.2 Elettroliti per DSSC: stato dell'arte

L'elettrolita è stato individuato come uno dei componenti che maggiormente influenzano l'efficienza e la stabilità della cella, dal momento che ricopre il ruolo di regolare le cinetiche del trasferimento elettronico. In base alla loro consistenza, gli elettroliti possono essere classificati in tre classi principali: liquidi, quasi-solidi e solidi.

3.2.1 Elettroliti liquidi

Gli elettroliti liquidi tradizionali consistono di una coppia redox e di alcuni additivi dissolti in un solvente organico. Come precedentemente anticipato, il mediatore redox standard è la coppia I^-/I_3^- , ma altre valide alternative sono state proposte. In particolare, tra queste i complessi del cobalto hanno permesso di superare le efficienze della coppia redox di riferimento, raggiungendo efficienze fino al 14.3%. Sono stati proposti anche altri mediatori redox, come $SCN^-/(SCN)_3^-$, $SeCN^-/(SeCN)_3^-$, Br^-/Br_3^- , sistemi a base zolfo, complessi del rame, derivati del ferrocene e radicali nitrossido stabili. Inoltre anche i controioni dei mediatori redox devono essere opportunamente selezionati, dal momento che è stato dimostrato che la corrente fotogenerata decresce e il voltaggio aumenta all'aumentare del raggio del catione, in seguito alla variazione della E_c della titania e all'influenza sull'efficienza di iniezione degli elettroni che essa esercita. Tra i componenti che costituiscono la soluzione elettrolitica, sono anche introdotti vari tipi di additivi, come verrà descritto nel Paragrafo 3.5. Alcuni di questi hanno l'effetto di aumentare i parametri fotovoltaici; i composti eterociclici contenenti azoto e tiocianato di guanidinio (GuSCN) sono tra i più frequentemente utilizzati. Mentre il primo incrementa il voltaggio della cella attraverso lo spostamento verso potenziali negativi dell' E_c della titania e aumentando il tempo di vita degli elettroni, il secondo aumenta la fotocorrente attraverso lo spostamento della banda del potenziale verso potenziali positivi, incrementando così l'efficienza di

iniezione degli elettroni. Un'altra categoria di sostanze additivate alle soluzioni elettrolitiche è quella dei tensioattivi.

Per quanto riguarda i solventi organici i più diffusamente utilizzati sono l'acetonitrile (ACN), il valeronitrile (VAN), il 3-metossipropionitrile (MPN), il metossiacetonitrile (MAN), l'etilene carbonato (EC), il propilene carbonato (PC), γ -butirrolattone (GBL) e N-metilpirrolidone (NMP) date la loro elevata costante dielettrica e la bassa viscosità. Il peggiore svantaggio dei solventi organici, come si è detto, è la loro elevata volatilità, perciò per garantire stabilità chimica e termica, sono stati presi in considerazione i liquidi ionici a temperatura ambiente (RTIL) come additivi o solventi. Tuttavia, i RTIL spesso mostrano elevata viscosità e pertanto sono necessari interventi per migliorarne le caratteristiche reologiche per assicurare un efficace trasporto ionico.

Nonostante la bassa viscosità degli elettroliti liquidi sia favorevole per la diffusione ionica, vi sono serie problematiche di cui si deve tenere conto: la limitata stabilità a lungo termine, la volatilità e la difficoltà nel sigillarli in maniera ermetica. Nonostante la sostituzione di solventi molto volatili come l'ACN con l'acqua abbia in parte contenuto questa problematica, la soluzione migliore sembra essere quella di ricorrere ad elettroliti quasi-solidi, i quali vanno in contro sia alle esigenze di maggiore stabilità a lungo termine che di facilità di assemblaggio.

3.2.2 Elettroliti quasi-solidi

L'ottenimento di elettroliti quasi-solidi a partire da elettroliti liquidi è di solito realizzata mediante l'introduzione di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTIL) o di materiali polimerici. Tuttavia, una soluzione più in linea con l'intento delle DSSC totalmente acquose di utilizzare materiali abbondanti, ecologici e non impattanti sull'ambiente, è l'utilizzo di agenti gelificanti che non siano derivanti del petrolio. Un'alternativa per la preparazione di elettroliti acquosi che vadano nella direzione dell'eco-compatibilità, della resistenza nei confronti della volatilità e dell'intrusione di acqua è rappresentata da reticoli tridimensionali tissotropici. La proprietà peculiare di questi materiali consiste nell'acquisire una bassa viscosità sotto l'applicazione di uno sforzo meccanico e nel recuperarla dopo un certo tempo dal termine dell'applicazione. Queste interessanti proprietà reologiche possono essere sfruttate nelle fasi di assemblaggio delle DSSC: durante l'infiltrazione dell'elettrolita si applica uno sforzo meccanico per rompere il reticolo tridimensionale e fare acquisire al gel una bassa viscosità che permetta un'efficace permeazione dello stesso nelle porosità dello strato attivo del fotoanodo. Una volta che la cella è stata sigillata, la rimozione dello sforzo consente all'agente gelificante di reticolare nuovamente e ricostituire lo stato quasi-solido. Tra gli agenti gelificanti che soddisfano alle necessità di eco-compatibilità e non tossicità, quelli di maggiore interesse sono la gomma di xantano e la carbossimetilcellulosa (CMC). La gomma di xantano è un polisaccaride solubile in acqua i cui abbondanti gruppi ossidrilici formano un network tridimensionale, già utilizzato da Park e colleghi nel campo delle DSSC acquose [32]; la struttura chimica è illustrata in Figura 3.6:

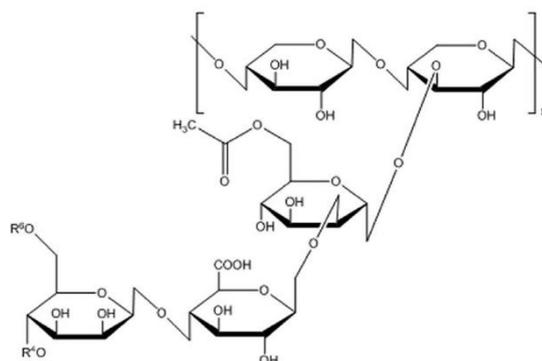


Figura 3.6 Gomma d xantano [32].

L'altro agente gelificante proposto da Bella e collaboratori è la carbossimetilcellulosa sodica, additivo scelto nel lavoro citato per realizzare un idrogel 100% acquoso per un sistema redox a base ioduro [33]. Nella CMC i gruppi ossidrilici dei monomeri di glucopiranosio della cellulosa sono legati a gruppi carbossimetilici; le proprietà funzionali del prodotto risultante derivano dal grado di sostituzione dell'iniziale struttura della cellulosa. I risultati ottenuti dagli autori permettono di affermare che la diffusione degli ioni I^- al fotoanodo non è limitata dal reticolo tridimensionale del gel polimerico. La J_{dl} (corrente limitata dalla diffusione) risulta dimezzata con l'elettrolita gel rispetto all'elettrolita liquido; tuttavia essa presenta un valore nettamente superiore alla J_{sc} generata dalla cella, quindi si può affermare che non è il trasporto di massa all'interno dell'elettrolita a limitarne le performance, a meno che questo non sia in qualche modo limitato all'interno dello strato nanostrutturato di semiconduttore- La struttura chimica della CMC è illustrata in Figura 3.7:

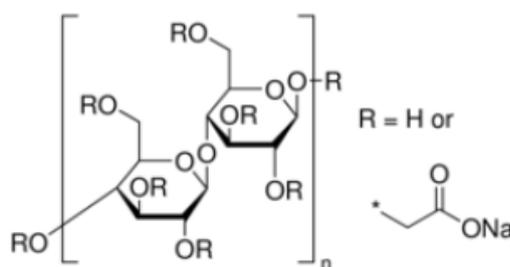


Figura 3.7 Carbossimetilcellulosa sodica [34].

3.2.3 Elettroliti solidi

Gli elettroliti solidi sono basati su un principio di funzionamento completamente differente rispetto ai liquidi o quasi solidi: le lacune che sono trasferite dal colorante sono trasportate attraverso salti negli stati elettronici dell'elettrolita solido verso l'elettrodo. I materiali studiati per realizzarli sono di varia natura: semiconduttori cristallini di tipo p, molecole organiche conduttrici di lacune, polimeri conduttivi. Tuttavia, le celle con elettrolita solido non riescono a competere in termini di efficienza con le celle ad elettroliti liquidi e quasi-solidi, data la scarsa conduttività intrinseca, il basso trasferimento elettronico dalle molecole di colorante, la scarsa penetrazione nella titania mesoporosa e la maggiore velocità dei fenomeni di ricombinazione. Gli studi sulle DSSC solide hanno portato allo sviluppo delle

celle solari a perovskite (PSCs), in cui composti quali $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ agiscono come accumulatori di luce e come conduttori sia di elettroni che di lacune. Le PSCs hanno raggiunto efficienze superiori al 19% (il valore certificato è di 17.9%) e, nonostante siano molto recenti come scoperta, sono sicuramente capaci di diventare leader nei dispositivi di conversione di energia solare [27]

3.3 Coppie redox per elettroliti acquosi

Nel corso dei decenni diversi mediatori redox sono stati impiegati in DSSC; tra questi i più utilizzati sono la coppia ioduro/triioduro e i complessi del cobalto per le loro caratteristiche di stabilità e prestazioni, rispettivamente. Tuttavia, l'orientamento verso soluzioni elettrolitiche acquose ha aperto la strada a nuove coppie redox, grazie alla capacità di questo solvente di solubilizzare specie che sono insolubili in solventi organici aprotici.

La prima coppia innovativa proposta per DSSC acquose fu un composto a base di cerio, utilizzato da Teoh e dai suoi collaboratori per la prima volta in un articolo pubblicato nel 2008, in cui si sensibilizzava il fotoanodo con un colorante di origine naturale [35]. La soluzione elettrolitica è costituita da una miscela di acqua ed etanolo (rispettivamente nelle percentuali di 65% e 35%), in cui sono stati disciolti 0.1 M di $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e 50 mM di $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$.

Un'altra coppia redox che è apparsa nel panorama delle DSSC con l'avvento dei solventi acquosi è la coppia ferrocianuro/ferricianuro ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$), la quale si presenta come una valida alternativa alla coppia standard I^-/I_3^- . Essa, infatti, sembra in grado di superare i problemi come la formazione di ioni iodato e la corrosività connessi all'utilizzo della specie redox di riferimento. I ferrocianuri e i ferricianuri, invece, non sono corrosivi, sono scarsamente colorati (quindi non competono con il colorante per l'assorbimento della luce), hanno un potenziale redox simile a quello della coppia standard a base iodio, e quindi possono essere mantenuti i tradizionali semiconduttori e coloranti.

Spiccia e i suoi collaboratori, in un loro lavoro pubblicato nel 2012, proposero un sistema elettrolitico completamente acquoso, contenente la coppia redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ costituita da 0.40 M di $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 40 mM di $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.1 M di KCl e 0.1% di Tween20[®], un tensioattivo introdotto per migliorare la bagnabilità con il fotoanodo sensibilizzato con un colorante idrofobico a base carbazolo, l'MK2 [36]. Lo studio delle cinetiche dei fenomeni di ricombinazione ha rilevato che essi sono più rapidi per la coppia $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ rispetto a quelli della I^-/I_3^- , determinando un'inferiore efficienza di raccolta delle cariche. Inoltre, le performance del dispositivo sembrano peggiorare gradualmente quando questo è sottoposto all'illuminazione continua con luce bianca. Probabilmente ciò è dovuto ai processi di fotolisi e di decomposizione fotocatalitica della coppia $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ sulla superficie della TiO_2 sotto l'illuminazione UV o vicino UV. Sembra che la TiO_2 svolga un ruolo determinante in questi processi di decomposizione, pertanto si pensa che modificazioni superficiali della TiO_2 o la sostituzione con altri semiconduttori ad alto band gap possano permettere di realizzare dispositivi stabili nel tempo anche se irraggiati con la luce ad alta frequenza. In alternativa si può prendere in considerazione anche la sostituzione del legando cianuro con altre unità leganti più forti.

Un altro mediatore adatto per elettroliti acquosi è la coppia redox organica tiolato/disolfuro proposta da Sun e dai suoi collaboratori, i quali individuarono un sistema solubile in acqua, nonostante molti disolfuri non lo siano [37]. Il vantaggio derivante dall'utilizzo di queste specie consiste nel fatto che non sono corrosivi verso molti metalli presenti nelle DSSC e nel debole assorbimento della luce nella regione del visibile. I risultati ottenuti hanno evidenziato che la coppia tiolato/disolfuro presenta maggiore stabilità in acqua piuttosto che in solventi organici. Tuttavia, la velocità di rigenerazione del colorante ossidato è risultata inferiore rispetto a quella della coppia I^-/I_3^- , fatto che compromette la J_{sc} generata dalla cella.

Finora le DSSC più performanti sono state ottenute con elettroliti che contengono complessi di cobalto come mediatori redox. I complessi dei metalli di transizione, infatti, sono altamente solubili in acqua e ciò li rende particolarmente adatti per questa applicazione. I primi ad utilizzare i complessi di cobalto in soluzioni elettrolitiche acquose sono stati Spiccia e i suoi collaboratori, i quali utilizzarono la coppia redox cobalto (II)/cobalto (III) tris-(2,2'-bipiridina) ($[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ in celle sensibilizzate con un colorante idrofobo, l'MK2 [38]. Gli autori inserirono come additivo nella soluzione elettrolitica il polietilenglicole (PEG) nella percentuale, ottimizzata nello stesso lavoro a cui si fa riferimento, del 1% allo scopo di minimizzare la separazione di fase tra colorante idrofobo ed elettrolita acquoso. Percentuali superiori di PEG, infatti, davano problemi di trasporto di massa all'interno dell'elettrolita, risultando dannose per il funzionamento della DSSC.

3.4 Coloranti per DSSC acquose

Uno degli aspetti più critici che è emerso con l'utilizzo di soluzioni elettrolitiche acquose è costituito dalla compatibilità tra fotoanodo ed elettrolita acquoso. Un diffuso approccio adottato per venire in contro alla problematica del distacco del colorante operato dall'acqua è stato quello di utilizzare coloranti idrofobi. Tuttavia, se il fotoanodo acquisisce un carattere idrofobo, si manifesta una scarsa bagnabilità da parte dell'elettrolita acquoso, fattore che ostacola la permeazione dell'elettrolita nelle cavità dello strato attivo mesoporoso e limita, di conseguenza, la corrente generata dalla cella. È opportuno, dunque, valutare contemporaneamente la stabilità del colorante rispetto al distacco in ambiente acquoso e la bagnabilità attraverso misure dell'angolo di contatto che la soluzione elettrolitica forma con il fotoanodo.

A questo proposito, si fa riferimento ad un lavoro pubblicato recentemente da Galliano e dai suoi collaboratori su uno studio sistematico dell'interfaccia fotoanodo/elettrolita in sistemi completamente acquosi, nel quale sono stati esaminati i principali coloranti utilizzati in sistemi acquosi [39]. Tra questi ci sono cinque coloranti organici idrofobi (D35, D131, D149, D205, MK2), due squaraine debolmente idrofobe (VG10-C8, VG11-C2) e due coloranti organometallici con differente carattere idrofilo (N719, Z907). Nello specifico, i coloranti N719 e Z907 sono complessi di rutenio con unità ancorante costituita da un gruppo carbossilico e sono rispettivamente polare il primo e apolare il secondo. I coloranti indolinici (D131, D149, D205) si distinguono per le diverse caratteristiche strutturali e colorazioni (Figura 3.8):

- i) il D131 è giallo e presenta un gruppo ancorante cianoacrilico;
- ii) il D149 è di colore porpora e presenta come unità ancorante un gruppo carbossilico legato all'unità accettrice costituita da un dimero rodanico;
- iii) il D205 è un derivato anfilico del D149, quindi presenta la stessa colorazione, ma la catena etilica legata all'azoto dell'anello rodanico presente nel D149 è sostituita da una catena ottilica che si suppone impedisca l'aggregazione delle molecole di colorante;
- iv) Il D35 è di colore arancio e presenta uno scheletro centrale costituito da una trifenilammina con catena butilica ed è ancorato attraverso un'unità cianoacrilica;
- v) L'MK2, di colore porpora, è un colorante a base carbazolo e presenta un gruppo ancorante acrilico;
- vi) Le due squaraine sono coloranti blu-verdi; nello specifico, il VK10-C8 ha una lunga catena ottilica sull'atomo di azoto del gruppo indolinico, mentre il VG11-C2 presenta una catena etilica sull'anello squarico modificato da malononitrile.

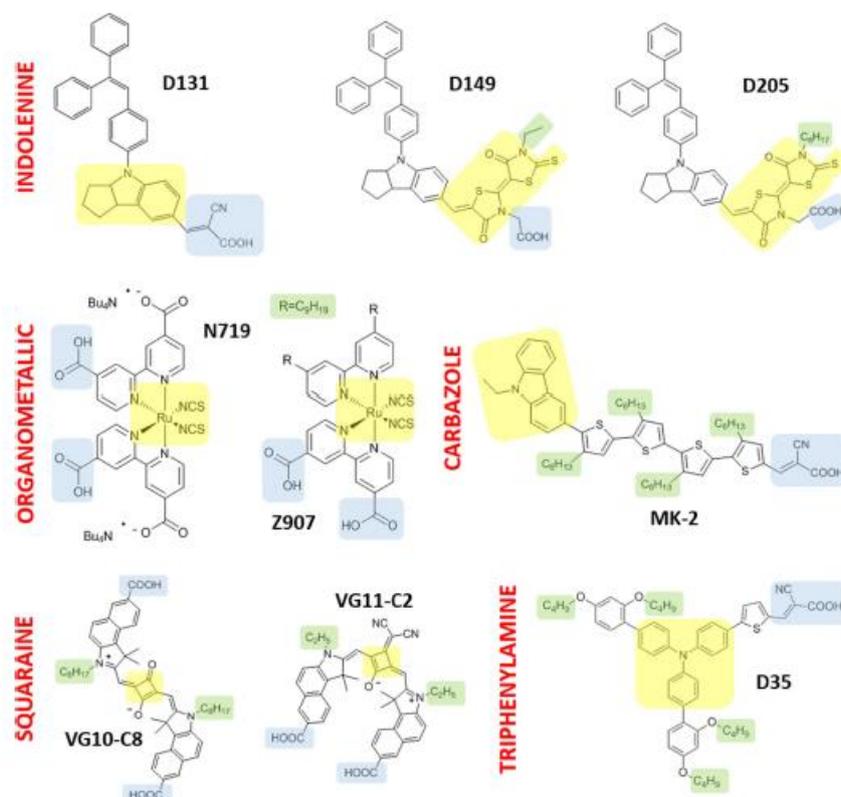


Figura 3.8 Strutture chimiche dei coloranti proposti per l'indagine dell'interfaccia elettrodo/elettrolita [39].

Per quanto riguarda le prove di bagnabilità, esse hanno confermato il carattere idrofobo dei coloranti D149, D205, D131, MK2 e D35, per i quali i valori di angolo di contatto superano i 90°. L'idrofobicità dei fotoanodi sensibilizzati è crescente nel seguente ordine:

$$N719 < VG11-C2 < VG10-C8 < D131 \approx D149 < MK2 < Z907 < D35 \approx D205$$

La stabilità dei fotoanodi sensibilizzati in acqua, invece, è stata valutata monitorando periodicamente il desorbimento del colorante durante l'immersione al buio in 10 mL di acqua. Fatta eccezione per i coloranti N719 e VG11-C2 che desorbono rapidamente e per lo Z907 che rimane legato alla TiO₂, ma mostra significative variazioni spettrali, tutti i coloranti idrofobi hanno resistito a lungo nelle condizioni di prova. Si pensa che la motivazione vada ricercata nell'interazione locale repulsiva all'interfaccia colorante/acqua che può aver impedito la diffusione di acqua in prossimità dell'unità di ancoraggio, salvaguardandola dal distacco. Tuttavia, si è riscontrato che il carattere idrofobo di questi coloranti non ha impedito all'elettrolita di infiltrarsi nelle cavità dello strato mesoporoso. Per quanto riguarda il legame tra la struttura chimica e la resistenza in acqua, sembra che questa non sia influenzata dalle unità ancoranti, in quanto per le due esaminate (il gruppo carbossilico e il gruppo cianoacrilico) sembra che non vi sia una differenza. Pertanto si ritiene che il fattore discriminante sia lo scheletro molecolare idrofobico: la presenza di catene alchiliche (C₄≥4) in prossimità dell'unità di ancoraggio sembra, infatti, incrementare la stabilità al desorbimento.

Un altro aspetto da valutare per determinare l'efficacia dei coloranti è la forza motrice per la loro rigenerazione da parte delle specie I⁻; in base a questo parametro, i coloranti

esaminati si collocano nel seguente ordine (si riportano solo i coloranti che hanno evidenziato sufficiente stabilità in acqua):

$$D131 < D205 \approx D149 < D35 < MK2$$

Di conseguenza il D131, oltre ad essere il colorante che ha mostrato la migliore bagnabilità tra quelli idrofobici, dal punto di vista termodinamico, è quello per il quale sembra favorita maggiormente la rigenerazione. Questi risultati sono confermati anche dalle misure fotovoltaiche che hanno rivelato parametri superiori per le DSSC sensibilizzate con questo colorante. In generale, tutti i coloranti organici della serie D sembrano adatti per DSSC acquose [39].

3.5 Additivi per elettroliti acquosi

3.5.1 Composti eterociclici contenenti azoto

Come discusso nei paragrafi precedenti, la presenza di contaminazioni di acqua nelle DSSC può ridurre il tempo di vita degli elettroni fotogenerati, causare correnti di buio verso l'elettrolita e di conseguenza perdite di corrente. A tale scopo si è ricorso ad additivi che possano contenere questi effetti dannosi sul tempo di vita della DSSC e allo stesso tempo migliorare le prestazioni fotovoltaiche delle celle [40]. Per quanto riguarda l'effetto sui parametri fotovoltaici, la V_{oc} può essere incrementata attraverso l'introduzione di composti eterociclici contenenti azoto come piridina, amminotriazolo, pirimidina, amminotiazolo, pirazolo e chinolina. Al contrario, sembra che per lo stesso tipo di colorante la J_{sc} risulti strettamente dipendente dal tipo di elettrolita e dalla concentrazione del mediatore redox e, pertanto, non influenzata dall'azione di questo tipo di composti introdotti nelle soluzioni elettrolitiche [27]. Uno dei primi additivi utilizzati in celle non acquose è la 4-tert-butilpiridina (TBP). A questo proposito si cita un lavoro di Frank *et al.* [16] che mostra l'incremento della V_{oc} in seguito all'inserimento all'interno della soluzione dell'elettrolita di tre derivati della piridina (4-tert-butilpiridina, 2-vinilpiridina, poli(2-vinilpiridina)). L'elettrolita del sistema esaminato contiene come solvente una miscela di CH_3CN/NMO^1 (50:50 wt%), 0.3 M di LiI 30 mM di I_2 (30 mM). Questo risultato è spiegato come una conseguenza della riduzione dei fenomeni di ricombinazione che giocano un ruolo importante nel ridurre il fotovoltaggio della cella. Coerentemente con quanto detto, invece, l'introduzione di tali additivi non sembra influenzare la J_{sc} , che appare, infatti, invariata prima e dopo l'inserimento degli additivi. L'effetto dei vari additivi sui parametri fotovoltaici è illustrato in Figura 3.9:

¹ NMO: 3-metil-2-oxazolidinone

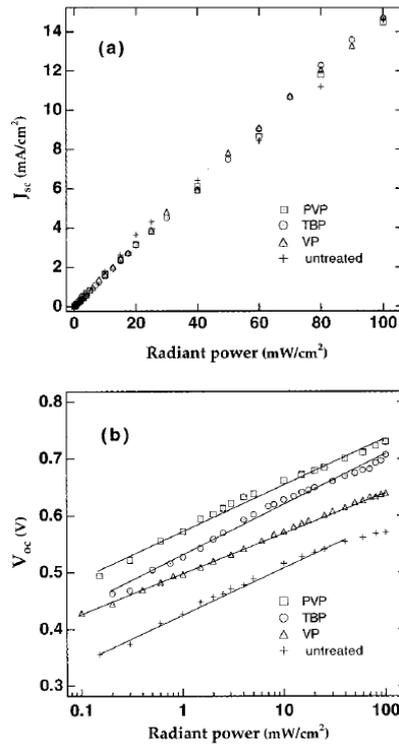


Figura 3.9 Effetto degli additivi su J_{sc} e V_{oc} [16].

L'effetto positivo dell'inserimento della TBP è attribuito al suo adsorbimento sulla superficie della TiO_2 , impedendo l'avvicinamento ad essa dello ione I_3^- e quindi ostacolando l'iniezione degli elettroni dallo strato attivo di ossido semiconduttore verso lo ione I_3^- . La TBP e il tiocianato di guanidinio (GuSCN), vengono anche utilizzati per la loro capacità di sopprimere il distacco del gruppo tiocianato dal colorante [40]. D'altra parte, i buoni risultati descritti per elettroliti organici non si riscontrano per quelli acquosi, per i quali è stata riscontrata una scarsa solubilità della TBP in acqua. Di conseguenza è stato necessario ricercare additivi adatti anche a questo tipo di sistema: alcuni derivati del bis-benzimidazolo (Figura 3.10) sono risultati adatti a soddisfare questa richiesta [27].

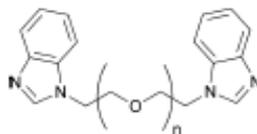


Figura 3.10 Struttura chimica dei derivati del bis-benzimidazolo [27].

Yang e collaboratori proposero l'inserimento in sistemi acquosi di derivati del bis-benzimidazolo contenenti un'unità ripetitiva di glicole etilenico e ne esaminarono l'influenza sul tempo di vita delle DSSC, ponendoli anche a confronto con la TBP. Le celle di questo lavoro sono sensibilizzate con N719 e nella soluzione elettrolitica a base di acetonitrile è stato aggiunto l'additivo a base benzimidazolo con una concentrazione di 0.5 M. La stabilità a lungo termine è misurata in condizioni di illuminazione per 150 h e, per amplificare l'effetto della contaminazione, è stato aggiunto il 10% di acqua alla soluzione

dell'elettrolita. Le misure di stabilità a lungo termine in celle non acquose hanno manifestato una migliore stabilità per le celle contenenti TBP; quelle acquose, al contrario, sembrano più stabili quando additivate con derivati del bis-benzimidazolo. Questo risultato viene attribuito alla presenza nella struttura chimica dei composti della catena di etilenglicole che collega i due gruppi benzimidazolo, la quale può diventare sede di un legame ad idrogeno con le molecole d'acqua; in questo modo può trattenerle e impedire loro di attaccare i legami tra il colorante e la TiO_2 oppure il gruppo funzionale $-\text{SCN}$ del colorante. Inoltre, gli ioni I^-/I_3^- hanno una maggiore solubilità nella fase costituita da acqua e additivo piuttosto che all'interfaccia colorante organico/ TiO_2 : la riduzione della concentrazione dello ione I_3^- sulla superficie della TiO_2 rende meno probabili gli indesiderati fenomeni ricombinazione. Tutti questi fattori determinano un miglioramento della stabilità a lungo termine in presenza di acqua [40].

3.5.2 Tensioattivi

Un elettrolita per DSSC è un sistema chimico piuttosto complesso: il solvente deve essere in grado di solubilizzare sia i sali inorganici e le specie non polari. Quando l'elettrolita acquoso contiene una miscela di acqua e solventi organici, è difficile raggiungere omogeneità e stabilità di tutti i componenti in soluzione. Allo stesso tempo, in vista della preparazione di DSSC totalmente acquose, è necessario trovare un modo per solubilizzare tutti i componenti dell'elettrolita. Si tratta di un lavoro particolarmente complesso dal momento che richiede la funzionalizzazione o la modifica superficiale di tutti gli elementi che partecipano al sistema. Un'altra soluzione più semplice e sostenibile da mettere in pratica è l'utilizzo di un'altra classe di additivi, i tensioattivi, ampiamente utilizzati nei sistemi più vari per la loro capacità di abbassare la tensione superficiale o interfacciale tra due liquidi oppure tra un solido e un liquido.

L'introduzione di tensioattivi in DSSC acquose è stato, in prima istanza, volto alla segregazione delle molecole d'acqua all'interno delle micelle in modo tale da promuovere la solubilizzazione di queste nel solvente organico dell'elettrolita liquido [27]. A questo proposito, Kim e i suoi collaboratori hanno proposto l'utilizzo di un tensioattivo non ionico, il Triton X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$), addizionato in concentrazione pari a 0.02 M ad una soluzione a base 3-metossipropionitrile e quantità variabili di acqua [41]. Il colorante utilizzato in questo lavoro è l'N719. Il vantaggio nell'utilizzo del tensioattivo consiste nel confinare le molecole d'acqua all'interno della fase micellare e promuoverne la solubilità nel solvente organico. Inoltre la combinazione Triton X-100 e acqua nella soluzione elettrolitica portano vantaggi in termini della V_{oc} . Le possibili ragioni sono attribuite innanzitutto ad una riduzione delle reazioni di ricombinazione data la maggiore tendenza degli ioni I_3^- a passare nella fase idrofila costituita da acqua e Triton X-100 rispetto alla regione a contatto con superficie del semiconduttore sensibilizzato. In secondo luogo, il Triton X-100 rimuove i protoni acidi che si formano sulla superficie della TiO_2 trasferiti dai gruppi $-\text{COOH}$ del colorante, contenendo il tipico spostamento verso potenziali positivi della E_c della TiO_2 in presenza di acqua nell'elettrolita. Infine il potenziale redox dell'elettrolita è spostato verso potenziali positivi. Contemporaneamente si registra una diminuzione della J_{sc} , nonostante la riduzione della resistenza al trasporto delle cariche e alla riduzione della viscosità in presenza del tensioattivo, a causa della riduzione dell'efficienza di iniezione degli elettroni dal colorante alla banda di conduzione della titania, come conseguenza dello spostamento dell' E_c verso potenziali negativi. Per quanto riguarda l'effetto sulla stabilità a lungo termine, per queste soluzioni elettrolitiche contenenti Triton X-100 e acqua, la minore volatilità del solvente in presenza del tensioattivo sembra che abbia giovato soprattutto sulla J_{sc} . Inoltre la fase idrofila Triton X-100/ H_2O è in grado di estrarre le tracce d'acqua che contaminano inevitabilmente

l'elettrolita, prevenendo effetti dannosi che possono verificarsi in condizioni di illuminazione e in presenza di acqua, come lo sviluppo di idrogeno. Il Triton X-100 migliora anche la dispersione della TBP in acqua [37].

Il ruolo primario del tensioattivo è quello migliorare la bagnabilità tra materiali in fasi diverse. In presenza di elettroliti acquosi additivati di tensioattivi, il fotoanodo presenta minori angoli di contatto, dimostrando una migliore bagnabilità all'interfaccia con l'elettrolita. Questo si traduce in una minore tendenza alle ricombinazioni e maggior tempo di vita degli elettroni [27].

3.5.3 Co-adsorbenti

L'utilizzo di co-adsorbenti è una strategia diffusa in sistemi diversi, sia organici che acquosi, impiegata principalmente per ottimizzare il processo di sensibilizzazione. Tra i co-adsorbenti per DSSC, il più utilizzato è l'acido chenodesossicolico (CDCA) (la cui struttura chimica è illustrata in Figura 3.11), adatto per varie tipologie di coloranti, sia metallorganici che organici, e per diversi solventi.

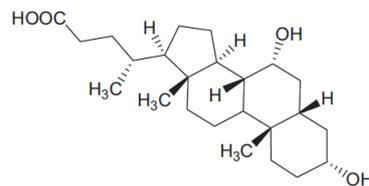


Figura 3.11 Acido chenodesossicolico (CDCA) [42].

In presenza di questo additivo, viene ottimizzato il processo di ancoraggio del colorante sulla superficie dell'ossido metallico semiconduttore: esso diventa competitivo con quello del CDCA, di conseguenza si riduce la quantità di colorante adsorbito sulla superficie del TiO_2 , il chemisorbimento tende al monostrato e si previene l'aggregazione delle molecole. Si è riscontrato, infatti, che l'efficienza di iniezione degli elettroni è maggiore per i monomeri piuttosto che per i dimeri in quanto una forte interazione tra molecole vicine sembra porti alla disattivazione dello stato eccitato, attraverso processi di autospegnimento; si migliora così l'efficienza di iniezione degli elettroni. Altri fattori proposti come spiegazione dell'aumento dei parametri fotovoltaici in presenza di CDCA nella soluzione del colorante sono il riempimento dei siti della TiO_2 non occupati dal colorante, col conseguente impedimento del contatto del fotoanodo con l'elettrolita e quindi delle ricombinazioni, e lo spostamento della E_c della TiO_2 verso potenziali più negativi, con aumento della V_{oc} [42] [43].

Un altro impiego del CDCA è stato proposto da O'Regan e dai suoi collaboratori, i quali lo inserirono come tensioattivo per il miglioramento della bagnabilità tra il fotoanodo e l'elettrolita in DSSC acquose sensibilizzate con coloranti idrofobici (nel loro lavoro utilizzarono lo Z907). Gli autori riscontrarono che per elettroliti contenenti il 60% di acqua la corrente era inferiore a quella predetta in base alla viscosità dell'elettrolita e alla configurazione della cella; imputarono questo fenomeno alla scarsa bagnabilità con il fotoanodo e alla conseguente riduzione dell'area attraverso la quale possono diffondere gli ioni. La scarsa bagnabilità, infatti, può limitare la corrente massima che può circolare nella cella. In tutti gli elettroliti liquidi, la natura diffusiva della corrente ionica che fluisce attraverso l'elettrolita crea un limite superiore alla corrente (J_{dl}) che passa attraverso la DSSC in condizioni di buio o di luce. La J_{dl} in una data cella è controllata dal coefficiente

di diffusione della specie limitante, in questo caso lo ione I_3^- , dalla concentrazione delle specie, dallo spessore totale della cella e dallo spessore e dalla morfologia dello strato poroso di TiO_2 . Per i comuni solventi organici poco volatili come il MPN, la J_{dl} assume un valore prossimo a $30-40 \text{ mA cm}^{-2}$ che, essendo superiore alla fotocorrente massima, non limita le prestazioni della cella. In solventi a bassa viscosità come l'ACN, la J_{dl} può essere superiore a 100 mA cm^{-2} . Per celle acquose, O'Regan e collaboratori tentarono l'inserimento del CDCA per verificare se l'aumento della bagnabilità potesse portare all'incremento della corrente che fluisce nella cella. Il CDCA assolve bene la funzione di tensioattivo grazie alla presenza di una porzione centrale idrofobica della molecola, compatibile con lo Z907, e di una porzione idrofilica data dal gruppo OH, compatibile con la titania e l'elettrolita. Risulta, infatti, determinante la configurazione della molecola dal momento che, se i tensioattivi presentano spaziatori idrofobici non sufficientemente lunghi, esso tende a disporsi orizzontalmente sulla superficie di della TiO_2 avvicinando entrambe le sue porzioni idrofiliche; in questo modo non si avrebbe apporto di miglioramenti nella bagnabilità del sistema. I risultati dell'inserimento del CDCA nella soluzione del colorante Z907, insieme all'introduzione nell'elettrolita nelle DSSC acquose, apparvero incoraggianti, con il conseguimento di un incremento di 3 volte della J_{sc} e di 10 volte della J_{dl} . Tuttavia, il basso valore di J_{sc} ottenuto, di circa 2 mA cm^{-2} , rispetto ad un valore superiore a 10 mA cm^{-2} per celle identiche con elettrolita organico a base ioduro, fa intendere che ci siano altre limitazioni che derivano dai processi di iniezione e di raccolta delle cariche. Infatti il valore della J_{dl} superiore a quello della J_{sc} dimostra che, nel caso esaminato, la fotocorrente in celle contenenti CDCA non è più limitata dalla bagnabilità [44].

3.6 Modificazioni del fotoanodo in sistemi acquosi

L'interfaccia tra fotoanodo ed elettrolita è un punto cruciale per l'efficienza delle DSSC a base acqua.

3.6.1 Trattamenti superficiali del fotoanodo

Miyasaka e i suoi collaboratori proposero una semplice attivazione interfacciale per DSSC acquose che incrementasse l'idrofilia della superficie della TiO_2 [45]. Il trattamento consiste nel praticare un *etching* dello strato mesoporoso prima della sensibilizzazione con un flusso di aria ricca di ozono (O_3 , 300 ppm) e poi sottoporlo alla luce UV per 60 min. In seguito a questo trattamento, l'angolo di contatto con l'acqua si è ridotto da 71° a 22° , la permeazione dell'elettrolita acquoso (KI 0.50 M, I_2 25 mM in $H_2O:EtOH$ 65:35) è risultata efficace e si è riscontrato anche un aumento della J_{sc} e della V_{oc} [27].

3.6.2 Barriere di Schottky

Un'altra strategia per incrementare le performance delle celle attraverso modificazioni del fotoanodo è la realizzazione di una barriera di Schottky tramite la deposizione di film di metallo nobile, nello specifico di nanoparticelle di oro (Au NPs), sullo strato di ossido semiconduttore. La barriera di potenziale, chiamata appunto barriera di Schottky (Figura 3.12), che si genera tra la TiO_2 e l'oro, deriva da un campo elettrico che si instaura tra le due superfici debolmente caricate, rispettivamente positivamente e negativamente, in seguito ad un debole flusso di elettroni dalla TiO_2 all'oro.

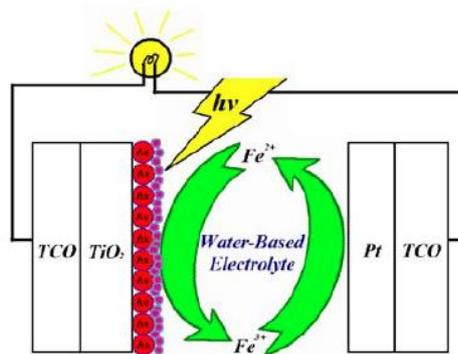


Figura 3.12 Schema di una DSSC con barriera di Schottky [46].

La presenza della barriera di Schottky impedisce all'elettrone generato dall'eccitazione della molecola di colorante di ricombinarsi con la molecola di colorante stessa ossidata oppure con la specie redox ossidata dell'elettrolita e in questo modo si incrementa l'efficienza di iniezione delle cariche. Il percorso seguito dagli elettroni si esplica attraverso lo strato metallico per effetto tunnel fino al raggiungimento della banda di conduzione della titania, secondo il funzionamento ideale della DSSC. L'applicazione della barriera di Schottky alle DSSC acquose è stata messa in atto da Lai e dai suoi collaboratori, i quali realizzarono una struttura stratificata di nanoparticelle di oro, modificate con bromuro di tetraottilammonio e presentanti gruppo ancoranti il mercapto-propil-trimetossi-silano; il sistema è illustrato in Figura 3.13:

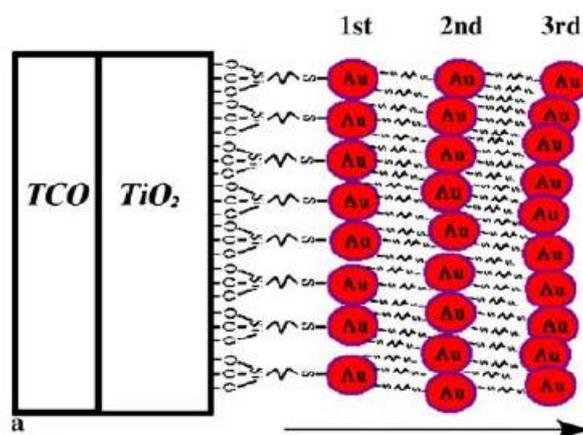


Figura 3.13 Film multistrato di nanoparticelle d'oro su TiO_2 [46].

Come colorante adsorbito sulle nanoparticelle di oro è stato scelto il mercurocromo, economico ed ecocompatibile, e per il mediatore redox si è dovuto ricorrere alla coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, dal momento che la coppia redox standard I^-/I_3^- risulta corrosiva per l'oro. La sostituzione del mediatore ha richiesto modifiche della soluzione elettrolitica acquosa, alla quale è stato aggiunto il 35% di etanolo al fine di favorire la formazione di complessi tra gli ioni ferro e l'etanolo, rispetto a quella tra ioni ferro e l'acqua, impedendone così l'idrolisi a cui sono soggetti [46]. L'effetto del rivestimento della TiO_2 con il film multistrato di Au NPs ha portato ad un incremento della J_{sc} , del FF e dell'efficienza rispetto alle celle non rivestite; tuttavia l'efficienza rimane piuttosto bassa probabilmente a causa dell'instabilità del mediatore redox e/o della selezione del colorante [27].

3.6.3 Modifiche superficiali delle nanoparticelle di TiO₂

Un'altra strategia per migliorare le caratteristiche dell'interfaccia fotoanodo/elettrolita acquoso è la modifica superficiale delle nanoparticelle di TiO₂ al fine di sopprimere le ricombinazioni elettroniche attraverso un impedimento per le specie redox ossidate all'avvicinarsi alla superficie del fotoanodo. La proposta di Spiccia e dei suoi collaboratori è la realizzazione di una barriera organica sulla superficie della TiO₂ colorata per mezzo del ottadeciltriclorosilano (ODTS). Il trattamento consiste nell'immersione di fotoanodi nella soluzione costituita da ODTS in esano, col conseguente ancoraggio dell'alchilsilossano sui siti esposti del fotoanodo colorato. Si verifica inizialmente una parziale idrolisi delle molecole da parte delle tracce d'acqua presenti nella soluzione di esano e successivamente la condensazione dei gruppi OH formatisi con gli ossidrili sulla superficie della TiO₂, oppure per intercalazione dei gruppi alchilici tra le molecole del colorante MK2. In alternativa la condensazione può avvenire direttamente tra l'ODT e gli stessi ossidrili superficiali della TiO₂, come illustrato nella Figura 3.14 [47].

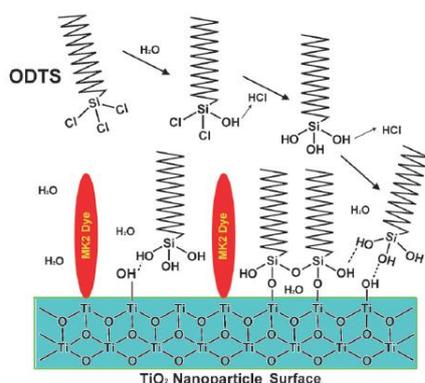


Figura 3.14 Possibile meccanismo di ancoraggio dell'ODTS alla superficie sensibilizzata della TiO₂. Immagine adattata da [47].

Questo strato formatosi impedisce alle specie presenti nella soluzione elettrolitica acquosa, come i complessi del cobalto che costituiscono il mediatore redox del sistema descritto, di avvicinarsi al fotoanodo sensibilizzato e quindi di dare luogo a fenomeni di ricombinazione. In Figura 3.15 è illustrato il confronto tra i meccanismi di ricombinazione per superfici del fotoanodo non trattate con ODTS (a) e trattate con ODTS (b).

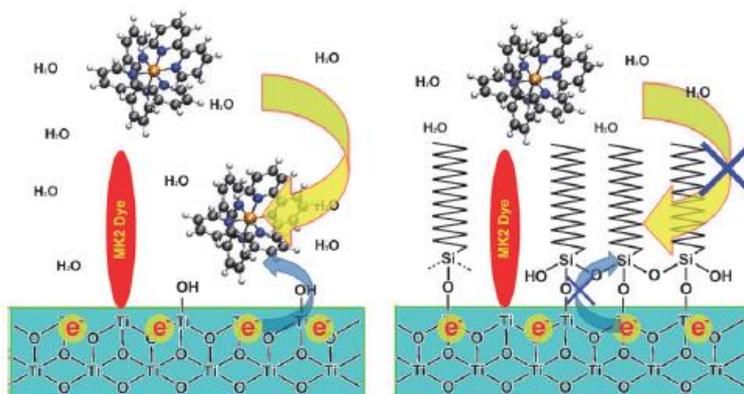


Figura 3.15 Meccanismi di ricombinazione per superficie del fotoanodo non trattata con ODTS (a) e trattata con ODTS (b). Immagine rielaborata dal riferimento [47].

3.7 *Catodi a basso costo e compatibili in acqua*

Il platino è considerato il materiale di riferimento per il catodo, grazie alla sua elevata attività catalitica e all'eccellente conduttività. Tuttavia, l'utilizzo del Pt presenta alcune problematiche quali il costo decisamente elevato e la scarsa reperibilità, fattori che limitano la produzione delle DSSC su larga scala. Inoltre il Pt può andare rapidamente in soluzione in elettroliti contenenti la coppia redox a base ioduro, portando alla formazione del composto PtI_4 e riducendo le performance della cella; inoltre il Pt non è compatibile con le nuove coppie redox a base zolfo. Tenendo conto di ciò, sono stati presi in considerazione composti di metalli di transizione (ad esempio carburi, nitruri, ...) come alternative ai catodi a base platino, data la loro efficiente attività catalitica verso le coppie redox a base zolfo e cobalto. Un altro tentativo recente è stato quello di realizzare catodi di materiali carboniosi, come nanotubi di carbonio o film di grafene, adatti specialmente per elettroliti privi di iodio.

Un'altra strada intrapresa per sostituire il platino come materiale per il catodo sono polimeri organici, adatti anche per realizzare substrati flessibili e trasparenti. In questa categoria, il materiale maggiormente preso in considerazione è il poli(3-4 etilendioossitiofene), maggiormente noto con l'acronimo PEDOT, utilizzato sia in DSSC flessibili che rigide, in combinazione a coppie redox alternative. Il vantaggio nella sostituzione del platino con il PEDOT risiede innanzitutto nell'economicità dei materiali impiegati e in tecniche di deposizione a bassa temperatura, come l'elettrodeposizione. Per quanto riguarda l'aspetto della stabilità in acqua, sono stati ottenuti risultati contrastanti. Sun e i suoi collaboratori utilizzarono un catodo di PEDOT in una DSSC in cui l'elettrolita acquoso conteneva la coppia redox tiolato/disolfuro; essi constatarono una scarsa stabilità del sistema con distacco del PEDOT dal vetro conduttivo [37]. Al contrario, il tentativo di Boschloo e dei suoi collaboratori con un elettrolita acquoso a base iodio fu promettente, con il raggiungimento di risultati migliori per il PEDOT rispetto a quelli conseguiti con il platino, sia per quanto riguarda la J_{sc} che la V_{oc} . Dal momento che entrambi i catodi hanno evidenziato una buona bagnabilità, gli autori imputarono il miglioramento delle performance fotovoltaiche alla struttura a foglia del PEDOT che aumenta l'area superficiale e quindi l'attività catalitica. Inoltre si apprezza una minore tendenza del colorante a desorbire per le DSSC in cui il catodo è stato realizzato in PEDOT: la capacità del polimero di includere nella sua matrice degli ioni capaci di adsorbirsi sulla superficie della TiO_2 previene il distacco del colorante [48].

4. L'ossido di zinco come alternativa alla titania

L'ossido di zinco è l'alternativa più immediata al TiO_2 come materiale semiconduttore nelle DSSC, in quanto i due ossidi metallici semiconduttori hanno le stesse affinità elettroniche e quasi lo stesso band gap (3.2 eV per la titania e 3.3 eV per l'ossido di zinco). L'esigenza di individuare possibili sostituti alla TiO_2 come materiale per il fotoanodo, nonostante le elevate efficienze di conversione di potenza fotovoltaica (PCE) con esso ottenute, deriva dalla sua limitata mobilità elettronica, che si traduce in un trasporto elettronico migliorabile. A questo proposito, molti studi si concentrano sullo ZnO, noto per essere caratterizzato da un'elevata mobilità elettronica e che quindi comporterebbe un più efficace trasporto elettronico; in parallelo, ciò porterebbe ad una riduzione della velocità di ricombinazione. Inoltre, una peculiarità delle polveri di ossido di zinco consiste nel poter essere sintetizzate in diverse morfologie, probabilmente le più numerose di qualsiasi ossido metallico ad oggi conosciuto. Di conseguenza, molteplici strutture di fotoanodi di ZnO possono essere disponibili per le DSSC, grazie alla crescita anisotropa dei suoi cristalli, che rende possibile la realizzazione di nanostrutture monodimensionali come *nanorods*, *nanowires* e *nanosheets*.

Nonostante queste incoraggianti premesse, fino ad ora le efficienze di conversione per le celle ottenute con l'ossido di zinco sono molto più basse di quelle ottenute con la titania (le efficienze massime raggiunte sono di 7.5% per ZnO con elettrolita liquido organico contro i 14.3% per la TiO_2) [24] [26]. Per comprendere meglio questo dato, occorre esaminare scrupolosamente i vari fenomeni che intervengono per i due diversi semiconduttori e il loro effetto sul funzionamento della DSSC. L'ambiguità dei risultati spesso riscontrati in letteratura, infatti, deriva da condizioni di prova non del tutto comparabili, dovute principalmente a differenze morfologiche degli strati mesoporosi (diametro dei pori, area superficiale interna, porosità) che influenzano le dinamiche all'interno della DSSC. A questo proposito, si è ritenuto utile riportare uno studio di Nazeeruddin et al. sulle proprietà di trasporto elettronico (iniezione, ricombinazione e trasporto) per film di ZnO e TiO_2 aventi le stesse caratteristiche morfologiche (dimensione delle particelle, area superficiale interna, diametro dei pori, porosità, spessore), ottenuti per *atomic layer deposition* (ALD) [49]. Un lavoro preliminare è stato quello di stabilire lo spessore ottimale del film, individuato, per entrambi i casi, in 5 nm; per tale spessore sono state riscontrate performance simili per la TiO_2 e per lo ZnO, dovute, però, non a simili proprietà, ma ad effetti complementari. Per lo ZnO, rispetto alla TiO_2 , si verifica una più lenta iniezione degli elettroni dallo stato eccitato del colorante alla banda di conduzione del semiconduttore perché risulta inferiore il sovrapotenziale dato dalla differenza dei livelli energetici del LUMO del colorante e dell' E_c dell'ossido di zinco. Nonostante ciò, la densità di corrente trasportata dai semiconduttori è risultata essere pressoché la stessa, di circa 7 mA cm^{-2} . Questo risultato è stato attribuito alla maggiore efficienza di raccolta delle cariche che deriva dal più rapido trasporto elettronico nello ZnO. Il valore di V_{oc} , invece, risulta in generale più elevato per le DSSC a base TiO_2 perché per lo ZnO si verifica una più alta velocità di ricombinazione degli elettroni fotogenerati con l'elettrolita. Di conseguenza da questo studio emerge che lo ZnO risulta adatto per sistemi che necessitano di un rapido trasporto elettronico, ma occorre prendere precauzioni nei confronti dei fenomeni di ricombinazioni.

Un altro fattore che concorre alle basse efficienze di conversione per sistemi a base ZnO è costituito da problematiche correlate al processo di sensibilizzazione. Una di queste è la dissoluzione dello ZnO che si verifica in presenza di coloranti acidi a base rutenio (ad esempio N3 e N719); gli ioni Zn^{2+} che si formano durante questo processo formano

agglomerati con le molecole di colorante, dando luogo ad uno strato isolante che occlude i nanopori dell'elettrodo e riduce l'efficienza di iniezione degli elettroni, in quanto le molecole di colorante che hanno formato complessi non sono più in grado di iniettare gli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore. Questo effetto deleterio si verifica perché lo ZnO è più basico della TiO₂ (il punto isoelettrico dello ZnO è ~9 mentre quello della TiO₂ è ~6), ciò implica che sia più predisposto ad essere attaccato da coloranti acidi. Occorre quindi tenere in considerazione che i protoni carbossilici presenti nei coloranti utilizzati comunemente possono attaccare la superficie dello ZnO durante l'adsorbimento del colorante. Per evitare la formazione degli aggregati Zn²⁺/colorante o dei complessi con i ligandi del colorante, sono state sviluppate strutture *core-shell* in cui i *nanowires* di ZnO (ZnO-NW) sono rivestiti di ossidi metallici (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnO). Il ruolo della *shell* è quello di proteggere la superficie del ZnO-NW in modo da sopprimere la formazione dei complessi e quindi ridurre anche le reazioni di ricombinazione tra elettroni iniettati e gli ioni triioduro alla superficie del nanowire di ZnO [24].

In merito alle criticità connesse al processo di sensitizzazione per fotoanodi di ZnO, Pugliese e collaboratori hanno condotto uno studio sistematico per valutare la durata e il pH della soluzione di colorante ideali per il sistema in questione [50]. Dal risultato di questo lavoro emerge che è opportuno ridurre il tempo di sensitizzazione in presenza di soluzioni molto concentrate di colorante, per limitare la dissoluzione dello ZnO.

I coloranti organici indolinici, invece, non hanno evidenziato i problemi di dissoluzione precedentemente descritti per i coloranti metallorganici. In particolare l'utilizzo del colorante D149 non ha rivelato reazioni chimiche indesiderate con il fotoanodo; in aggiunta, grazie all'elevato coefficiente di estinzione molare e lo spettro di assorbimento pancromatico, è in grado di garantire un consistente assorbimento della luce. Il buon funzionamento di questo colorante nelle DSSC a base ZnO è dovuto alla sua bassa acidità e dall'assenza di agenti complessanti. Inoltre l'impiego di co-adsorbenti come l'acido chenodeossicolico è una pratica diffusa ed efficace per prevenire l'aggregazione delle molecole in coloranti derivati dalle indoline. D'altra parte l'utilizzo di coloranti a base indoline ha posto problemi addizionali: la bassa interazione tra le molecole di colorante e lo ZnO, che sembra eviti la formazione di complessi, provoca una sensibilizzazione debole ed instabile. Questo effetto è osservato con la decolorazione e il desorbimento del colorante nel caso di utilizzo di elettroliti liquidi ionici o in presenza di additivi comunemente aggiunti all'elettrolita come la terbutilpiridina (TBP) [51].

Altre strategie per migliorare l'efficienza delle DSSC a base ZnO includono lo sviluppo di fotoelettrodi di ZnO con nuove architetture che impediscano la formazione di aggregati Zn²⁺/colorante e riducano le reazioni di ricombinazione tra elettroni iniettati e le specie redox; a questi provvedimenti si aggiunge la prospettiva della messa a punto di nuovi coloranti che siano adatti per i fotoelettrodi in ZnO.

4.1 Nanostrutture di ZnO

Come precedentemente affermato, uno dei vantaggi principali nell'utilizzo dell'ossido di zinco come materiale per il fotoanodo risiede nella possibilità di realizzare le polveri in un numero elevatissimo di morfologie. Le diverse nanostrutture ottenibili vanno incontro a due esigenze principali: la massimizzazione della quantità di colorante che può adsorbirsi sulla loro superficie e l'ottimizzazione del trasporto delle cariche verso il circuito esterno. Pertanto, per andare incontro alla prima esigenza, si mira ad ottenere un elevato rapporto area superficiale/volume che provveda a garantire al film un elevato adsorbimento del

colorante e quindi un'elevata efficienza di immagazzinamento della luce (η_{LHE}). Per garantire il trasporto veloce e diretto delle cariche, invece, si ricorre a morfologie che tendano a ridurre il più possibile la presenza di bordi di grano e difetti che agiscono da centri di ricombinazione. Rispondono a questa caratteristica le strutture monodimensionali, come i *nanorods* o i *nanowires*, ancora più efficaci se allineate verticalmente rispetto al substrato. Le performance delle DSSC con molte di queste nanostrutture monodimensionali, però, sono spesso limitate dalla limitata area superficiale disponibile per l'adsorbimento del colorante. Come compromesso tra un'elevata area superficiale ed elevata velocità di trasporto degli elettroni, sono state sviluppate nanostrutture di ZnO bidimensionali.

I parametri su cui si può intervenire per migliorare l'efficienza di una DSSC a base ZnO sono l'efficienza di immagazzinamento della luce da parte del colorante (η_{LHE}), l'efficienza di iniezione degli elettroni da parte del colorante (η_{inj}) e l'efficienza di raccolta degli elettroni da parte dell'elettrodo (η_{coll}).

Per incrementare la η_{LHE} si è ricorso alla modifica superficiale delle nanostrutture di ZnO allo scopo di aumentare l'area superficiale disponibile all'adsorbimento del colorante. Per quanto riguarda l'incremento della η_{coll} sono state sviluppate nanostrutture monodimensionali orientate nella direzione di trasporto degli elettroni; un'elevata η_{coll} non porta soltanto all'incremento della J_{sc} , ma anche della V_{oc} perché implica un tempo di vita più lungo degli elettroni nel semiconduttore e minore propensione alle ricombinazioni. L'efficienza di iniezione degli elettroni η_{inj} , invece, dipende essenzialmente dall'accoppiamento elettronico tra il colorante e il semiconduttore [24].

A titolo di esempio si riportano in Figura 4.1 le immagini al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) di tre microstrutture che saranno sintetizzate e utilizzate nel lavoro di tesi: *desert roses* (a), *multipods* (b) e *microwire* (c).

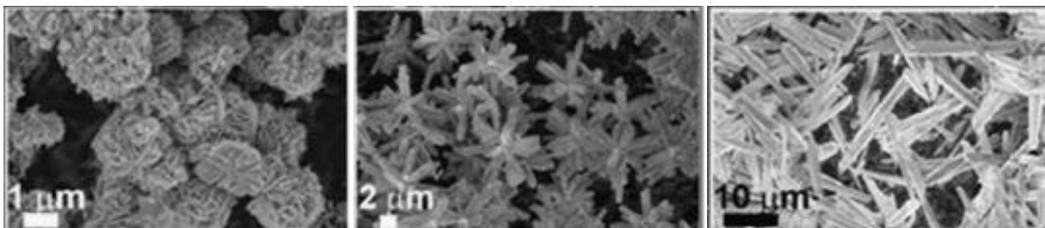


Figura 4.1 Immagini al FESEM di tre microstrutture di ZnO: (a) *desert roses*, (b) *multipods*, (c) *microwires* [52].

5. Materiali e metodi

Si è parlato nel Capitolo 4 della peculiarità dell'ossido di zinco di poter essere sintetizzato in una grande varietà di morfologie. L'intento della presente tesi è quello di sfruttare questa interessante proprietà per ottimizzare l'architettura di fotoanodi per DSSC acquose, attraverso l'impiego di micro e nanostrutture di ZnO a morfologia controllata. Le polveri di ZnO che sono state sintetizzate e sperimentate in questo studio presentano una nanostrutturazione tridimensionale progettata allo scopo di combinare il rapido trasporto elettronico che caratterizza il materiale ad un'elevata area superficiale disponibile all'adsorbimento del colorante. Sono riportati in letteratura diversi metodi di sintesi per micro e nanostrutture di ZnO. Nel presente lavoro di tesi si è scelto di condurre le sintesi per via idrotermale, adottando quindi una tecnica semplice, poco dispendiosa dal punto di vista energetico e strumentale, sostenibile sul piano ecologico e della sicurezza, di conseguenza adatta alla logica di sostenibilità delle DSSC acquose e ad una possibile estensione su scala industriale [53].

5.1 Sintesi e caratterizzazione di polveri di ossido di zinco a morfologia controllata

5.1.1 Sintesi idrotermale di polveri di ossido di zinco a morfologia controllata

Il metodo di sintesi che è stato adottato per ottenere le particelle di ossido zinco a morfologia controllata è la sintesi idrotermale, selezionata tra le altre tecnologie disponibili per i notevoli vantaggi che essa apporta all'intero processo [53]:

- basse temperature di sintesi (inferiori a 90 °C);
- ottenimento di una singola fase cristallina con struttura di tipo wurtzite;
- assenza di catalizzatori;
- utilizzo di un'apparecchiatura semplice;
- controllo rigoroso della morfologia;
- utilizzo di reagenti poco costosi, ecologici e non pericolosi;
- prospettive di produzione su larga scala.

Nei paragrafi seguenti saranno descritte le metodologie di sintesi di quattro strutture di ZnO:

- *desert roses* (DRs);
- *multipods* (MPs);
- *microwires* (MWs);
- nanoparticelle ad elevata area superficiale (NPs).

Il meccanismo di crescita che nella sintesi idrotermale si ipotizza porti alla formazione delle differenti morfologie di particelle è il seguente. In primo luogo, i gruppi ossidrilici di una base reagiscono con i cationi zinco Zn^{2+} attraverso interazioni di coordinazione o elettrostatiche che portano alla formazione delle unità di crescita $Zn(OH)_4^{2-}$ (Equazioni 5.1 e 5.2):





Le polveri di ZnO nucleano dalla soluzione di Zn(OH)_4^{2-} formando aggregati di diversi nuclei (Equazione 5.3):



Nelle sintesi presentate, per DRs, MPs e MWs la base è costituita dall'idrossido di potassio (KOH), per le NPs dall'idrossido di sodio (NaOH).

5.1.1.1 Procedura di sintesi di micro-particelle: Desert Roses (DRs), Multipods (MPs), Microwires (MWs)

La procedura di sintesi per ottenere le morfologie del tipo *desert roses*, *multipods* e *microwires* è la stessa, ciò che varia sono i rapporti tra le concentrazioni molari dei precursori, il nitrato di zinco esaidrato ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma Aldrich) e l'idrossido di potassio (KOH, 85% Sigma-Aldrich).

Le quantità dei reagenti (riferite a 100 mL di soluzione) e i rispettivi rapporti molari sono riassunti per le tre microstrutture in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Quantità e rapporti molari precursori.

	Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O	KOH	[KOH]: [Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O]
	[g]	[g]	
DRs	14.8	5.580	2:1
MPs	14.8	22.339	8:1
MWs	14.8	33.497	12:1

I passaggi generali per condurre la sintesi sono i seguenti:

- i. Si preparano due soluzioni separate di $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e KOH in 100 ml di H_2O bidistillata (da Direct-Q System, Millipore) cadauna mantenendo i due sistemi in agitazione magnetica.
- ii. Si aggiunge goccia a goccia la soluzione di $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a quella di KOH mantenendo il sistema in agitazione (Figura 5.1):



Figura 5.1 Gocciolamento della soluzione di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nella soluzione di KOH .

- iii. Il gel ottenuto, contenuto in un recipiente chiuso di Teflon, è mantenuto per 4 h in muffola a $76\text{ }^\circ\text{C}$.
- iv. Dopo il trattamento termico, le polveri sono separate dal liquido di reazione e sottoposte a lavaggio con acqua bidistillata per neutralizzare il pH. Il lavaggio è eseguito versando un'abbondante quantità di acqua sulle polveri adagiate su un filtro, a sua volta posizionato su un colino di ceramica (Buchner); quest'ultimo è inserito in una beuta collegata ad una linea a vuoto: la depressione che si genera determina la discesa della fase liquida nel recipiente, come si può vedere in Figura 5.2. Il lavaggio termina quando il pH delle polveri è stato neutralizzato, ovvero raggiunge il valore di 7.



Figura 5.2 Lavaggio delle polveri e neutralizzazione del pH.

- v. Le polveri sono lasciate ad essiccare in stufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte in aria. Al momento del prelievo dalla stufa, sono disponibili le polveri di ZnO con la morfologia desiderata (DRs, MPs o MWs) (Figura 5.3):



Figura 5.3 Polveri di ZnO.

Per comprendere l'influenza delle condizioni di sintesi sulla determinazione della morfologia, occorre analizzare i meccanismi di nucleazione e crescita dei cristalli. Alle basse temperature a cui è stata condotta la reazione (circa 70 °C), sia i meccanismi di nucleazione che di crescita delle strutture di ZnO procedono lentamente, portando alla formazione di composti termodinamicamente stabili. Infatti, le strutture di nucleazione tendono ad aggregare e seguono il percorso energetico a più bassa energia. Essendo la faccia (001) la superficie a più alta energia dei cristalli di wurtzite, l'asse c risulta la direzione più veloce di crescita. I cristalli crescono secondo strutture monodimensionali filiformi, denominate comunemente con il termine inglese *wire*, nel caso dei MPs e dei MWs; nel caso delle DRs, invece, si sviluppano delle strutture bidimensionali a forma di petalo. È chiaro che la concentrazione dei gruppi ossidrilici $[\text{OH}]^-$ gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle differenti morfologie, perché questi interagiscono con i precursori dello ZnO in fase di formazione dei cristalli. In particolare, si osserva che incrementando il rapporto molare tra KOH e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cioè incrementando la concentrazione di OH^- in soluzione, si ottiene uno spostamento della morfologia da DRs ai MPs fino ai MWs. Infatti, ad elevate concentrazioni di OH^- , cioè nelle condizioni di sintesi dei MWs, sono più rapide sia la nucleazione che la crescita, rispetto a quanto accade per le condizioni di sintesi delle altre morfologie, perciò si formano una grande quantità di nuclei di ZnO rapidamente e allo stesso tempo. Al contrario, per concentrazioni inferiori di OH^- si hanno crescita e nucleazione più lente, così le unità di cristallizzazione (i *wire* e i petali di MPs e DRs rispettivamente) tendono ad aggregare, seguendo il cammino energetico a minore energia. Queste strutture filiformi dipartono dalla zona centrale per formare l'architettura tipica dei MPs [54].

Le misure di area superficiale specifica Braunauer-Emmet-Teller (BET) sono state effettuate in letteratura con misure di adsorbimento di azoto a 77 K in un intervallo di pressioni di 0.1-0.3 p/p_0 . La Figura 5.4 mostra isoterme di tipo III per tutti i tipi di campioni di ZnO, tipiche di materiali non porosi. La presenza di nanostrutture a petali per le DRs porta ad un certo livello di porosità, che incrementa il valore di S_{BET} e porta al manifestarsi di un ciclo di isteresi tra 0.6 e 0.9 p/p_0 , attribuito a porosità interparticellari. Per gli altri campioni gli autori hanno ottenuto livelli più bassi di S_{BET} date le superfici più lisce e la riduzione di asperità per MPs e la loro assenza per i MWs [54].

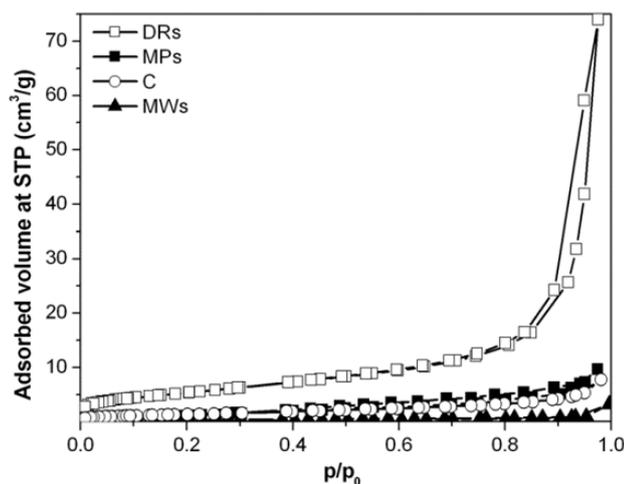


Figura 5.4 Isotherme di adsorbimento di azoto per le diverse morfologie di ZnO [54**Errore. Il segnalibro non è definito.**].

5.1.1.2 Procedura di sintesi di nanoparticelle ad elevata area superficiale (NPs)

Le nanoparticelle ad elevata area superficiale sono dei nanocristalli di ZnO (ZnO NCs). I nanocristalli di ZnO (ZnO NCs) sono sintetizzati con sintesi per via umida a partire da soluzioni in metanolo di zinco acetato diidrato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e idrossido di sodio (NaOH). Le quantità e i rapporti molari dei precursori sono riportati in Tabella 5.2. Le quantità in grammi di zinco acetato e idrossido di sodio sono riferite ad un volume di metanolo rispettivamente di 42 mL a 23 mL [55].

Tabella 5.2 Quantità e rapporti molari precursori per realizzazione di ZnO NCs [55].

	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	NaOH [g]	$[\text{NaOH}]: [\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
ZnO NCs	0.818	0.289	1:1.194

La procedura di sintesi dei NCs è riportata nel dettaglio qui di seguito [55]:

- i. Si dissolvono 0.818 g (3.73 mM) di $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 42 mL di metanolo in un pallone da 100 mL e si scalda la soluzione ottenuta fino a 60 °C sotto vigorosa agitazione.
- ii. Quando la temperatura raggiunge i 60 °C, si aggiungono, nella soluzione di zinco acetato, 318 μL di acqua bidistillata e, goccia a goccia, una soluzione di 0.289 g (7.22 mM) di NaOH in 23 mL di metanolo.
- iii. La miscela di sintesi risultante è mantenuta, in agitazione continua, a 60 °C per 2.15 h e in seguito lavata per due volte con etanolo fresco, usando un processo ripetuto di centrifugazione e ridispersione.

Con la sintesi idrotermale, si ottengono nanocristalli di forma sferica, ben dispersi, di diametro di circa 14 nm. La letteratura indica, infatti, di mantenere il rapporto molare delle concentrazioni di $\text{Zn}^{2+}:\text{OH}^-$ tra 1:1.16 e 1:1.95 per ottenere particelle di ZnO con diametro

inferiore a 15 nm. I diffrattogrammi a raggi X mostrano che i ZnO NCs sono di una singola fase a struttura cristallina di tipo wurtzite, a significare che la sintesi è stata in grado di determinare un alto grado purezza cristallografica. [55].

Le misure BET hanno fornito i seguenti valori di area superficiale riportati nella Tabella 5.3; si è deciso di riportare anche il valore S_{BET} di particelle commerciali come confronto.

Tabella 5.3 Valori di area superficiale per le diverse morfologie delle polveri di ZnO [54].

	Area BET [m ² /g]
<i>Desert Roses</i> (DRs)	15.72
<i>Multipods</i> (MPs)	0.95
<i>Microwires</i> (MWs)	1.17
Particelle commerciali	5.01
Nanoparticelle ad alta area superficiale (NPs)	61.42

Data la bassa area superficiale dei MWs riscontrata dalle misure BET, essi non sono stati presi in considerazione per realizzare le paste per i fotoanodi delle DSSC. Si ricorda, infatti, che sono ricercate le morfologie che consentono di offrire una considerevole area superficiale per l'adsorbimento del colorante.

5.2 Caratterizzazione di polveri di ossido di zinco a morfologia controllata

Le polveri di ZnO sintetizzate sono state sottoposte a caratterizzazioni in primo luogo per verificare il grado di cristallinità e la purezza cristallografica con un'analisi di diffrazione ai raggi X. Sono state anche condotte indagini morfologiche sulle polveri, per accertare l'ottenimento della morfologia desiderata, tramite microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM).

5.2.1 Diffrazione ai raggi X

La diffrazione ai raggi X (*X-ray diffraction*, XRD) è una tecnica di indagine che fornisce informazioni sulla struttura cristallografica, la composizione chimica e le proprietà cristalline di materiali in forma di film sottili o polveri. Il segnale che si registra è l'intensità del raggio X diffratto dal campione come funzione dell'angolo formato tra il raggio incidente e il raggio diffratto [56]. In un esperimento di diffrazione, un fascio di raggi X monocromatico, avente lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza della distanza interatomica tra i piani cristallini del materiale, viene diffratto in tutte le direzioni. Gran parte della radiazione che diffonde da un atomo maschera le radiazioni che provengono dagli atomi vicini; tuttavia, il segnale dei raggi X che colpiscono determinati piani cristallografici ad angoli specifici viene rafforzato: questo fenomeno prende il nome di diffrazione [57]. La relazione che definisce la condizione di interferenza costruttiva e, quindi, di diffrazione, tra la lunghezza d'onda (λ) e l'angolo di incidenza (θ) del fascio di raggi X e la distanza (d_{hkl}) tra due piani di diffrazione del materiale è espressa dalle leggi di Bragg (Equazione 5.4):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5.4)$$

Si ricorda che la condizione di interferenza costruttiva si ripete ogni volta che la distanza percorsa dal raggio tra un piano cristallino e uno adiacente è pari ad un numero intero di volte la λ del raggio X incidente; dunque, per esprimere la relazione in modo più generale, il primo membro dell'equazione di Bragg è stato moltiplicato dal numero intero n . Il confronto tra i fenomeni di interferenza distruttiva (a) e costruttiva (b) è illustrato in Figura 5.5:

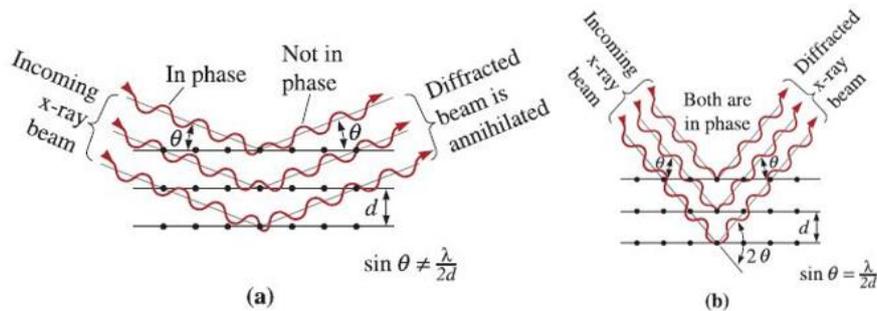


Figura 5.5 Legge di Bragg: interferenza distruttiva (a) e costruttiva (b). Adattato da [57].

Un diffrattometro (Figura 5.6) è costituito da un generatore di fasci X monocromatici e di un detector dei raggi X diffratti che registra l'angolo θ a cui il fascio è diffratto, dando il *pattern* caratteristico di diffrazione. Essendo nota la lunghezza del fascio X incidente, con la legge di Bragg si può determinare la distanza interplanare e l'identità dei piani che causano diffrazione [57].

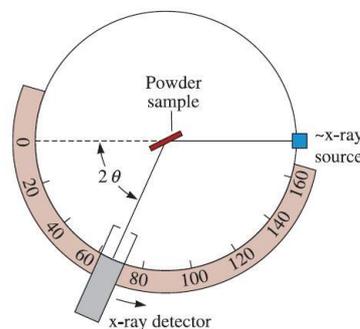


Figura 5.6 Diffrattometro a raggi X [57].

Il diffrattometro utilizzato per l'analisi delle polveri di ZnO è un X'Pert con sorgente del raggio Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) in configurazione θ - 2θ Bragg-Brentano. La preparazione delle polveri di ZnO per l'analisi prevede la loro dispersione in etanolo; successivamente 200 μL della dispersione sono stati depositati su un wafer di silicio che costituisce il portacampione. Tutte le polveri sono state testate con un angolo 2θ compreso tra 20° e 65° ; il segnale è acquisito ad ogni intervallo angolare di 0.02° . Ogni spettro è stato confrontato con uno spettro standard riportato nel database cristallografico presente nel software dello strumento (X'Pert Data Analysis, JCPDS-ICDD).

5.2.1.1 Microscopia elettronica a scansione ad emission di campo (FESEM)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica versatile e non distruttiva, in grado di fornire informazioni dettagliate sulla morfologia e la composizione della superficie del campione analizzato. Il FESEM si differenzia dal comune SEM per la tipologia di sorgente emettitrice. Infatti, mentre la tecnologia tradizionale è basata sull'emissione di corrente per effetto termoionico dal riscaldamento di un filamento di tungsteno (W) o esaboruro di lantanio (LaB_6), nel caso del *field emission gun* (FEG), il generatore del fascio elettronico nel FESEM, l'emissione è prodotta sottoponendo il filamento ad forte gradiente di potenziale elettrico. Il FEG è di solito un filamento di tungsteno terminante con un'estremità molto appuntita, di raggio pari a circa 100 nm. Questo dettaglio permette di concentrare il campo elettrico su uno spessore di materiale molto piccolo, fattore che fa abbassare notevolmente la funzione lavoro del metallo e quindi permettere agli elettroni di abbandonare il catodo per effetto tunnel. L'apparecchio utilizzato nel corso del lavoro di tesi è il SUPRATM 40 (ZEISS) uno strumento estremamente versatile capace di fornire immagini di alta qualità per molte applicazioni nel campo della nanotecnologia. Il FESEM può essere considerato uno strumento ad alto vuoto, essendo la zona del cannone elettronico ad una pressione inferiore a 1×10^{-7} Pa. L'alto grado di vuoto è una condizione indispensabile per permettere al fascio elettronico di raggiungere il campione senza andare in contro ad urti con eventuali molecole di gas che causerebbero la dissipazione di parte della loro energia o il verificarsi di scariche elettriche. Il FESEM permette di produrre immagini chiare, con limitate distorsioni elettrostatiche e con una risoluzione spaziale inferiore a 2 nm (3-6 volte migliore del SEM). Il FESEM possiede due anodi per la focalizzazione elettrostatica: tra la punta che emette il campo elettrico e il primo anodo c'è una differenza di potenziale tra 0 e 5 kV, detta tensione di estrazione, che controlla la corrente di emissione (1-20 μA); tra il catodo e il secondo anodo è impostata una tensione di 1-30 kV, detta tensione di accelerazione, che serve a determinare la velocità con cui gli elettroni si muovono nella colonna. Questa tensione, insieme al diametro del fascio, determina la risoluzione, ovvero la capacità di distinguere due punti vicini come entità separate (se aumenta la tensione, migliora la risoluzione). Per distinguere un dettaglio sulla superficie del campione occorre che il fascio sia più piccolo del oggetto stesso da rilevare; per questo motivo si usano delle lenti elettromagnetiche per condensare il fascio elettronico. Un altro parametro importante è la profondità di campo che rappresenta la capacità di mettere a fuoco dettagli che si trovano a diversa distanza dal fuoco; questo può essere problematico se la superficie presenta grandi variazioni topografiche. Delle apposite lenti obiettivo (aperture) sono utilizzate per regolare l'ampiezza del fascio e quindi restringerlo per migliorare la profondità di campo [56].

I segnali provenienti dal campione sono raccolti dal detector per formare un'immagine o per analizzare la superficie del campione; esso può derivare da [58]:

- Elettroni che hanno subito urti anelastici, detti elettroni secondari (*secondary electrons*, SE) con energia < 50 eV. Essi danno informazioni sulla topografia: il contrasto topografico deriva dalla forte sensibilità degli elettroni secondari generati dall'angolo di incidenza del fascio primario sul campione.
- Elettroni retrodiffusi (*back scattered electrons*, BSE), con energia > 50 eV, prodotti da interazioni elastiche degli elettroni del fascio con i nuclei degli atomi nel campione. Le immagini ottenute con i BSE discriminano in base al numero atomico: gli elementi con elevato numero atomico danno luogo ad immagini più chiare rispetto a quelli a basso numero atomico.

- Raggi X caratteristici, la cui energia può essere misurata e utilizzata per individuare la composizione chimica superficiale con la tecnica denominata *energy dispersive spectroscopy* (EDS).

La preparazione di un campione da sottoporre ad osservazione al FESEM prevede la realizzazione di una sospensione della polvere in un opportuno solvente al fine di ricercare l'isolamento degli aggregati della polvere per agevolarne l'osservazione. Nel caso specifico, l'operazione è stata eseguita tramite la dispersione di 1 mg di polvere in 1.5 mL di H₂O bidistillata. Per assicurarsi che la dispersione fosse il più possibile omogenea, il sistema è stato immerso per 5 min in un bagno ad ultrasuoni con frequenza di 59 kHz. Al termine di questa operazione, 10 µL della dispersione sono stati depositati su un portacampione costituito in wafer di silicio.

5.3 Formulazione di paste di ZnO per fotoanodi di DSSC

Per ottenere le paste di ZnO che costituiscono il fotoanodo, le polveri ottenute dalle sintesi descritte nel Paragrafo 5.1.1 sono state disperse in una soluzione composta da:

- 67 vol% etanolo
- 33 vol% acqua
- 1 vol% acido acetico

Il rapporto in massa tra le polveri di ZnO e la soluzione è stato mantenuto pari a 1:2. La miscela ottenuta è stata successivamente sottoposta a sonicazione (con onde sonore aventi frequenza pari 80 kHz per 4 h) al fine di ottenere una sospensione omogenea che verrà utilizzata come pasta per realizzare i fotoanodi delle DSSC [50].

5.4 Preparazione degli elettroliti

5.4.1 Elettrolita acquosi liquidi e gel

Gli elettroliti utilizzati per la gran parte del lavoro sperimentale hanno come unico solvente l'acqua e come mediatore redox la coppia ioduro/triioduro. Alla formulazione è stato aggiunto come tensioattivo l'acido chenodesossicolico (CDCA, Sigma Aldrich, ≥97%), tipico additivo utilizzato nelle soluzioni elettrolitiche acquose per incrementare la bagnabilità tra l'elettrolita e il fotoanodo [59].

La procedura per l'ottenimento dell'elettrolita acquoso liquido è la seguente:

- si inserisce il CDCA all'acqua bidistillata fino a saturazione e si mantiene il sistema in agitazione magnetica a 40 °C per una notte;
- si filtra la soluzione per eliminare l'eccesso di CDCA;
- si aggiungono al sistema i precursori della coppia redox lo ioduro di sodio (NaI) e lo iodio (I₂) nelle concentrazioni di 3 M e 20 mM, rispettivamente.

Per ottenere l'elettrolita gel si è addizionato all'elettrolita liquido descritto il 3% in peso di agente gelificante carbosimetilcellulosa (CMC, PM 250 000).

5.4.2 Elettrolita organico

Per confronto è stato anche utilizzato un elettrolita organico avente il metossipropionile (MPN) come solvente e al quale è stato addizionato:

- 0.95 M di PMIm-I (1-metil-3-propilimidazolo ioduro)
- 0.40 M di BzIm (benzimidazolo)
- 0.10 M di GuSCN (tiocianato di guanidinio)
- 0.10 M di I₂ (iodio)
- 0.025 M di MgI₂ (ioduro di magnesio)

5.5 Preparazione delle soluzioni dei coloranti

Nel presente lavoro di tesi sono state testate diverse soluzioni di coloranti, che si differenziano per tipologia e concentrazione di colorante e del co-adsorbente CDCA (Sigma Aldrich, ≥97%).

I coloranti utilizzati, la cui struttura chimica è illustrata in Figura 5.7, sono i seguenti:

- D131: acido 2-ciano-3-[4-[4-(2,2-difenileneil)fenil]-1,2,3,3a,4,8b-esaidrociclopent[b]indol-7-il]-2-propenoico (Mitsubishi Paper Mills Limited)
- D149: acido 5-[[4-[4-(2,2-difenileneil)fenil]-1,2,3-3a,4,8b-esaidrociclopent[b]indol-7-il]metilene]-2-(3-etil-4-osso-2-tiosso-5-tiazolidinildene)-4-osso-3-tiazolidinacetico (Mitsubishi Paper Mills Limited)
- D205: acido 5-[[4-[4-(2,2-difenileneil)fenil]-1,2,3,3a,4,8b-esaidrociclopent[b]indol-7-il]metilene]-2-(3-octil-4-osso-2-tiosso-5-tiazolidinildene)-4-osso-3-tiazolidinacetico (Mitsubishi Paper Mills Limited)

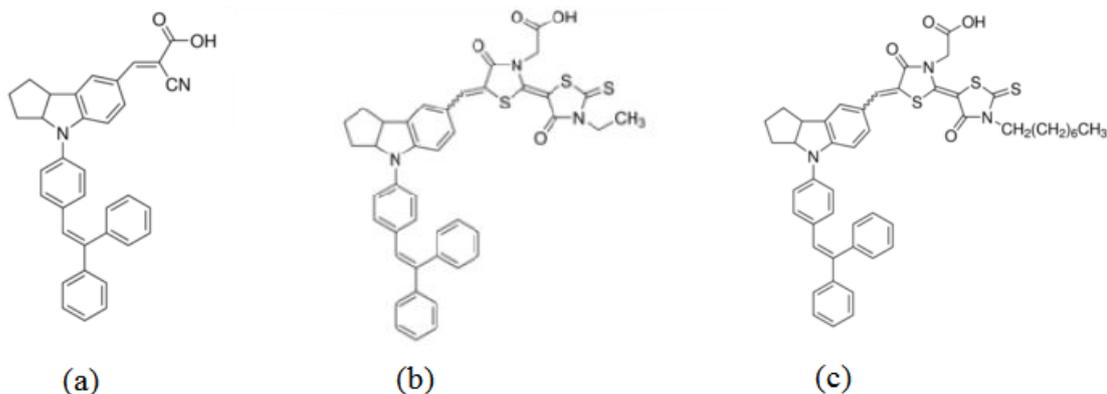


Figura 5.7 Strutture chimiche dei coloranti: D131 (a), D149 (b), D205 (c). Adattato da: [60].

La procedura di preparazione delle soluzioni dei coloranti prevede le seguenti fasi:

- si pesano le polveri di coloranti e CDCA;
- si realizza la soluzione miscelando uguali volumi di acetonitrile (ACN) e terbutanolo (t-BuOH);
- si uniscono le polveri dei coloranti alla soluzione e si sottopone il sistema ad agitazione magnetica a circa 40 °C; si esegue un breve passaggio intermedio di omogenizzazione in bagno ad ultrasuoni, e infine si mantiene in agitazione magnetica per una notte a temperatura ambiente.

In Tabella 5.4 sono descritte le composizioni delle soluzioni di coloranti preparate ed utilizzate nelle DSSC.

Tabella 5.4 Soluzioni di coloranti.

	Dye		CDCA		[Dye] / [CDCA]	t-BuOH	ACN
	[g]	[mM]	[g]	[mM]		[mL]	[mL]
D131	0.0102	0.5	0.0141	0.9	1:1.8	20	20
	0.0128	0.5	0.1763	9	1:18	25	25
	0.0039	0.5	0.0999	17	1:34	7.5	7.5
	0.0039	0.5	0.1469	25	1:50	7.5	7.5
D149	0.0148	0.5	0.0141	0.9	1:1.8	20	20
D205	0.0165	0.5	0.0141	0.9	1:1.8	20	20

5.6 Preparazione di DSSC

5.6.1 Preparazione fotoanodo

Il primo passaggio per la realizzazione del fotoanodo è il lavaggio del vetro conduttivo (FTO) in tre passaggi successivi in:

- acqua calda e tensioattivo;
- acetone;
- etanolo.

Una volta che il vetro è completamente asciugato, operazione che può essere velocizzata con l'applicazione di un getto di aria compressa, si procede con la stesura della pasta. Prima di applicare la pasta occorre sonicarla brevemente per rendere più omogenea la sospensione. In questo lavoro di tesi sono state impiegate due tecniche di applicazione della pasta.

La prima è lo *screen printing*, una tecnica serigrafica che prevede l'utilizzo di un telaio sul quale è stato realizzato un *pattern* costituito da fori di forma quadrata della dimensione che si desidera impartire allo *spot* di strato attivo che costituisce il fotoanodo; nel caso specifico l'area dei fori è pari a 0.25 m². Le fasi da seguire per ottenere i fotoanodi sono le seguenti:

- i. si posiziona il telaio su una lastra di vetro preparata e disposta con il lato conduttivo rivolto verso l'alto (a contatto con il telaio);
- ii. si deposita una striscia di pasta all'esterno del *pattern* e con una racla la si distende, in due passate successive (la prima in un verso e la seconda nel verso opposto), applicando una pressione il più possibile uniforme;
- iii. si taglia la lastra con una punta diamantata in rettangoli della dimensione di 2 cm × 1.5 cm ciascuno per ottenere i singoli fotoanodi.

I principali vantaggi di questa tecnica consistono nella possibilità di realizzare molti fotoanodi contemporaneamente e con caratteristiche riproducibili.

La tecnica del *doctor blading*, invece, consiste nella stesura della pasta tramite l'utilizzo di una bacchetta di vetro; lo *spot* è definito da una finestra di area pari a 0.25 m^2 realizzata su una maschera costituita da un film di nastro adesivo di opportuno spessore. La maschera è applicata sul singolo rettangolo di vetro, tagliato delle dimensioni di $2 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$, pertanto con questa tecnica è possibile realizzare un solamente singolo fotoanodo alla volta (Figura 5.8).

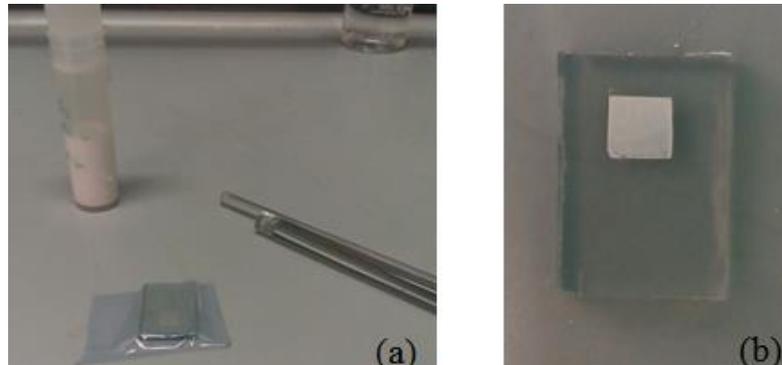


Figura 5.8 *Doctor blading*: stesa della pasta di ZnO (a) e ottenimento dello *spot* (b).

Gli elettrodi su cui è stato realizzato lo *spot* con la pasta di ZnO sono sottoposti a trattamento termico:

- i. un primo passaggio su piastra riscaldante a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min, al fine di eliminare il solvente all'interno della pasta;
- ii. un secondo passaggio di sinterizzazione in muffola con rampa di temperatura di circa $13 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, con mantenimento a tale temperatura per 10 min.

5.6.2 Preparazione del catodo

I catodi delle celle sono realizzati mediante deposizione di uno strato di catalizzatore in platino (Pt) sul vetro conduttivo, tagliato precedentemente in rettangoli della dimensione di $2 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$. I vetri, prima di essere tagliati, sono stati lavati con la procedura precedentemente descritta; dopo il taglio è stato ripetuto il lavaggio in etanolo per eliminare eventuali contaminazioni. Al fine di ottenere uno strato il più possibile uniforme, la deposizione si effettua in due passaggi distinti, secondo la procedura descritta di seguito:

- i. si deposita una goccia del precursore del platino (una soluzione di acido esacloroplatinico (H_2PtCl_6) con concentrazione 5 mM in etanolo) sul lato conduttivo del vetro;
- ii. si lascia evaporare il solvente per circa 15 min;
- iii. si esegue la decomposizione del H_2PtCl_6 su una piastra riscaldante a $420 \text{ }^\circ\text{C}$ per 15 min (Figura 5.9);
- iv. si lasciano raffreddare i contro elettrodi e si pratica una seconda deposizione di H_2PtCl_6 ;
- v. si ripete il trattamento di decomposizione su piastra riscaldante a $420 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min (Figura 5.9).



Figura 5.9 Realizzazione dei contro elettrodi: decomposizione del H_2PtCl_6 .

5.6.3 Sensitizzazione

Il processo di sensitizzazione consiste nel chemisorbimento delle molecole di colorante sullo strato mesoporoso dell'ossido semiconduttore. Il processo è eseguito mediante l'immersione del fotoanodo nella soluzione del colorante quando esso si trova ad una temperatura di circa $70\text{ }^\circ\text{C}$; il fotoanodo può provenire direttamente dal raffreddamento successivo al trattamento sinterizzazione, oppure dal trattamento di attivazione (a $450\text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min) che si esegue se il fotoanodo è stato realizzato in un periodo non immediatamente precedente alla preparazione della DSSC. Il processo di immersione nel colorante deve essere eseguito al buio (il fotoanodo in questa fase è sensibile alla luce) e può essere condotto in condizioni di agitazione o statiche. Le celle realizzate in questo lavoro sono state sensitizzate senza l'applicazione dell'agitazione per non rendere troppo aggressivo il processo, già particolarmente delicato per l'ossido di zinco, materiale sensibile alla corrosione in ambiente acido. Il tempo del trattamento è stato fatto variare nel lavoro di tesi allo scopo di individuare la durata ideale del trattamento per il sistema in esame.

Dopo il processo di immersione nella soluzione elettrolitica, il fotoanodo è sottoposto ad un rapido lavaggio in acetone per rimuovere le molecole di colorante presenti sulla sua superficie non chemisorbite. Prima di procedere con l'inserimento dell'elettrolita e della chiusura della cella, è opportuno attendere l'evaporazione del solvente, se necessario, accelerando il processo con un debole getto di aria compressa.

5.6.4 Inserimento dell'elettrolita e assemblaggio della cella

La fase di inserimento dell'elettrolita e di chiusura della cella si differenzia per elettroliti gel e liquidi.

Nel primo caso, si deposita sul fotoanodo sensitizzato una quantità di elettrolita gel sufficiente al ricoprimento (pari a circa di 2 mg) e, in seguito, si chiude la cella con un processo di pressatura. Il materiale utilizzato come sigillante è un film adesivo polimerico in un polimero commerciale, il Surlyn[®], prodotto dalla nota azienda chimica DuPont. Esso consiste in una resina ionomerica che presenta gruppi carichi ionicamente, in grado di aderire al vetro. Il film polimerico è tagliato in cornici che inquadrano lo *spot* di strato attivo; in questo lavoro è stato utilizzato un film di spessore pari a $50\text{ }\mu\text{m}$ con lato esterno di 12 mm e lato interno di 7 mm. Prima di essere adagiata tra gli elettrodi, la cornice polimerica viene lavata con etanolo e lasciata asciugare.

Durante il processo di sigillatura, l'anodo e il catodo sono interposti tra i due piatti di una pressa e tra i due elettrodi è posizionato il film polimerico; l'applicazione simultanea di calore e pressione determina il rammollimento del polimero e quindi il consolidamento della

giunzione. Si è stabilito di eseguire la pressatura alla temperatura di 110 °C per un tempo di applicazione della pressione variabile tra 20 e 30 s; l'operazione può essere ripetuta, per un tempo più breve, se si reputa che l'adesione non sia perfetta.

Nel caso dell'elettrolita liquido, il processo appena descritto di assemblaggio della cella viene effettuato prima dell'inserimento della soluzione elettrolitica. Per permettere l'ingresso dell'elettrolita nella cella, si esegue un taglio di circa 0.5 mm su un lato delle cornici di Surlyn®: questa apertura verrà posizionata in modo da costituire un piccolo canale comunicante con l'esterno della cella. L'inserimento dell'elettrolita liquido è effettuato in una camera a vuoto; i passaggi principali sono i seguenti:

- i. si sottrae l'aria presente all'interno della cella tramite il collegamento con la linea a vuoto;
- ii. si depone una goccia di elettrolita in corrispondenza del canale realizzato nel Surlyn®;
- iii. si immette nuovamente l'aria nella camera e la differenza di pressione tra l'esterno e l'interno della cella forza l'ingresso dell'elettrolita;
- iv. si estrae la cella dalla camera e la si pulisce prima con la carta assorbente e poi con l'aria compressa per rimuovere l'eccesso di elettrolita;
- v. si sigilla la cella in corrispondenza dell'apertura del Surlyn® con una colla bicomponente costituita da bisfenolo A ed epicloridina.

In Figura 5.10 (a) e (b) sono riportati, rispettivamente, un esempio di cella con elettrolita gel e con elettrolita liquido; esse si possono facilmente distinguere dal diverso sistema di sigillatura.

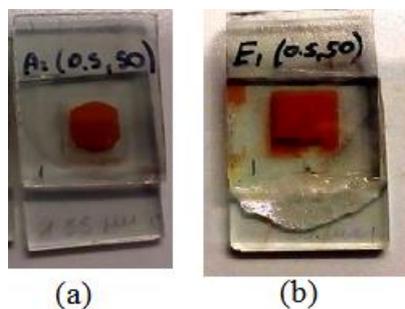


Figura 5.10 Celle con elettrolita gel (a) e liquido (b).

5.7 Misurazioni delle DSSC

5.7.1 Misure fotovoltaiche

La misura dei parametri fotovoltaici (V_{oc} , J_{sc} , FF, η) è una delle verifiche più immediate e semplici che si effettuano per testare il funzionamento della cella. Lo strumento utilizzato per eseguirle è un simulatore solare collegato ad un multimetro (Keithley modello 2420) che misura la corrente emessa dalla cella. Il simulatore solare possiede una lampada allo xeno in grado di riprodurre lo spettro solare AM 1.5 e di emettere una densità di potenza pari ad 1 Sun, che corrisponde a 100 mW/cm^{-2} . La misura si esegue posizionando sotto la luce della lampada la cella opportunamente collegata ad un multimetro. Con l'utilizzo di un software si ricavano la curva I-V (o J-V) e i valori dei parametri fotovoltaici. La misura non richiede particolari preparazioni del sistema; l'unica accortezza da adottare consiste nella

regolazione della distanza tra la cella e la fonte di luce in modo che essa sia pari a quella che in una cella al silicio genera un potenziale di 116.6 mV. Il software del programma utilizzato per ricavare i dati permette la personalizzazione della misura tramite l'inserimento di alcuni parametri variabili, come l'area della superficie attiva della cella e la densità di potenza con cui la si irraggia, rispettivamente 0.25 cm^2 e 100 mW/cm^{-2} nel caso considerato.

5.7.2 Misure EIS

La misura di spettroscopia di impedenza elettrochimica, in inglese *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS), è un metodo utile per studiare le proprietà elettrochimiche dei materiali e delle loro interfacce. Nello specifico, se effettuate su DSSC, esse forniscono informazioni sui diversi importanti fenomeni di trasporto, diffusione e accumulo di cariche che avvengono durante il funzionamento della cella:

- i. il trasporto di carica dovuto alla diffusione elettronica attraverso lo strato di ZnO e alla diffusione delle specie ioniche nella soluzione elettrolitica;
- ii. il trasferimento di carica dovuto ai fenomeni di *back electron transfer* all'interfaccia FTO/elettrolita, di ricombinazione all'interfaccia ZnO/elettrolita e di rigenerazione delle specie redox all'interfaccia controelettrodo/elettrolita;
- iii. l'accumulo di carica negli elementi capacitivi nella cella, incluse le interfacce, la banda di conduzione e gli stati superficiali del network mesoporoso di ZnO.

Le misure EIS sono condotte tramite l'applicazione al sistema di una tensione alternata con andamento sinusoidale e dall'analisi della risposta che consiste in un segnale di corrente anch'esso alternato. L'analisi è in genere effettuata tramite l'utilizzo di un potenziostato (per le misure condotte nel lavoro di tesi è stato utilizzato il PARSTAT 2273) e di un analizzatore di risposta di frequenza (FRA). Il potenziale in regime alternato applicato deve possedere un'ampiezza molto ridotta, in modo da poter considerare il sistema in studio pseudo-lineare. La frequenza, invece, può variare su un ampio intervallo di valori, di solito tra i MHz e pochi mHz [61].

Il principale pregio di questa tecnica consiste nel poter ottenere degli spettri in cui si evidenziano segnali caratteristici distinti, distribuiti sul dominio della frequenza, associati a fenomeni specifici che nella cella si verificano contemporaneamente e che, quindi, non potrebbero essere studiati singolarmente. Per osservare i fenomeni che si verificano nella cella quando essa è illuminata, le misure sono state condotte al buio imponendo una tensione continua pari alla V_{oc} generata dalla cella stessa in condizioni standard di illuminazione (100 mW/cm^{-2}). A tale tensione è stato sovrapposto un potenziale alternato, di ampiezza pari a 10 mV, variabile in un intervallo di frequenza compreso tra 100 kHz e 0.1 Hz.

5.7.2.1 Fondamenti matematici della teoria dei circuiti elettrici

Per comprendere meglio la tecnica, occorre richiamare qualche dettaglio sulla teoria circuitale.

Durante le misure EIS viene applicata al sistema una tensione sinusoidale di piccola ampiezza V_0 descritta dalla funzione $V(\omega, t) = V_0 \sin \omega t$, variabile su un ampio intervallo di frequenze $f = \omega/2\pi$, dove ω è la frequenza angolare. Nello stesso intervallo di frequenze è registrata la risposta della corrente $I(\omega, t)$, anch'essa di andamento sinusoidale. L'impedenza risultante del sistema $Z(\omega)$, secondo la legge di Ohm, è espressa in Equazione 5.5:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (5.5)$$

Per una data frequenza ω , la risposta $I(\omega, t)$ è in fase o fuori fase rispetto allo stimolo applicato $V(\omega, t)$ a seconda della natura del processo di trasferimento di carica nel sistema. Per questo motivo, la corrente può essere espressa come $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$, dove I_0 è l'ampiezza e θ l'angolo che esprime la differenza di fase tra la tensione e la corrente. Se si utilizzano le notazioni dei numeri complessi, la tensione e la corrente in regime alternato (AC) a piccola ampiezza, possono essere descritti rispettivamente come $V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t}$ e $I(\omega, t) = I_0 e^{j\omega t - \theta}$, dove j è l'unità immaginaria e il suo valore è $j = \sqrt{-1}$. Perciò l'Equazione 7.5 può essere riscritta con la notazione dei numeri complessi come in Equazione 5.6:

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = Z_0 e^{j\theta} \quad (5.6)$$

dove Z_0 è l'ampiezza dell'impedenza.

Applicando la relazione di Eulero e sostituendo Z_0 con la notazione del modulo di Z ($|Z|$), l'impedenza può essere scritta come in Equazione 5.7:

$$Z(j\omega) = |Z| (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (5.7)$$

In generale, l'impedenza può essere espressa anche esplicitando la parte reale e la parte immaginaria, come in Equazione 5.8:

$$Z(\omega) = Z_{Re} + Z_{Im} = Z' + jZ'' \quad (5.8)$$

dove $Z_{Re} = Z' = |Z| \cos \theta$ e $Z_{Im} = Z'' = |Z| \sin \theta$ sono, rispettivamente, la parte reale e la parte immaginaria dell'impedenza. La parte reale e la parte immaginaria dell'impedenza sono relate all'angolo di fase θ dalla relazione in Equazione 5.9:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (5.9)$$

e all'ampiezza $|Z|$ dalla relazione in Equazione 5.10:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5.10)$$

Il più semplice elemento circuitale è il resistore, per il quale la relazione tensione corrente è espressa dalla legge di Ohm (Equazione 5.11):

$$V(t) = RI(t) \quad (5.11)$$

dove il valore della resistenza R rappresenta la proprietà fondamentale del resistore.

Se una tensione puramente sinusoidale $V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t)$ è applicata ad un resistore R , la corrente che fluisce attraverso il resistore sarà $I(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{R} = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t)$, in fase con la tensione di eccitazione ($\theta = 0$) che quindi può essere scritta come $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t)$. Così, l'impedenza del resistore $Z_R(\omega)$ è un numero reale puro, come si può osservare in Equazione 5.12:

$$Z_R(\omega t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = R \quad (5.12)$$

Nel caso di un capacitore C , la corrente può essere espressa in funzione della tensione applicata dalla relazione $I(t) = C \left(\frac{dV(t)}{dt} \right)$. Imponendo una tensione sinusoidale $V(\omega, t)$, la corrente corrispondente equivale a $I(\omega, t) = C \left(\frac{dV(\omega, t)}{dt} \right) = C\omega V_0 \cos(\omega t) = C\omega V_0 \sin(\omega t + \pi/2)$, cioè la corrente è sfasata rispetto alla tensione di un angolo $\theta = -\pi/2$. Passando ai numeri complessi e ponendo $I_0 = C\omega V_0$, l'impedenza relativa ad un capacitore è espressa con l'Equazione 5.13:

$$Z_C(\omega t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \frac{1}{C\omega} e^{-j\pi/2} = \frac{1}{j\omega C} \quad (5.13)$$

Di conseguenza, si ricava che il capacitore si comporta come un componente puramente immaginario con un angolo di fase pari a $-\pi/2$.

Un'espressione simile può essere ottenuta per l'induttore L , la cui relazione tra tensione e corrente è $V(t) = L \left(\frac{dI(t)}{dt} \right)$. L'impedenza di un induttore è espressa in Equazione 5.14:

$$Z_L(\omega t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \omega L e^{j\pi/2} = j\omega L \quad (5.14)$$

ovvero l'induttore è un componente immaginario puro, con un angolo di fase pari a $\pi/2$. In aggiunta ai tre componenti basilari, altri elementi sono spesso utilizzati per modellizzare i processi o i sistemi elettrochimici. Tra questi i più utilizzati sono:

- gli elementi a fase costante (*constant phase elements*, CPE);
- l'impedenza di Warburg;
- *Warburg short elements*

I CPE sono generalizzazioni della capacitanza convenzionale, tengono conto della deviazioni dal comportamento del capacitore ideale. Nel caso delle DSSC, gli elementi a fase costante sono sfruttati per modellizzare le interfacce porose. L'impedenza del CPE è espressa in Equazione 5.15:

$$Z_Q(\omega t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (5.15)$$

dove Q è chiamata prefattore del CPE e β è l'indice del CPE ed assume valori variabili tra 0 e 1 (quando $\beta=1$, il CPE si comporta come un capacitore). L'angolo di fase del CPE è $-\beta \pi/2$.

L'elemento di Warburg rappresenta l'impedenza di una specie redox che diffonde da e verso l'elettrodo e la sua espressione è esplicitata in Equazione 5.16:

$$Z_W(\omega t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad (5.16)$$

dove W è il parametro di Warburg. L'elemento di Warburg è un caso particolare di CPE quando $Q = \frac{1}{W}$ e $\beta = \frac{1}{2}$; perciò il suo angolo di fase è $-\pi/4$.

Il *Warburg short element* rappresenta la diffusione a lunghezza finita. La sua impedenza è data dalla relazione in Equazione 5.17:

$$Z_{W_s}(\omega t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right) \quad (5.17)$$

dove R_d è detta resistenza di diffusione e ω_d frequenza caratteristica di diffusione [61].

5.7.2.2 Spettro di impedenza di una DSSC

Gli spettri di impedenza di una DSSC in genere sono raffigurati con due note rappresentazioni. Il *Nyquist plot* (Figura 5.11 (a)) raffigura la parte immaginaria dell'impedenza $-Z''$ in funzione della parte reale dell'impedenza Z' nello spazio complesso. L'altro tipo di rappresentazione è il *Bode plot* (Figura 5.11 (b)), nel quale sono diagrammati il modulo dell'impedenza $|Z|$ oppure l'angolo di fase θ , in funzione del logaritmo della frequenza. Quest'ultimo grafico, seppure di lettura meno immediata, può essere utile perché esplicita la dipendenza dalla frequenza. L'aspetto interessante degli spettri di impedenza ottenuti con misure EIS, infatti, è quello di poter osservare i diversi fenomeni che si verificano contemporaneamente all'interno della cella attraverso segnali distinti visibili in intervalli specifici di frequenza. In particolare, si possono distinguere degli archi nel diagramma di Nyquist e dei picchi nel diagramma di Bode che si collocano in tre particolari intervalli di frequenza, come si può osservare in Figura 5.11 [61]:

- ad alta frequenza (al di sopra di 1 kHz) sono visibili un arco (Z_1) nel *Nyquist plot* e un picco nel *Bode plot* attribuiti al trasporto di carica al contro elettrodo;
- a media frequenza (tra 1 Hz e 1 kHz) sono visibili un arco più ampio (Z_2) nel *Nyquist plot* e un altro picco nel *Bode plot* attribuiti al trasporto elettronico nello strato di ZnO e alle ricombinazioni elettrone-lacuna;
- a bassa frequenza (inferiore a 1 Hz) è visibile un arco laterale (Z_3) nel *Nyquist plot* e un terzo picco *Bode plot* attribuiti alla diffusione delle specie ioniche nell'elettrolita.

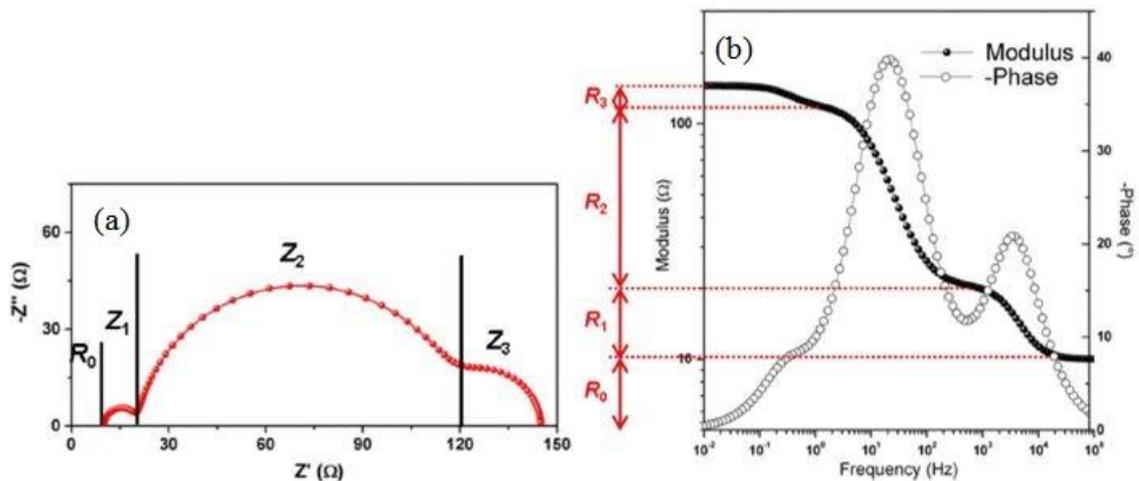


Figura 5.11 Spettri di impedenza: Nyquist plot (a) e Bode plot (b) [61].

A ciascun arco è attribuibile una resistenza, il cui valore può essere stimato come il diametro dell'arco. Un'altra resistenza (R_0) può essere identificata come la distanza tra l'origine degli assi e l'inizio dell'arco ad alta frequenza.

Il diagramma di Nyquist in Figura 5.11 è realizzato per una tensione applicata pari alla V_{oc} . Tuttavia la misura può essere condotta a qualsiasi valore di tensione e i diagrammi che si ottengono per diversi valori di potenziale applicato evidenziano curve caratteristiche differenti, che riflettono la variazione dei meccanismi che si verificano all'interno della cella [61].

5.7.2.3 Circuito elettrico equivalente di una DSSC

Nel caso delle DSSC, in cui un elettrodo poroso è immerso in una soluzione elettrolitica, non si può applicare l'ipotesi di elementi circuitali concentrati, secondo la quale i parametri fisici che essi esprimono sarebbero supponibili come costanti nello spazio. Infatti, nel caso della rappresentazioni del fotoanodo si ricorre ad elementi distribuiti e al modello della linea di trasmissione (*transmission line model*, TLM). La particolarità del TLM consiste nello schematizzare il contributo dello strato di ossido semiconduttore al circuito complessivo come un'infinita serie di componenti elementari (resistori, induttori, capacitori), ciascuno dei quali rappresenta un segmento infinitesimo della linea di trasmissione. Sulla base di questa teoria, il funzionamento di una DSSC può essere modellizzato con il circuito equivalente in Figura 5.12:

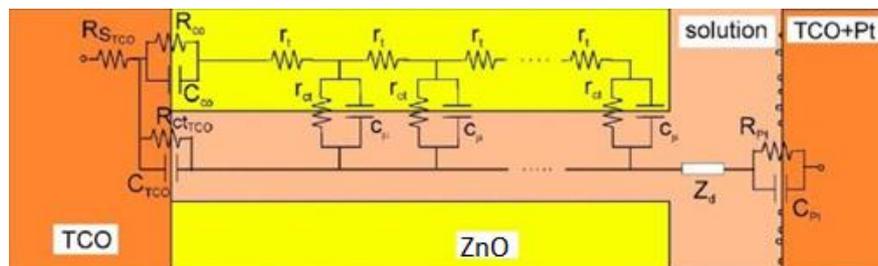


Figura 5.12 Circuito equivalente di una DSSC secondo il modello TLM. Adattato da [61].

Esso tiene conto che lo strato di ossido semiconduttore è costituito da un numero idealmente infinito di nanoparticelle di ZnO e quindi da un altrettanto infinito numero di interfacce in corrispondenza della superficie di contatto tra una particella e l'altra. Il contributo di ciascuna di esse è dato dalla risoluzione di un circuito equivalente, in cui intervengono elementi che rappresentano la resistenza al trasporto elettronico (r_t), la resistenza alla ricombinazione all'interfaccia ZnO/elettrolita (r_{ct}) e la capacitance chimica c_μ ; in questo calcolo deve essere preso in considerazione tutto lo spessore d dello strato per ottenere il valore dell'impedenza complessiva del fotoanodo, Z_{ph} . Il circuito equivalente descritto può essere semplificato in condizioni di misura in cui il potenziale applicato assume valori prossimi alla V_{oc} ; infatti, in tale situazione, l'ossido semiconduttore è sufficientemente conduttivo da poter ritenere trascurabile la resistenza al trasporto elettronico nello strato di semiconduttore ($R_t = r_t \cdot d$). Si ottiene così il circuito equivalente semplificato illustrato in Figura 5.13:

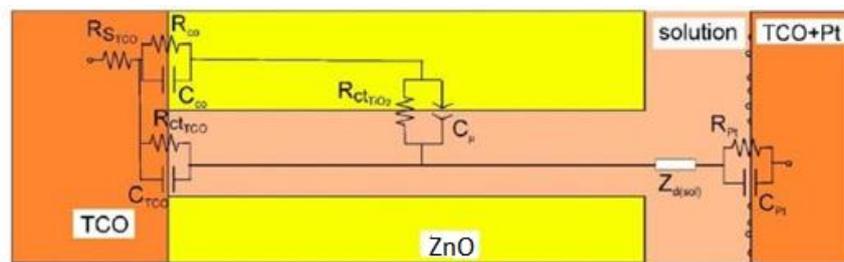


Figura 5.13 Circuito equivalente semplificato di una DSSC. Adattato da [61].

Gli elementi che costituiscono i circuiti equivalenti in Figura 5.12 e in Figura 5.13 sono definiti come:

- $R_{S_{TCO}}$: resistenza ohmica della cella, che tiene conto della resistenza del rivestimento del substrato di TCO e il contatto elettrico del circuito esterno della cella;
- R_{CO} : resistenza di contatto del substrato all'interfaccia tra il TCO e il film di ZnO;
- C_{CO} : capacitance di contatto del substrato all'interfaccia tra il TCO e il film di ZnO;
- $R_{ct_{TCO}}$: resistenza al trasporto di carica del substrato, che tiene conto della ricombinazione tra lo strato non rivestito di TCO e l'elettrolita;
- C_{TCO} : capacitance del doppio strato del substrato all'interfaccia TCO/elettrolita;
- $R_{ct_{ZnO}}$: resistenza totale al trasporto di carica riferito alle ricombinazioni all'interfaccia ZnO/elettrolita;
- $C_\mu = c_\mu \cdot d$: capacitance chimica totale del fotoanodo;
- Z_d : impedenza di diffusione dell'elettrolita, che tiene conto del trasporto di massa delle specie redox nell'elettrolita;
- R_{Pt} : resistenza al trasporto di carica del contro-elettrodo, riferito all'interfaccia elettrolita/Pt;
- C_{Pt} : capacitance del doppio strato all'interfaccia elettrolita/Pt.

Il circuito in Figura 5.13 può essere ulteriormente semplificato se si adottano altre due approssimazioni. In primo luogo, le ricombinazioni all'interfaccia TCO/elettrolita possono essere trascurate rispetto a quelle che si verificano all'interfaccia ZnO/elettrolita, quindi il valore di $R_{ct_{TCO}}$ può essere trascurato al fine del calcolo dell'impedenza totale del sistema. Allo stesso modo può essere escluso anche il contributo dato dalla resistenza di contatto tra TCO e ZnO (R_{CO}), supponendo che essa abbia un valore ridotto essendo il vetro conduttivo.

Con queste ipotesi, l'impedenza totale della cella può essere espressa come in Equazione 5.18:

$$Z = R_{sTCO} + Z_{ph} + Z_d + Z_{CE} \quad (5.18)$$

dove R_{sTCO} è la resistenza in serie della cella, Z_{ph} l'impedenza del fotoanodo, Z_d l'impedenza dell'elettrolita e Z_{CE} l'impedenza del controlettrodo. Si analizzano ora dettagliatamente i singoli contributi significativi dell'impedenza complessiva della cella [61].

Il contributo della resistenza in serie R_{sTCO} è attribuito alla resistenza del substrato e del circuito elettrico. Il suo valore rimane costante per tutti gli intervalli di frequenza e non cambia in condizioni di illuminazione o di polarizzazione diretta. Nel *Nyquist plot* il contributo della resistenza in serie è uguale alla distanza tra l'origine degli assi e l'intercetta della curva ad alta frequenza (corrisponde a R_0) [61].

L'impedenza del fotoanodo, Z_{ph} , tiene conto del modello di diffusione perché fornisce informazioni sulle proprietà di trasporto dello strato del semiconduttore e delle proprietà di ricombinazione all'interfaccia con l'elettrolita. La forte dipendenza degli elementi elettrici che contribuiscono all'impedenza del fotoanodo dagli elettroni presenti nella banda di conduzione della ZnO la rende sensibile alle condizioni di illuminazione; un'eccezione è costituita dalla capacitanza chimica, la quale, al contrario, non sembra influenzata da ciò. È noto che all'aumentare del potenziale della cella cresce la concentrazione di elettroni liberi presenti nella banda di conduzione e si determina un incremento della conducibilità del semiconduttore. Pertanto, quando il potenziale applicato è prossimo al valore di potenziale di circuito aperto (V_{oc}), come affermato precedentemente, la resistenza al trasporto di carica dello strato di ZnO (R_t) può essere trascurata. In queste condizioni, il circuito equivalente può essere ulteriormente semplificato e l'impedenza del fotoanodo può essere ridotta al parallelo $R_{ctTiO_2} // Q_\mu$, dove Q_μ è il prefattore del CPE. In questa circostanza, sul corrispondente *Nyquist plot* è visibile un solo arco nella regione delle medie frequenze. Anche la resistenza alla ricombinazione è sensibile sia al potenziale che all'illuminazione; in particolare si manifesta una dipendenza esponenziale rispetto al potenziale applicato e il suo valore in condizioni di illuminazione è inferiore a quello al buio. L'ultimo dato è dovuto al fatto che, in condizione di buio, gli ioni I_3^- si formano in prossimità del controlettrodo e da lì devono diffondere attraverso l'elettrolita prima di raggiungere il fotoanodo; in condizioni di luce, invece, a causa dell'alto numero di molecole di colorante ossidate, gli ioni I_3^- si formano vicino all'interfaccia tra il semiconduttore l'elettrolita. Per questo motivo in condizioni di illuminazione è presente una maggiore concentrazione di lacune vicine allo strato di ossido semiconduttore e questo incrementa la probabilità delle ricombinazioni.

L'impedenza del fotoanodo è descritta, per le motivazioni già enunciate, con il *diffusion-reaction model*, il quale fornisce informazioni circa le proprietà di trasporto elettronico dello strato di semiconduttore e le proprietà di ricombinazione delle interfacce con l'elettrolita. La forma generale dell'impedenza del fotoanodo è espressa in Equazione 5.19:

$$Z_{ph} = \sqrt{\frac{R_{ct} R_t}{1 + (j\omega/\omega_n)^\beta}} \coth\left[\left(\frac{\omega_n}{\omega_t}\right)^{\beta/2} \sqrt{1 + (j\omega/\omega_n)^\beta}\right] \quad (5.19)$$

dove $\omega_t = \frac{1}{(r_t q_\mu d^2)^{1/\beta}} = \frac{1}{(R_t Q_\mu)^{1/\beta}} = \frac{1}{\tau_t}$ è la frequenza caratteristica della diffusione nello strato di semiconduttore e $\omega_n = \frac{1}{(r_t q_\mu)^{1/\beta}} = \frac{1}{(R_{ct} Q_\mu)^{1/\beta}} = \frac{1}{\tau_n}$ è la costante di velocità delle ricombinazioni, mentre Q_μ è il prefattore del CPE e β è l'indice della capacitanza chimica. Si sottolinea che ω_t e ω_n sono l'inverso delle costanti di tempo di trasporto e il tempo di vita degli elettroni, rispettivamente [61].

L'impedenza dell'elettrolita, Z_d , fa riferimento al trasporto del mediatore redox all'interno della soluzione elettrolitica, di conseguenza, il processo è controllato dalla diffusione e l'impedenza correlata a questo meccanismo può essere modellata attraverso la *Warburg short impedance*. La resistenza di diffusione dell'elettrolita è data dalla relazione in Equazione 5.20:

$$R_d = \frac{k_B T \delta}{N^2 e^2 C_{I_3^-} D_{I_3^-}} \quad (5.20)$$

dove N è il numero di elettroni trasferiti durante la reazione complessiva all'elettrodo, δ è lo spessore dello strato di diffusione, k_B la costante di Boltzmann, e è la costante di carica elementare e T è la temperatura assoluta, $C_{I_3^-}$ e $D_{I_3^-}$ sono la concentrazione di bulk e il coefficiente di diffusione dello ione I_3^- , rispettivamente. Infatti si considera lo ione I_3^- come limitante per la diffusione avendo una maggiore dimensione ionica. Si considera La frequenza caratteristica della diffusione delle specie ioniche nell'elettrolita può essere calcolata come in Equazione 5.21:

$$\omega_d = \frac{D_{I_3^-}}{\delta^2} \quad (5.21)$$

In queste equazioni lo spessore dello strato di diffusione δ è approssimativamente uguale alla metà dello spessore dello strato di elettrolita. Il contributo dell'elettrolita può essere osservato nella regione a bassa frequenza dello spettro di impedenza perché la diffusione è un processo lento. Nel *Nyquist plot* esibisce un arco distorto, con un segmento orientato a 45° nella porzione dell'arco nella regione a maggiore frequenza. Il modello utilizzato per descrivere gli elettroliti liquidi è valido anche per gli elettroliti in forma di gel, i quali sono idrogel costituiti in gran parte da fase liquida.

L'impedenza del contro elettrodo Z_{CE} è correlata al trasferimento di carica che si verifica all'interfaccia Pt/elettrolita ed è associata al processo di scambio degli elettroni che coinvolge la coppia redox. Il suo contributo può essere osservato nella regione di alta frequenza ed è esplicitato in Equazione 5.22:

$$Z_{CE} = \frac{R_{Pt}}{1 + j\omega(R_{Pt} Q_{Pt})^{1/\beta_{Pt}}} = \frac{R_{Pt}}{1 + j\omega\tau_{Pt}} \quad (5.22)$$

dove $\tau_{Pt} = (R_{Pt} Q_{Pt})^{1/\beta_{Pt}}$ è la costante dei tempo del trasferimento di carica al contro elettrodo, e Q_{Pt} e β_{Pt} sono, rispettivamente, il prefattore del CPE e l'indice legato al doppio strato all'interfaccia Pt/elettrolita (β_{Pt} tiene conto della rugosità della superficie).

Il termine a numeratore, R_{Pt} , la resistenza al trasferimento di carica, può essere ottenuto dall'equazione di Butler-Volmer in Equazione 5.23:

$$R_{Pt} = \frac{RT}{NF i^0} \quad (5.23)$$

dove R è la costante molare dei gas, F è la costante di Faraday, i^0 è la densità di corrente di scambio della reazione [61].

5.7.3 Misure di invecchiamento

Un'altra proprietà importante da valutare per definire il buon funzionamento di una DSSC è la stabilità a lungo termine. Per monitorare il processo di invecchiamento, le misure J-V sono state ripetute nel tempo ad intervalli variabili, più ravvicinati (di 2 o 3 giorni) nei primi giorni di vita della cella e in seguito più distanziati. Questa procedura è stata adottata perché si reputa che la maggiore variazione nelle performance si verifichi nei primi giorni di vita della cella e che, in seguito, se la cella mostra una buona stabilità, non si registrano variazioni significative. Tuttavia, questo aspetto verrà approfondito nei paragrafi successivi, non essendo possibile individuare un comportamento generale; anzi, al contrario, è necessaria un'analisi mirata su ogni sistema considerato. Infatti, ad esempio, si è discusso della sensibilità degli elettroliti organici alle contaminazioni da parte dell'acqua, della volatilità e della difficoltà di sigillatura degli elettroliti liquidi. Per queste ragioni, si è ritenuto interessante confrontare la stabilità nel tempo dei diversi sistemi e valutare la validità di queste ipotesi, osservando il processo di invecchiamento per diverse configurazioni (elettroliti organici o acquosi, liquidi o gel) e in diverse condizioni di illuminazione (al buio o alla luce ambientale). È opportuno, tuttavia, tenere presente che la stabilità della cella è influenzata da molti fattori, primi fra tutti la buona riuscita della sigillatura; di conseguenza si precisa che i dati ottenuti possono essere affetti da tali limitazioni e talvolta non evidenziare i risultati attesi.

5.8 Disegno sperimentale

Il disegno sperimentale, o *design of experiment* (DoE), è uno strumento di pianificazione degli esperimenti che ha come principali obiettivi l'ottenimento del maggior numero di informazioni da una serie di prove sperimentali, tentando, allo stesso tempo, di ridurre al minimo il numero di esperimenti da eseguire e di migliorare l'affidabilità delle informazioni che possono essere ricavate da essi. È un approccio che può essere valido e applicabile in molteplici contesti per esaminare in maniera sistematica differenti tipi di problemi che possono sorgere nella ricerca, nello sviluppo o nella produzione.

Il metodo tradizionale nei confronti delle attività sperimentali è del tipo OVAT (*one variable at a time*) che consiste nella modifica di un solo parametro alla volta, mantenendo le altre variabili del sistema costanti. Tuttavia, questa procedura è valida solo se le variabili del sistema non sono tra loro dipendenti [62]. Al contrario, l'idea su cui si basa il DoE è quello di far variare simultaneamente tutti i fattori considerati rilevanti, allo scopo di tenere in considerazione le interazioni fra essi. La successiva interpretazione dei risultati attraverso modelli matematici può, in un secondo momento, essere sfruttata per la pianificazione degli esperimenti successivi, la predizione delle risposte sperimentali e l'ottimizzazione delle condizioni di un sistema [63].

I principali vantaggi del disegno sperimentale sull'OVAT sono i seguenti [62]:

- il DoE tiene conto delle interazioni tra le variabili, mentre l'OVAT non è in grado di considerarle;
- il DoE fornisce una conoscenza globale del sistema in tutto il dominio sperimentale, mentre l'OVAT fornisce informazioni limitate alle condizioni del particolare esperimento;
- la qualità delle informazioni ottenute con il DoE è superiore a quella ottenuta con l'OVAT;

- il numero di esperimenti condotti per il DoE è inferiore a quello necessario con un approccio OVAT.

Il principale punto di forza del DoE consiste nella pianificazione preliminare degli esperimenti, al contrario della pratica comune secondo la quale si procede progettando le prove sulla base dei dati sperimentali precedentemente ottenuti. Di conseguenza, le operazioni da effettuare per condurre un disegno sperimentale sono molto precise e devono essere eseguite nel seguente ordine [62]:

- i. definizione dell'obiettivo dell'esperimento;
- ii. individuazione di tutti i fattori che hanno un effetto sul risultato dell'esperimento;
- iii. pianificazione degli esperimenti, ovvero selezione dei fattori, del loro campo di variabilità, del modello da applicare;
- iv. esecuzione degli esperimenti;
- v. analisi dei risultati ottenuti dagli esperimenti (nel lavoro di tesi per questa operazione è stato utilizzato il software MODDE 7).

Come sarà descritto nel dettaglio in Paragrafo 5.8.2, una grandezza sperimentale può essere espressa con una funzione matematica nelle variabili rappresentate dai fattori reputati significativi per la definizione del sistema. Tale funzione permetterà la predizione della risposta anche per esperimenti che non sono stati effettuati e l'individuazione delle condizioni di lavoro ottimali.

5.8.1 Terminologia

Per rendere più chiara la trattazione, è utile fornire qualche definizione che appartiene alla terminologia specifica del modello [63]:

- **Fattori** o variabili indipendenti: variabili sperimentali che possono essere modificate indipendentemente le une dalle altre. Queste variabili possono essere continue, ovvero assumere valori che variano con continuità nel campo di esistenza (grandezze come temperatura, tempo, concentrazioni...) oppure essere definite come discontinue se non sono numerabili (ad esempio le tipologie di sostanze chimiche, come solventi, additivi...).
- **Dominio sperimentale**: l'area sperimentale sottoposta ad indagine, definita dall'intervallo di variazione dei fattori.
- **Risposte**: il valore dei risultati misurati negli esperimenti.
- **Residuo**: la differenza tra il valore calcolato dal modello e il risultato sperimentale.

5.8.2 Modelli empirici

Il disegno sperimentale si fonda sulla rappresentazione delle grandezze fisiche attraverso modelli matematici. Pertanto, è utile descrivere il risultato di un esperimento come funzione dei fattori del sistema; in termini generali lo si può esprimere attraverso la variabile indipendente x (Equazione 5.24) [63]:

$$y = f(x) \tag{5.24}$$

La funzione $f(x)$ è approssimata da una funzione polinomiale e rappresenta una buona descrizione delle relazioni tra le variabili e le risposte, entro un dominio sperimentale

limitato. Tre tipi di modelli polinomiali saranno descritti ed esemplificati nelle due variabili x_1 e x_2 .

Il modello polinomiale più semplice contiene solo termini lineari e descrive, quindi, solo relazioni lineari tra le variabili e le risposte (Equazione 5.25):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \text{residuo} \quad (5.25)$$

Il modello successivo contiene termini addizionali che descrivono le relazioni di interazione tra differenti variabili sperimentali. Si tratta del modello di interazione del secondo ordine ed è esplicitato in Equazione 5.26:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + \text{residuo} \quad (5.26)$$

Per essere in grado di determinare una condizione ottimale (massimo o minimo), motivo per il quale tipicamente si ricorre al DoE, occorre introdurre nel modello termini quadratici che permettano di determinare relazioni non lineari tra variabili sperimentali e risposte. La relazione polinomiale che descrive il modello quadratico a due variabili è espressa in Equazione 5.27:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + \text{residuo} \quad (5.27)$$

Le funzioni polinomiali descritte contengono parametri non noti ($b_0, b_1, b_2 \dots$) che possono essere determinati inserendo nelle equazioni i valori delle risposte y ricavate dagli esperimenti. Per i differenti modelli, sono necessari differenti tipi di disegni sperimentali. Una volta stabilita la lista di variabili da indagare, si sceglie, dunque, un disegno sperimentale per stimare l'influenza delle diverse variabili sul risultato. Esempi di possibili disegni sperimentali sono lo *screening*, che però si limita alla determinazione di relazioni lineari tra le variabili, il *full factorial* e il *fractional factorial* che permettono di valutare anche le interazioni tra le variabili [63] e, infine, il disegno a facce centrate che, a differenza delle altre tecniche, consente la determinazione di relazioni quadratiche [62].

Dopo aver stimato costanti e coefficienti dei due termini lineari e l'interazione dei due termini quadratici, inserendo nelle funzioni che descrivono il sistema i valori reali dei fattori, è possibile predire la risposta per ogni possibile condizione (cioè per ogni punto del dominio sperimentale), anche per gli esperimenti che non sono stati realizzati. Dal momento che può essere predetto ogni punto del dominio sperimentale, si possono realizzare dei grafici con delle curve dette di isorisposta che congiungono i punti che presentano la stessa risposta predetta. Osservando questo grafico possono facilmente essere dedotti i comportamenti generali del fenomeno e trovate le condizioni che massimizzano complessivamente la risposta del sistema. In Figura 5.14 è riportato a titolo di esempio un grafico di isorisposta relativo alla resa di una reazione chimica; valore riportato vicino a ciascuna curva rappresenta il valore della risposta [62].

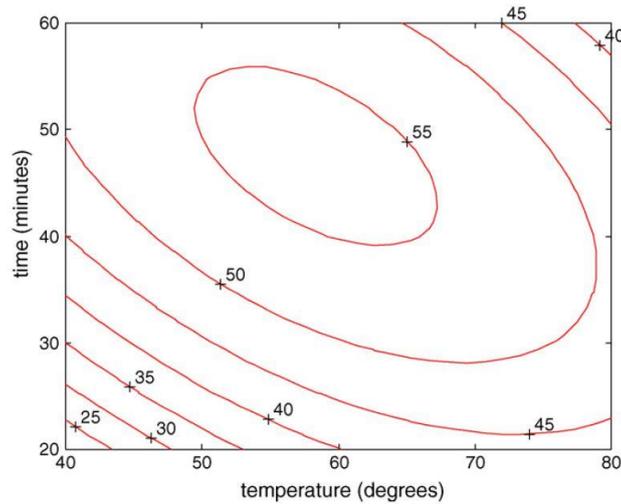


Figura 5.14 Esempio di grafico di isorisposta per la resa di una generica reazione chimica [62].

5.8.3 Disegno fattoriale

Come anticipato nel paragrafo precedente, esistono vari modelli per descrivere un sistema. Uno di questi è il disegno fattoriale, attraverso il quale possono essere indagate le influenze tra tutte le variabili sperimentali, gli effetti delle interazioni dei fattori sulla risposta e le risposte stesse. Se le combinazioni di k fattori sono indagate su due livelli, il disegno fattoriale consiste di 2^k esperimenti. I valori attribuiti ai fattori sono associati a dei livelli compresi tra il livello inferiore, indicato con il segno $-$ (meno) e il livello superiore, indicato con il segno $+$ (più). I valori corrispondenti al $-$ e al $+$ sono definiti in base all'intervallo di variabilità del dominio sperimentale che si è deciso di indagare. Una volta attribuiti i valori dei livelli è definita la dimensione del dominio sperimentale, il quale per un sistema a due variabili x_1 e x_2 avrà la forma di un quadrato, mentre per un sistema a 3 variabili x_1 , x_2 e x_3 di un cubo [63]. In Figura 5.15 è illustrato il dominio sperimentale per un sistema a 3 variabili: i vertici del cubo corrispondono agli estremi del dominio sperimentale e sono definiti dalle possibili combinazioni dei valori attribuiti ai livelli superiore ed inferiore.

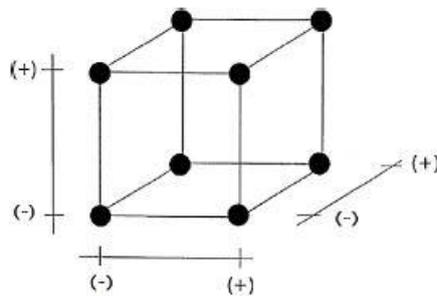


Figura 5.15 Esempio di modello 2^k fattoriale, con $k=3$ [62].

Un sistema a 3 fattori, variabili su 2 livelli, è descritto dal modello matematico in Equazione 5.28:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (5.28)$$

Il disegno fattoriale che lo descrive è 2^3 , che indica il numero di esperimenti diversi che dovranno essere effettuati. Generalmente è incluso anche un livello zero, al centro del cubo, in cui tutte le variabili assumono il livello medio. Il punto al centro riveste un'importanza particolare anche in vista dell'interpretazione complessiva del piano sperimentale. Infatti tre o quattro repliche dell'esperimento al centro dovrebbero essere sempre condotte nel disegno fattoriale per le seguenti ragioni [63]:

- si minimizza il rischio di perdere relazioni non lineari al centro degli intervalli;
- dalle repliche di questo esperimento si determinano gli intervalli di confidenza della risposta.

5.8.4 Disegno a facce centrate

Il modello adottato nel disegno sperimentale sviluppato in questo lavoro di tesi è del tipo a facce centrate. Esso consiste in un'estensione rispetto al modello precedentemente descritto, in quanto aggiunge al piano sperimentale delle prove che rendono il disegno in grado di descrivere anche le relazioni quadratiche tra variabili e risposte.

Per un sistema a due livelli con k fattori, la prima serie di esperimenti è costituita da 2^k esperimenti, che, nei casi più semplici di 2 o 3 fattori, corrispondono rispettivamente ai vertici del quadrato o del cubo che definiscono il dominio sperimentale. A questa serie vanno aggiunti $2k$ esperimenti ottenuti mantenendo tutte le variabili, eccetto una, al loro livello centrale e le altre variabili al livello -1 e $+1$. I restanti n esperimenti sono condotti ponendo tutte le altre variabili al valore centrale. Nei casi considerati a 2 o 3 fattori, l'ultima serie consisterebbe di un unico esperimento; tuttavia si consiglia di effettuare almeno tre repliche per il punto centrale al fine di migliorare le caratteristiche del modello matematico e di permettere il calcolo dell'errore sperimentale, com'è stato già detto in precedenza. In Figura 5.16 è illustrata la rappresentazione del modello a facce centrate per un sistema a 3 fattori su 2 livelli:

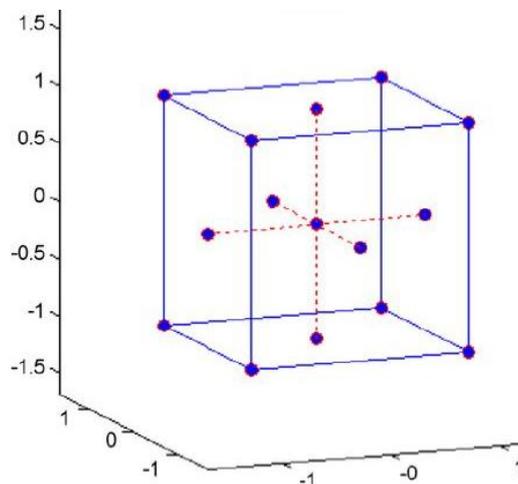


Figura 5.16 Rappresentazione grafica del disegno a facce centrate di un sistema a 3 fattori su 2 livelli [62].

L'utilità del modello a facce centrate consiste nella capacità di stimare, oltre ai termini lineari e alle interazioni tra le variabili (come con il disegno fattoriale), anche i termini quadratici; quindi viene utilizzato per trattare i sistemi descritti dalla funzione in Equazione 6.27.

5.8.5 Valutazione del modello

Per valutare l'aderenza del modello predittivo ai risultati sperimentali ottenuti, vengono definiti dei parametri guida [64]:

- R^2 : percentuale della variazione della risposta spiegata dal modello; è una misura di quanto bene il modello approssima i dati ed è in grado di spiegare la variazione dei risultati sperimentali dalla predizione. Piccoli residui daranno alti valori di R^2 [63]. Un elevato valore di R^2 è una condizione necessaria per un buon modello, ma non è sufficiente; si possono ottenere alti valori di R^2 anche per modelli scarsi se ci sono pochi gradi di libertà dei residui. Si ottiene un basso valore di R^2 quando si ha una bassa riproducibilità (scarso controllo sull'errore sperimentale) oppure una scarsa validità del modello (il modello non è corretto) [64].
- Q^2 : è la percentuale della variazione della risposta che può essere predetta dal modello. Il parametro Q^2 dice quanto bene un modello è in grado di predire nuovi dati: un modello utile deve avere un valore elevato di Q^2 . Si ha un basso valore di Q^2 quando si ha bassa riproducibilità (scarso controllo sull'errore sperimentale) e/o una scarsa validità del modello (modello non corretto) [64].
- La **validità del modello** è una misura dell'aderenza del modello ai dati sperimentali. Quando assume un valore superiore a 0.25, non c'è mancanza di aderenza del modello (l'errore del modello è nello stesso intervallo dell'errore puro); un valore di validità pari a 1 rappresenta un modello perfetto. Quando la validità è inferiore a 0.25 si è in condizioni di significativo *lack of fit* (LOF), ovvero l'errore del modello è significativamente maggiore dell'errore sperimentale [64].
- **Riproducibilità**: variazione della risposta per prove condotte nelle stesse condizioni, spesso al punto al centro, comparata alla variazione totale della risposta. Questo parametro fa riferimento all'errore puro [64].

6. Elettrodi a base di ossido di zinco

Tutti i fotoanodi delle DSSC acquose in questo lavoro sono stati preparati con paste a base di polveri di ossido di zinco. L'obiettivo, infatti, è quello di verificare l'idoneità dello ZnO in DSSC acquose, in vista dell'ambizione di sfruttare la grande varietà di micro e nanostrutture in cui esso può essere sintetizzato per ottenere uno strato mesoporoso che offra un'elevata superficie specifica e un rapido trasporto elettronico attraverso lo strato. Le polveri e le paste sono state interamente preparate in laboratorio. La procedura di sintesi, descritta in dettaglio nel Paragrafo 5.1, consiste in un processo idrotermale condotto a media temperatura e che ha portato all'ottenimento di quattro tipologie di morfologie per le polveri di ZnO. Le prime tre (DRs, MPs e MWs) sono state realizzate con il medesimo processo, semplicemente variando i rapporti molari tra i precursori (il nitrato di zinco esaidrato ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) e l'idrossido di potassio (KOH)). Un ulteriore tentativo è stato condotto con paste costituite da nanoparticelle di ZnO ad elevata area superficiale sintetizzate sempre per via umida ma con un processo differente a partire da zinco acetato diidrato ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$) e idrossido di sodio (NaOH).

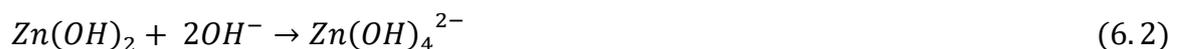
Le paste sono state formulate miscelando le polveri con una soluzione costituita da 67% da etanolo, 33% da acqua bidistillata e 1% da acido acetico. Sulla base dei risultati delle misure di area superficiale (S_{BET}) e delle rese di sintesi, si è ritenuto opportuno escludere la morfologia MWs dalla preparazione delle paste e quindi dai test in cella.

In questo capitolo si approfondiranno le suddette sintesi, valutando le rese delle reazioni, verificando la cristallinità (mediante indagine XRD) e le morfologie ottenute (tramite FESEM) delle polveri sintetizzate a 70 °C; verranno altresì riportati i valori di spessore degli strati di ZnO depositati su vetro conduttivo. Inoltre, saranno descritti degli esperimenti preliminari condotti allo scopo di valutare la tipologia di elettrolita ideale (liquido o gel) e l'effetto sulle prestazioni fotovoltaiche delle diverse paste, tecniche di stesura e soluzioni di coloranti utilizzati per la preparazione dei fotoanodi e nel processo di sensitizzazione. Sulla base di questi risultati, infine, saranno esplicitate le motivazioni per la scelta delle modalità con cui proseguire il lavoro sperimentale.

6.1 *Analisi delle sintesi e caratterizzazione di polveri di ZnO a morfologia controllata*

6.1.1 Calcolo rese di sintesi

In questo paragrafo si analizzano in maniera quantitativa le sintesi delle microstrutture DRs, MPs e MWs. A tale scopo si richiamano le reazioni che avvengono nel processo di sintesi idrotermale, esplicitate nelle Equazioni 6.1, 6.2 e 6.3:



Come si può vedere, lo ZnO nuclea in seguito a reazioni di coordinazione degli ioni Zn^{2+} provenienti dal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ da parte degli ossidrili introdotti dalla base KOH.

Per calcolare la resa della reazione, si calcolano innanzitutto le moli del reagente $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ che, in base alle modalità di sintesi precedentemente discusse, sono uguali per tutte e tre le morfologie (Equazione 6.4):

$$n^{\circ} \text{ moli } Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{m_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{PM_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}} = \frac{14.8 \text{ g}}{297.46 \text{ g/mol}} = 0.050 \text{ mol} \quad (6.4)$$

dove m e PM indicano rispettivamente la massa e il peso molecolare della sostanza. Essendo il rapporto molare $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O : ZnO = 1:1$, le moli teoriche di ZnO che si dovrebbero ottenere dalla sintesi sono pari alle moli di nitrato di zinco che hanno reagito (0.050 mol). Tuttavia, come è noto, durante un processo di sintesi e di separazione dei prodotti dall'ambiente di reazione intervengono dei fenomeni che determinano che la quantità di prodotto disponibile possa essere inferiore a quelle ottenibili in linea teorica. Questo aspetto è valutato dalla resa effettiva, che, espressa in termini percentuali, è definita come il rapporto tra le moli di prodotto ottenute ($n^{\circ} \text{ moli}_{reali}$) e le moli teoriche ottenibili per il dato sistema ($n^{\circ} \text{ moli}_{teoriche}$), moltiplicato per un fattore 100 (Equazione 6.5):

$$\eta = \frac{n^{\circ} \text{ moli}_{reali}}{n^{\circ} \text{ moli}_{teoriche}} \times 100 \quad (6.5)$$

Per calcolare il numero di moli prodotte nel processo di sintesi, le polveri ottenute sono state pesate; le masse relative a ciascuna morfologia sono riportate in Tabella 6.1.

Tabella 6.1 Pesata delle polveri.

	<i>Desert roses</i>	<i>Multipods</i>	<i>Microwires</i>
Massa polveri [g]	3.33	3.27	1.31

Una volta nota la massa delle polveri è stato possibile ricavare le moli di ZnO ottenute per ciascuna microstruttura (Equazioni 6.6, 6.7 e 6.8):

$$n^{\circ} \text{ moli } ZnO,DRs = \frac{m_{ZnO,DRs}}{PM_{ZnO,DRs}} = \frac{3.33 \text{ g}}{81.408 \text{ g/mol}} = 0.041 \text{ mol} \quad (6.6)$$

$$n^{\circ} \text{ moli } ZnO,MPs = \frac{m_{ZnO,MPs}}{PM_{ZnO,MPs}} = \frac{3.27 \text{ g}}{81.408 \text{ g/mol}} = 0.040 \text{ mol} \quad (6.7)$$

$$n^{\circ} \text{ moli } ZnO,MWs = \frac{m_{ZnO,MWs}}{PM_{ZnO,MWs}} = \frac{1.31 \text{ g}}{81.408 \text{ g/mol}} = 0.016 \text{ mol} \quad (6.8)$$

Una volta note le moli dei prodotti, si calcola la resa della reazione applicando l'Equazione 6.5. In Tabella 6.2 sono riassunti i valori delle rese effettive calcolate per le sintesi: si osserva che le rese di sintesi delle DRs e dei MPs sono piuttosto elevate (circa 80%), mentre

quelle dei MWs sono nettamente inferiori (32%). Questo dato sarà uno dei fattori discriminanti per l'individuazione della tipologia di polveri di ZnO con cui realizzare le paste.

Tabella 6.2 Rese di sintesi di DRs, MPs e MWs.

	Moli teoriche [mol]	Moli reali [mol]	Resa effettiva [%]
<i>Desert roses</i>	0.050	0.041	82
<i>Multipods</i>	0.050	0.040	80
<i>Microwires</i>	0.050	0.016	32

6.1.2 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è stata eseguita sulle polveri di ZnO disperse in etanolo. Si riportano in Figura 6.1 i pattern di diffrazione ottenuti per tutti i campioni (NPs, DRs, MPs e MWs) in un intervallo di angoli 2θ compresi tra 20° e 60° .

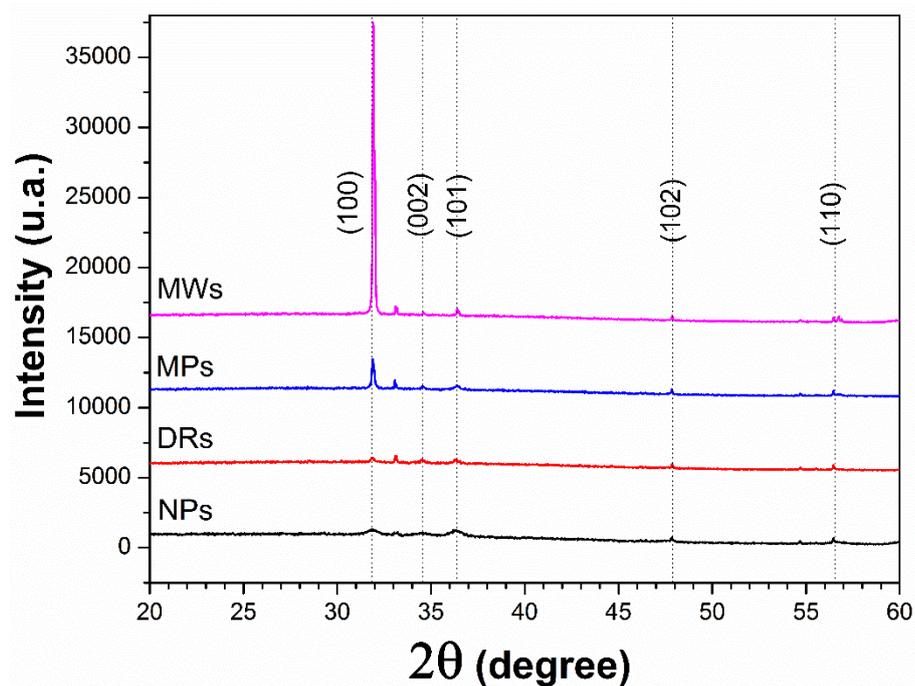


Figura 6.1 Diffratogrammi relativi a NPs, DRs, MPs e MWs.

I diffratogrammi mostrano per tutte le particelle riflessioni che possono essere assegnate alla singola fase cristallina wurtzite dei cristalli di ZnO. In particolare, sono stati evidenziati i picchi caratteristici di questa struttura cristallina agli angoli 2θ pari a 31.82° , 34.54° , 36.42° , 47.46° , 56.47° relativi ai piani di diffrazione (100), (002), (101), (102) e (110),

rispettivamente. In generale si può osservare che i picchi sono ben definiti, ad indicare l'elevato grado di cristallinità e purezza che caratterizza le polveri sintetizzate. Nella diffrazione di polveri sono rilevati i raggi diffratti da cristalliti disposti con una certa orientazione rispetto al raggio X incidente, ovvero che si trovano lungo un anello definito da un ipotetico cono che ha angolo al vertice pari al doppio di 2θ (Figura 6.2), dove θ è l'angolo formato dal raggio incidente e dal raggio riflesso sul piano di diffrazione. L'intensità del segnale è data dal numero di cristalliti che danno diffrazione per un dato angolo di incidenza θ , di conseguenza il suo valore è affetto da aspetti geometrici dovuti alla posizione del campione rispetto al diffrattometro.

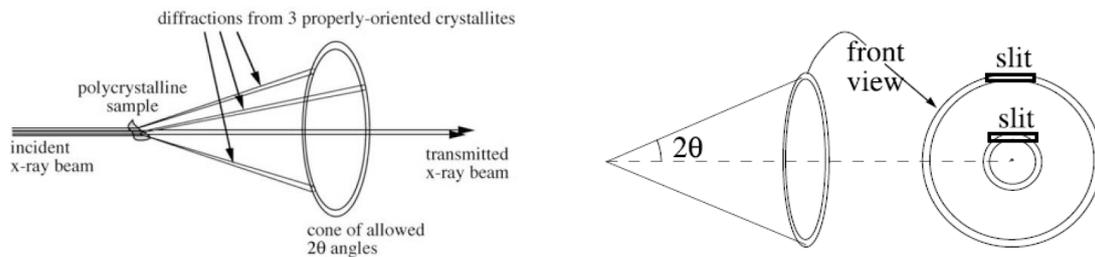


Figura 6.2 Cono di diffrazione [65].

In particolare, l'intensità del raggio diffratto risulta direttamente proporzionale al coseno dell'angolo θ [65]. Di conseguenza ciò che si osserva nella diffrazione da polveri è che nel caso di cristalliti che presentano una direzione preferenziale di crescita l'analisi può essere affetta dalla loro tendenza a disporsi in configurazioni che determinano un picco molto intenso per un certo angolo θ e segnali relativi ad altri piani di diffrazioni più deboli [58]. Questo è ciò che accade nel caso dei MWs, i quali tendono a disporsi in posizione coricata, determinando un picco di intensità superiore lungo la direzione [001], nonostante la crescita si sviluppi preferenzialmente lungo l'asse c , corrispondente alla direzione [002] [66]. È interessante anche un confronto quantitativo sulla dimensione dei cristalli per tutte le strutture, e, in particolare tra le morfologie DRs, MPs e MWs che sono state condotte con la stessa procedura di sintesi, differenti unicamente nel rapporto delle concentrazioni molari dei precursori. Infatti, dai diffrattogrammi si possono fare anche considerazioni sulla dimensione dei cristalliti. Ad esempio, i picchi relativi a NPs e DRs presentano una maggiore ampiezza per la presenza di cristalliti più piccoli; infatti, secondo l'Equazione di Scherrer (Equazione 6.9) l'ampiezza a metà altezza del picco $\beta(2\theta)$ relativo all'angolo 2θ è inversamente proporzionale alla dimensione del cristallo D :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta} \quad (6.9)$$

La stima delle dimensioni medie dei cristalli (D) calcolate con l'Equazione di Scherrer sono riassunte in Tabella 6.3: i cristalli delle DRs e dei MPs hanno dimensioni simili, come ci si aspettava dalle condizioni di sintesi, mentre quelli dei MWs sono nettamente più grandi. Infine, le particelle hanno dimensione molto inferiore alle altre strutture (~ 15 nm).

Tabella 6.3 Dimensioni medie dei cristalli calcolate con dai diffrattogrammi a raggi X.

	<i>Desert roses</i>	<i>Multipods</i>	<i>Microwires</i>	<i>Nanoparticles</i>
D [nm]	53.81	49.82	85.94	14.66

6.1.3 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

Le indagini sulla morfologia e la dimensione delle microstrutture è stata condotta tramite osservazione con la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM). In Figura 6.3 sono riportate le immagini FESEM a bassi ingrandimenti per le quattro morfologie di ZnO sintetizzate. In particolare le scale di riferimento equivalgono a 1 μm per le DRs (Figura 6.1(a)), 2 μm per i MPs, 10 μm per i MWs (Figura 6.1 (b) e (c)) e 20 nm per le NPs (Figura 6.1(c)). In primo luogo si può osservare che le quattro sintesi hanno portato alla formazione di particelle di dimensione pressoché uniforme. Inoltre un altro dettaglio interessante da sottolineare è che i cristalli dei MWs hanno dimensioni nettamente superiori rispetto alle altre morfologie, elemento già emerso dall'analisi dei diffrattogrammi a raggi X.

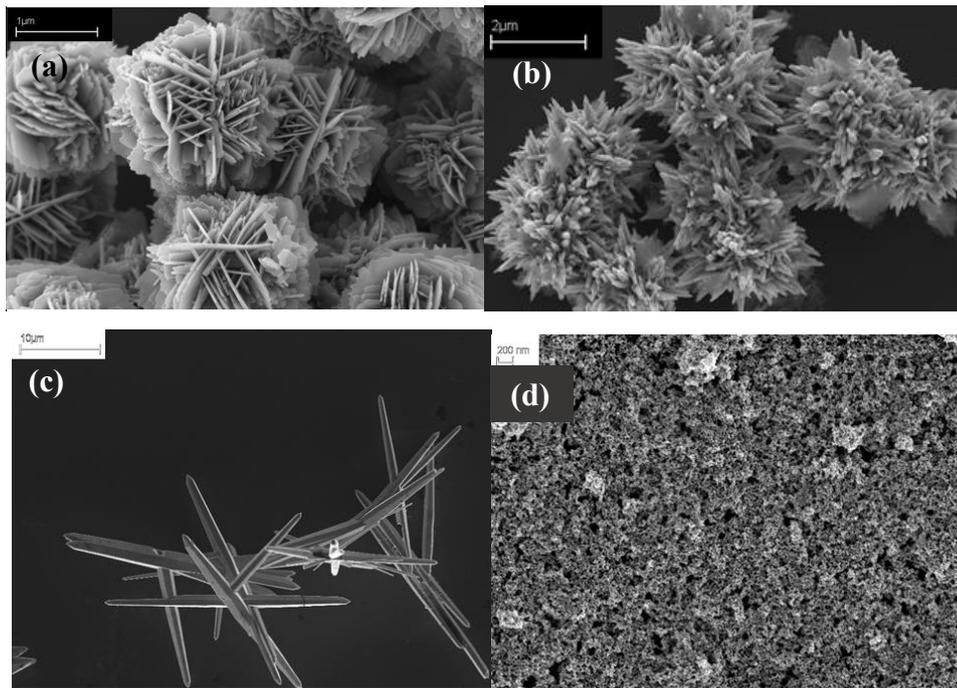


Figura 6.3 Immagini FESEM a bassi ingrandimenti: (a) DRs, (b) MPs, (c) MWs, (d) NPs.

6.1.4 Immagini FESEM: Desert roses

In Figura 6.4 sono raffigurati dei particolari delle DRs. È stata misurata la dimensione di alcuni aggregati: essi presentano un diametro di circa 2 μm . Si nota che tendenzialmente gli aggregati isolati (Figura 6.4 (a)) sono più grandi rispetto a quelli formati in prossimità di altri centri di aggregazione (Figura 6.4 (b)).

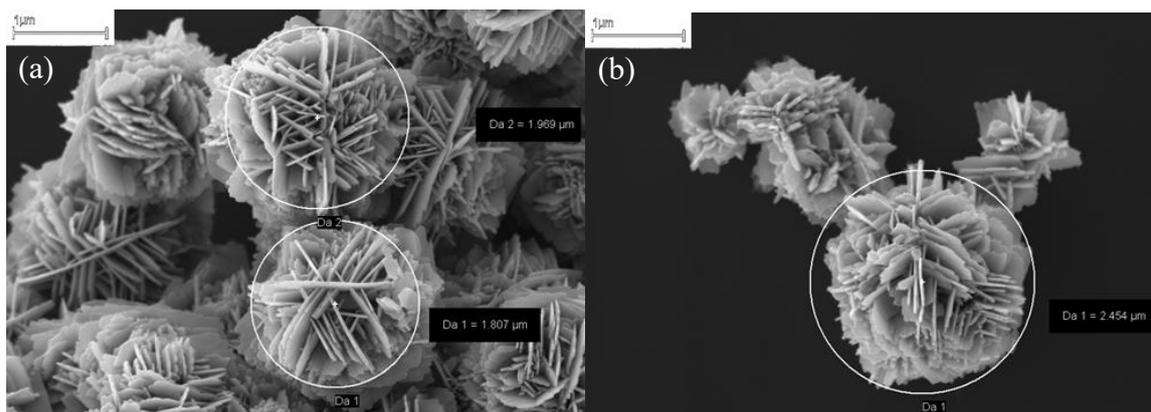


Figura 6.4 Immagine FESEM DRs: dimensione aggregati vicini (a), aggregati isolati (b).

In Figura 6.5 sono illustrati dei dettagli della struttura della DRs. La Figura 6.5 (a) evidenzia i cristalliti e la loro caratteristica disposizione: essi sono piatti, a forma di *nanosheet*, e dipartono da un nucleo centrale per aprirsi verso l'esterno a dare la struttura a fiore. Si nota che ciascun nanopetalo ha all'incirca lo stesso spessore (attorno ai 50 nm) ad indicare la crescita uniforme e orientata lungo un piano [66]. In Figura 6.5 (b) è riportata una struttura non ancora completamente formata in cui è visibile il meccanismo di aggregazione dei cristalliti a partire da un petalo centrale.

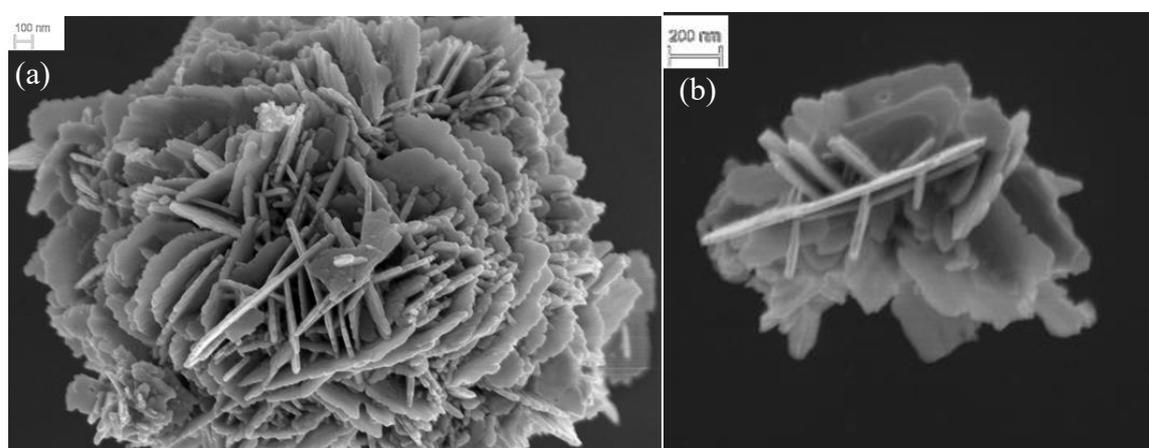


Figura 6.5 Immagine FESEM DRs: ingrandimento DRs isolata (a) e aggregato in crescita (b).

6.1.4.1 Immagini FESEM: Multipods

In Figura 6.6 (a) è illustrato un aggregato dal quale si possono riconoscere diverse unità attribuite alla microstruttura dei multipods di diametro pari a pochi μm (approssimativamente tra 2 e 4 μm). Dall'immagine si può anche dedurre il modo con cui i *wires* sono organizzati: essi dipartono da un nucleo centrale e si aprono verso l'esterno. In Figura 6.6 (b) sono messi in evidenza i singoli *wires* dei quali si può distinguere la sezione perfettamente esagonale; il singolo *wire* ha un diametro di poche centinaia di nanometri.

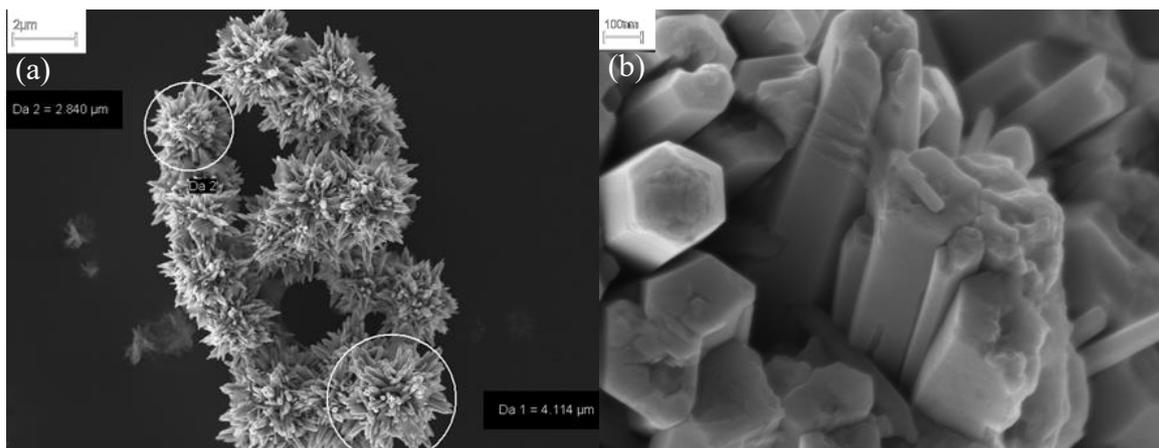


Figura 6.6 Immagini FESEM MPs: dimensione aggregati (a), particolare *wire* (b).

6.1.4.2 Immagini FESEM: Microwires

Dall'immagine in Figura 6.7 (a) si può osservare un raggruppamento di alcuni MWs. La prima considerazione che emerge dal confronto con le immagini analoghe delle altre morfologie (Figura 6.4 (a) e Figura 6.6 (a)) è che, mentre negli aggregati di DRs e MPs si individua un numero molto elevato di piccoli cristalliti, per i MWs si distinguono pochi cristalli ben definiti e di lunghezza nettamente superiore (circa 30 - 40 μm). Come è stato già detto, questo dato conferma le considerazioni fatte in merito alle condizioni di sintesi a cui sono condotte le tre sintesi: quelle che portano alla formazione dei MWs favoriscono la nucleazione e la crescita dei cristalli rispetto all'aggregazione; ciò si riflette sulla disposizione reciproca e dimensione dei cristalli. I *wires* osservati ad alti ingrandimenti presentano una sezione esagonale e contorni ben definiti (Figura 6.7 (b)).

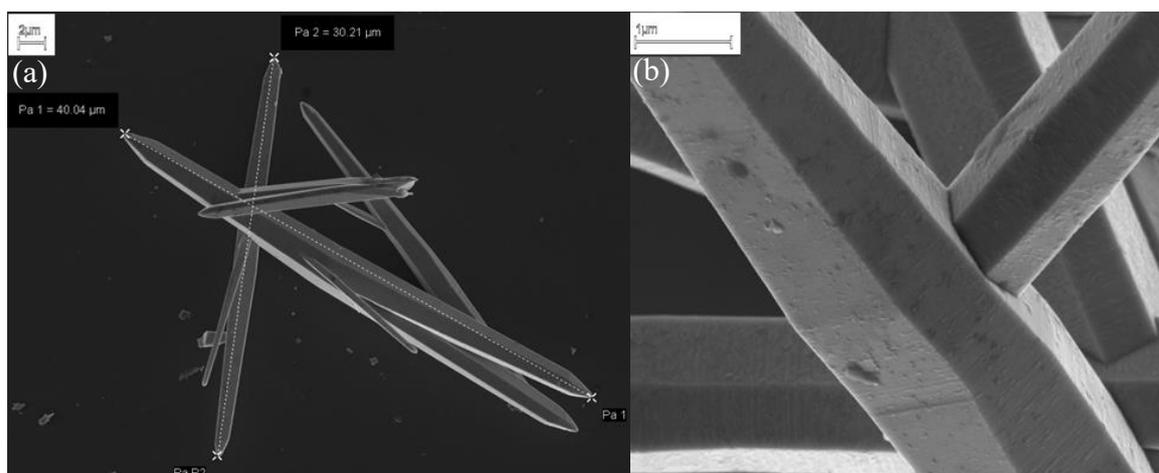


Figura 6.7 Immagini FESEM MWs: dimensione cristalli (a), particolare *wire* (b).

6.1.4.3 Immagini FESEM: Nanoparticelle

Le immagini FESEM ottenute per le nanoparticelle evidenziano aggregati costituiti da un numero molto elevato di nanocristalli di forma sferica e dimensioni uniformi con diametro medio attorno ai 20 nm (Figura 6.8).

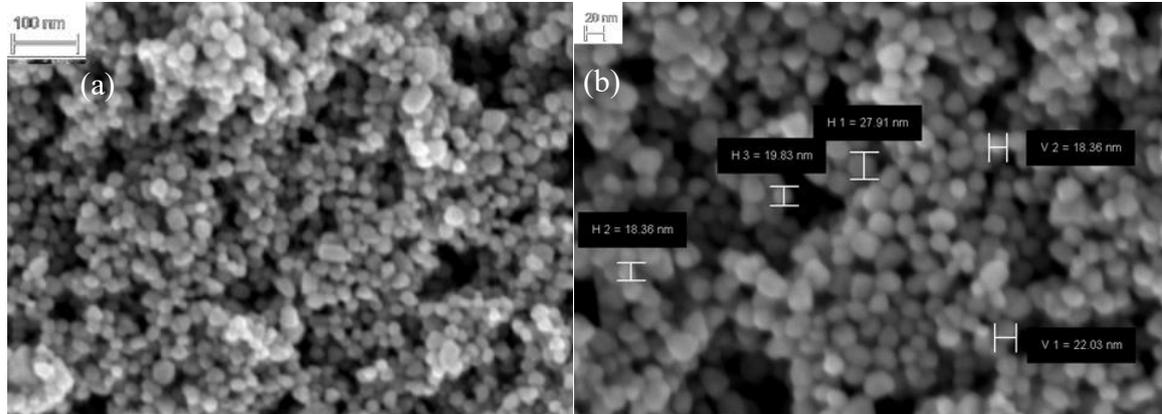


Figura 6.8 Immagini FESEM NPs: distribuzione dimensionale (a) e dimensioni particelle (b).

6.2 Misura dello spessore del fotoanodo

A completamento delle caratterizzazioni, sono state effettuate delle misure per la determinazione dello spessore dei fotoanodi realizzati con la tecnica del *doctor blading* e sottoposti al trattamento termico di sinterizzazione a 450 °C descritto nel Paragrafo 5.6.2. La misura, condotta con il Profilometro P.10 KLA-Tencor Profiler su una batteria di dieci fotoanodi, riporta per lo strato di ZnO uno spessore pari a $5.3 \mu\text{m} \pm 0.3$.

6.3 Esperimenti preliminari in DSSC

L'obiettivo della tesi consiste nella definizione delle condizioni operative ottimali per realizzare DSSC acquose con fotoanodi di ossido di zinco a morfologia controllata. Come primo passaggio sono state effettuate delle prove preliminari con l'intento di stabilire se utilizzare una elettrolita liquido o in forma di gel e di definire la morfologia di polveri e la tecnica di stesura della pasta di ZnO più adatte. Parallelamente sono state testate diverse tipologie di coloranti indolinici al fine di determinare quale permettesse di raggiungere le migliori prestazioni in cella.

6.3.1 Determinazione dell'elettrolita

La procedura complessiva di preparazione delle DSSC è stata descritta nel Capitolo 5. I primi esperimenti sono stati condotti confrontando le prestazioni fotovoltaiche di celle identiche che si differenziano solo per lo stato fisico dell'elettrolita. Le composizioni dei due elettroliti utilizzati sono riportate in Tabella 6.4. Come si può notare l'elettrolita gel è stato ottenuto addizionando il 3% in peso di carbossimetilcellulosa (CMC, PM 250 000) alla soluzione elettrolitica liquida. Per questa prova sono stati utilizzati fotoanodi realizzati con paste di DRs e MPs e il processo di sensitizzazione prevede l'immersione del fotoanodo per 4 h nella soluzione di colorante D131_1:18, la cui composizione è riportata in Tabella 6.4; le condizioni di preparazione delle celle, invece, sono riassunte in Tabella 6.6.

Tabella 6.4 Composizione elettroliti.

	Solvente	[NaI] [M]	[I₂] [mM]	CMC [wt%]
Elettrolita liquido	H ₂ O	3	20	0
Elettrolita gel	H ₂ O	3	20	3

Tabella 6.5 Composizione della soluzione di colorante D131.

Solvente	[Dye] [mM]	[CDCA] [mM]	[Dye]:[CDCA]
ACN/t-BuOH	0.5	9	1:18

Tabella 6.6 Condizioni di preparazione delle DSSC.

	<i>Desert roses</i>	<i>Multipods</i>	D131 1:18	Elettrolita liquido	Elettrolita gel 3%
DRs_Liquido	X		X	X	X
DRs_Gel	X		X		
MPs_Liquido		X	X	X	
MPs_Gel		X	X		X

Per valutare il funzionamento della cella, la principale grandezza che si considera è l'efficienza, la quale esprime il contributo complessivo dato dai tre parametri fotovoltaici principali, secondo l'espressione in Equazione 6.10:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (6.10)$$

dove V_{oc} rappresenta la tensione di circuito aperto, J_{sc} la densità di corrente di cortocircuito, FF il *fill factor* e P_{in} la potenza che irradia la cella. Le misure fotovoltaiche, a parità di morfologia di polvere di ZnO, hanno fornito risultati migliori per quanti riguarda tutti i parametri fotovoltaici per gli elettroliti gel rispetto ai liquidi nella totalità delle prove effettuate. In Figura 6.9 sono riportate le curve J-V per le celle i cui fotoanodi sono stati realizzati con paste di DRs (a) e MPs (b)); in Tabella 6.7 sono riassunti i relativi parametri fotovoltaici.

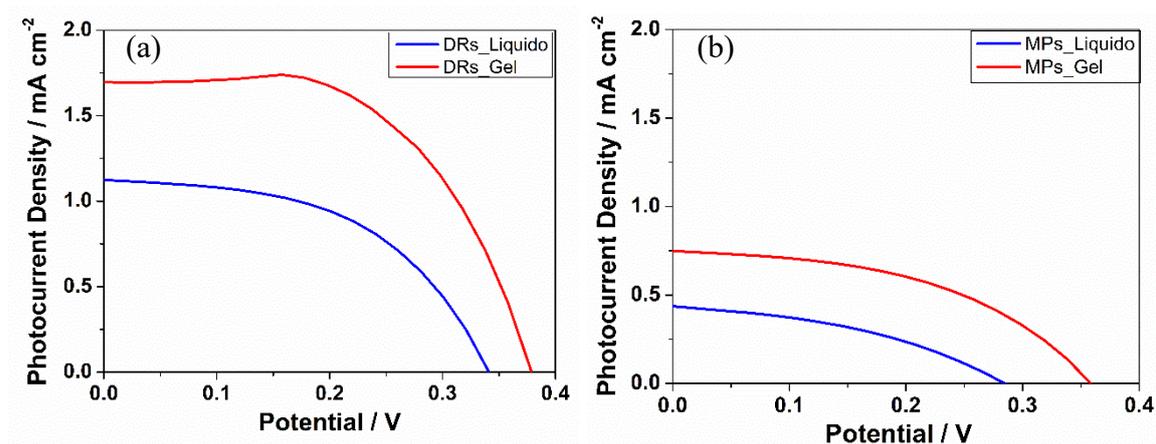


Figura 6.9 Curve J-V: confronto elettrolita liquido e gel per fotoanodi in (a) DRs e (b) MPs.

Tabella 6.7 Parametri fotovoltaici: confronto elettroliti.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	η [%]
DRs_liquido	341	1.12	50.9	0.20
DRs_gel	372	1.83	54.9	0.37
MPs_liquido	287	0.44	39.0	0.05
MPs_gel	358	0.75	46.7	0.13

6.3.2 Determinazione della morfologia delle polveri di ZnO

Il passaggio successivo per definire la procedura di realizzazione ottimale dei fotoanodi è stata l'individuazione della morfologia di polveri più adatta per la preparazione delle paste di ZnO. La decisione finale è stata presa sulla base delle prestazioni fotovoltaiche presentate dalle celle realizzate con i diversi elettrodi. Tuttavia delle considerazioni preventive erano già state formulate a partire dalle misure di area superficiale sulle polveri, e che suggeriscono quali strutture possano mostrare la maggiore efficacia del processo di sensitizzazione. In Tabella 6.8 sono riportati i risultati delle misure di area superficiale BET per le polveri sintetizzate. Da questi dati si ricava che le morfologie MPs e MWs presentano una bassa area superficiale, quindi ci si aspetta che non siano le più adatte per conseguire l'obiettivo principale del processo di sensitizzazione, ovvero l'adsorbimento di una quantità il più possibile elevata di molecole di colorante. Sulla base di questa considerazione e sulla bassa resa della relativa sintesi, si è deciso di non realizzare le paste per il fotoanodo con le sole polveri di MWs.

Tabella 6.8 Valori di area superficiale per le diverse morfologie delle polveri di ZnO.

	Area BET [m ² /g]
Desert roses (DRs)	15.72
Multipods (MPs)	0.95
Microwires (MWs)	1.17
Nanoparticelle ad alta area superficiale (NPs)	61.42

In questo studio preliminare le condizioni di sensitizzazione prevedono l'immersione del fotoanodo per 4 h nella soluzione di colorante D131 e per tutte le celle è stato utilizzato un elettrolita acquoso gel, entrambi già utilizzati per le celle descritte nel 6.3.1. Quindi per le composizioni dell'elettrolita e delle soluzioni di colorante si rimanda alla Tabella 6.4 e alla

Tabella 6.5, rispettivamente. Le condizioni di preparazione delle celle, invece, sono riassunte in Tabella 6.9. Si riportano come esempio due celle identiche per ciascun tipo, distinte dal pedice 1 e 2.

Tabella 6.9 Condizioni di preparazione DSSC.

	<i>Desert roses</i>	<i>Multipods</i>	<i>Nanoparticles</i>	D131	Elettrolita gel 3%
DRs_1 DRs_2	X			X	X
MPs_1 MPs_2		X		X	X
NPs_1 NPs_2			X	X	X

Le prestazioni fotovoltaiche sono ottenute da misure J-V le cui curve sono illustrate in Figura 6.10 e dalle quali si possono ricavare i valori dei parametri fotovoltaici (Tabella 6.10).

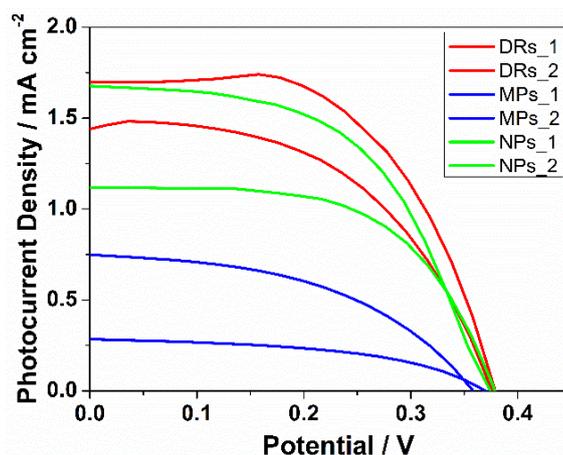


Figura 6.10. Curve J-V: confronto morfologie di polveri di ZnO.

Tabella 6.10 Parametri fotovoltaici: confronto morfologie.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	η [%]
DRs_1	369	1.51	51.0	0.28
DRs_2	372	1.83	54.9	0.37
MPs_1	358	0.75	46.7	0.13
MPs_2	365	0.29	48.4	0.05
NPs_1	373	1.67	54.0	0.34
NPs_2	376	1.11	60.0	0.25

Tenendo presente la dipendenza dell'efficienza dai parametri fotovoltaici (Equazione 8.10), è opportuno analizzare singolarmente l'effetto dei componenti della cella sulla V_{oc} e sulla J_{sc} . La prima considerazione che si può avanzare è che non ci sono variazioni sostanziali nei valori di V_{oc} tra le celle ottenute con le varie morfologie. Le differenze più evidenti, invece, riguardano i valori di J_{sc} , in modo particolare tra i MPs e le altre due strutture: si ritiene che il fattore che limita maggiormente la corrente fotogenerata per anodi realizzati con i MPs sia lo scarso valore d'area superficiale specifica (vedasi Tabella 6.8) che implica una quantità insufficiente di colorante chemisorbito sulla superficie di ZnO. Per quanto riguarda il confronto tra le DRs e le NPs, i rispettivi valori di J_{sc} sono simili per queste due strutture, anche se mediamente di poco a favore delle prime. Si riscontano, infatti, per ciascuna delle due morfologie, dei fattori più o meno favorevoli che complessivamente si compensano. Le NPs, infatti, offrono una maggiore area superficiale, fattore che incrementa la quantità di colorante adsorbito, quindi il numero di fotoni che possono essere assorbiti e di conseguenza gli elettroni generati. Tuttavia, si ritiene che la forma equiassica e l'elevato numero di interfacce tra una nanoparticella e l'altra determinino un trasporto elettronico attraverso lo strato mesoporoso non del tutto efficace. Questo fenomeno, infatti, risulta più rapido ed efficace nel ridurre le ricombinazioni se la nanostrutturazione del fotoanodo agevola il passaggio degli elettroni, ad esempio, con cristalli allungati e possibilmente direzionati lungo la direzione del trasporto elettronico verso il collettore. Da questo punto di vista sembra migliore la struttura delle DRs, la quale è costituita da cristalliti bidimensionali e interconnessi gli uni agli altri attraverso superfici limitate rispetto alla loro estensione. Si ritiene, infatti, che la conformazione direzionale dei cristalli e il minor numero di interfacce rispetto al caso precedente determinino una minore resistenza al trasporto della carica. Sulla base di queste constatazioni le DRs sono state individuate la microstruttura più adatta alla realizzazione di paste per fotoanodi di ZnO. Essa, infatti, sembra il migliore compromesso tra una elevata area superficiale per l'adsorbimento del colorante e una microstruttura che agevola il trasporto di carica, elementi confermati dalle superiori prestazioni fotovoltaiche.

6.3.3 Determinazione della tecnica di stesura della pasta di ZnO

Nel Paragrafo 7.5.1 sono state descritte le tecniche di stesura della pasta di ossido di zinco che sono state adottate per la realizzazione dei fotoanodi: lo *screen printing* e il *doctor blading*. Per individuare un'eventuale influenza delle metodologie di preparazione sulle

performance, sono state messe a confronto due celle, le cui modalità di preparazione sono descritte in Tabella 6.11.

Tabella 6.11 Parametri fotovoltaici DSSC: confronto tecniche di stesura.

	<i>Desert roses</i>	<i>Screen Printing</i>	<i>Doctor Blading</i>	D131 1:18	Elettrolita gel 3%
DRs_SP	X	X		X	X
DRs_DB	X		X	X	X

Le composizioni dell'elettrolita e della soluzioni di colorante D131 ed elettrolita utilizzate sono le medesime adottate per la preparazione delle celle precedentemente descritte e sono sintetizzate in Tabella 6.4 e in Figura 6.4, rispettivamente. Dalle curve J-V riportate in Figura 6.11 e dai parametri fotovoltaici riportati in Tabella 6.12 non si evidenzia una differenza notevole nelle performance delle celle poste a confronto.

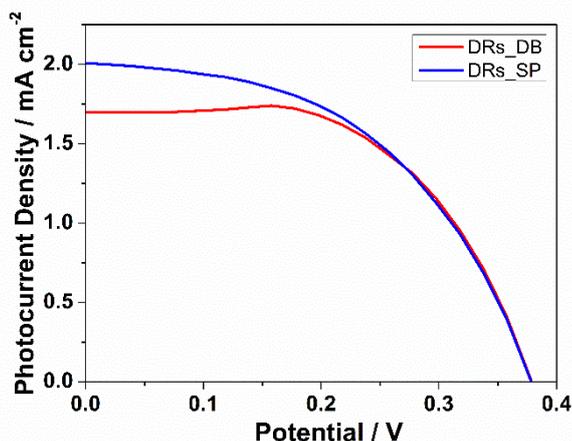


Figura 6.11 Misure J-V: confronto tra *screen printing* e *doctor blading*.

Tabella 6.12 Parametri fotovoltaici DSSC: confronto tecniche di stesura.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	η [%]
DRs_SP	372	2.01	50.0	0.37
DRs_DB	372	1.83	54.9	0.37

Dal momento che non si evidenzia un effetto sul funzionamento delle celle, si è reputato opportuno prendere in considerazione la facilità del processo di stesura e, soprattutto, la qualità dei fotoanodi ottenuti. Le paste utilizzate, infatti, non si sono rivelate adatte per lo *screen printing*, dal momento che il telaio utilizzato risulta più adatto per paste più viscosi

ed omogenee. In Figura 6.12 (a) sono raffigurati fotoanodi realizzati per *screen printing*: si può osservare che molti *spot* sono risultati incompleti. Di conseguenza si è proseguito unicamente con la tecnica del *doctor blading*, la quale è meno prestazionale dal punto di vista della produttività (numero di elettrodi realizzabili in un dato intervallo di tempo), ma ha permesso di realizzare fotoanodi di forma più regolare e maggiore qualità (Figura 6.12 (b)).

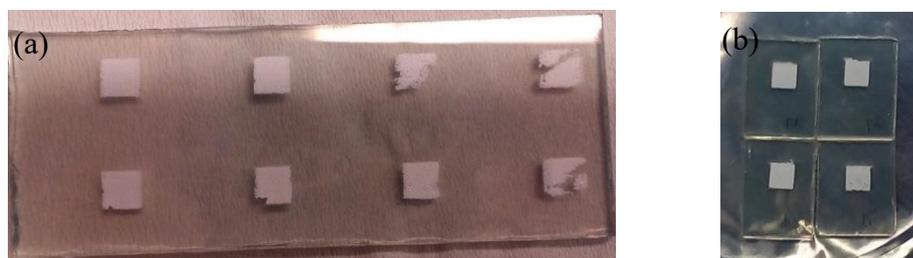


Figura 6.12 Fotoanodi realizzati con *screen printing* (a) e *doctor blading* (b).

6.3.4 Determinazione della tipologia di colorante

Uno dei componenti che maggiormente influisce sul funzionamento di una DSSC è senza dubbio il colorante. Affinché esso possa svolgere al meglio il suo compito, sono determinanti le modalità con cui esso si adsorbe sulla superficie dell'ossido semiconduttore. Infatti, come si è detto, il colorante deve essere adsorbito sullo strato di ossido semiconduttore formando un monostrato e questo processo è fortemente dipendente dalle modalità con cui è condotto il processo di sensitizzazione. Questo aspetto sarà approfondito nel capitolo successivo; tuttavia, alcune considerazioni emergono già a partire dallo studio preliminare sulla determinazione della tipologia di colorante più adatto al sistema in esame. I coloranti testati nelle DSSC realizzate in questa tesi appartengono alla categoria dei coloranti organici indolinici. L'obiettivo di queste prove preliminari consiste nel verificare la loro adeguatezza anche per DSSC acquose con fotoanodi di ZnO. L'individuazione del colorante ottimale è stata effettuata tramite il confronto delle prestazioni fotovoltaiche su DSSC preparate allo stesso modo, varianti solo per la soluzione di colorante utilizzata nel processo di sensitizzazione dei fotoanodi. Le composizioni chimiche delle soluzioni di colorante utilizzate sono riportate in Tabella 6.13 e in Figura 6.13 sono mostrate le soluzioni.

Tabella 6.13 Composizione soluzione di coloranti.

Dye	Solvente	[Dye] [mM]	[CDCA] [mM]	[Dye]:[CDCA]
D131_1:18	ACN/t-BuOH	0.50	9	1:18
D149_1:18	ACN/t-BuOH	0.05	0.9	1:18
D149_1:1.8	ACN/t-BuOH	0.50	0.9	1:1.8
D205_1:1.8	ACN/t-BuOH	0.50	0.9	1:1.8

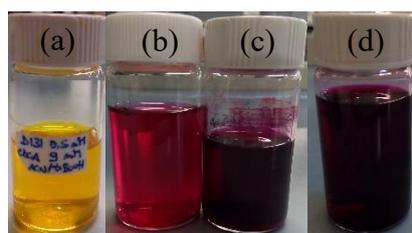


Figura 6.13 Soluzioni di coloranti: (a) D131_18, (b) D149_18, (c) D149_1.1.8, (d) D205_1.1.8.

Anche in questo caso è stato utilizzato l'elettrolita gel la cui composizione chimica è descritta in Tabella 6.4. Le curve J-V e i parametri ricavati dalle misure fotovoltaiche sono riportati rispettivamente in Figura 6.14 e in Tabella 6.14.

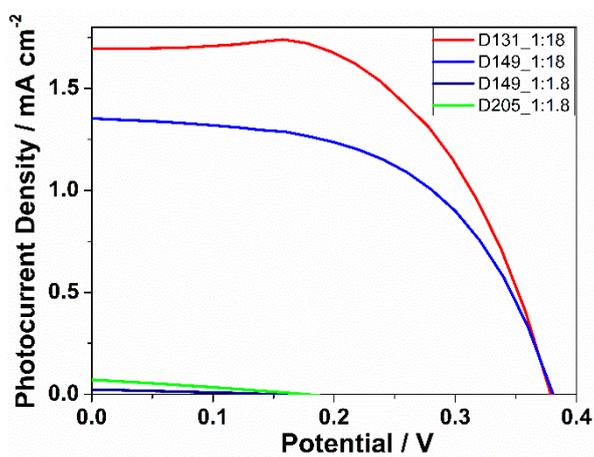


Figura 6.14 Curve J-V DSSC: confronto coloranti per DRs.

Tabella 6.14 Parametri fotovoltaici DSSC: confronto coloranti per DSSC.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	η [%]
D131_1:18	372	1.83	54.9	0.37
D149_1:18	373	1.35	55.1	0.28
D149_1:1.8	145	0.02	32.0	0.10
D205_1:1.8	176	0.07	28.4	0.03

Dall'osservazione delle curve J-V in Figura 6.14, appare evidente la presenza di qualche criticità per le celle sensibilizzate con le soluzioni di coloranti di D149 e D205 con il più basso rapporto tra le concentrazioni molari del co-adsorbente (CDCA) e del colorante (D149 o D205), essendo questo pari a 1:1.8. Si ritiene, pertanto, che la possibile causa delle scarse prestazioni potrebbe essere l'aggregazione tra le molecole di colorante. Si è già discusso degli effetti negativi della formazione di aggregati: il primo è l'autospegnimento dello stato eccitato tra molecole a diretto contatto, il secondo è l'effetto filtro; in entrambi i casi il processo di eccitazione non porta all'iniezione di elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore. La denominazione "effetto filtro" fa riferimento all'azione di schermo della radiazione luminosa da parte delle molecole di colorante in superficie e non legate direttamente al semiconduttore nei confronti delle molecole chemisorbite; pertanto, l'effetto dannoso non riguarda solo il fatto che le molecole non adsorbite non sono in grado di iniettare l'elettrone nella banda di conduzione (l'elettrone fotogenerato si ricombinerà con l'elettrolita), ma anche che esse impediscono alle molecole di colorante adsorbite di essere coinvolte nei processi di assorbimento ed eccitazione. Questi fenomeni portano ad un ridotto tempo di vita dello stato eccitato e a fenomeni di ricombinazione che deprimono l'efficienza di iniezione che si esprime in bassi valori di V_{oc} e di J_{sc} . Questa ipotesi è confermata se si confrontano i risultati ottenuti con le soluzioni dello stesso colorante D149: in quella in cui è stata ridotta di 10 volte la concentrazione di colorante a parità di concentrazione di CDCA (in Figura 6.13 (b), colore porpora tenue) i risultati delle misure J-V sono nettamente superiori, sia in termini di V_{oc} che di J_{sc} . Questi dati sono in accordo con l'ipotesi che una maggiore concentrazione di CDCA riduca la formazione di aggregati sia all'interno della soluzione di colorante che sulla superficie del semiconduttore. Inoltre si pensa che il CDCA intervenga anche sulla cinetica di adsorbimento, mettendo in atto un meccanismo competitivo che aiuta le molecole del colorante a disporsi sulla superficie formando un monostrato. Nella soluzione di D131 la concentrazione di colorante è pari a 0.5 mM; tuttavia, grazie alla presenza di una concentrazione più elevata di CDCA, che porta al rapporto delle concentrazioni molari a 1:18, non si evidenziano le problematiche descritte legate alla formazione di aggregati e all'adsorbimento come multistrato. Nel complesso, le prestazioni migliori sono state ottenute utilizzando la soluzione di D131, per cui le prove successive sono state condotte con questo colorante, cercando di ottimizzare la composizione della soluzione insieme alla durata del processo di sensitizzazione.

7. Celle solari acquose con elettrodi a base ZnO

7.1 Ottimizzazione del processo di sensitizzazione per fotoanodi di ZnO

Il processo di sensitizzazione è una fase cruciale nella realizzazione delle DSSC, in particolar modo per fotoanodi di ossido di zinco, noti per essere poco stabili in ambiente acido. Nel corso di questo paragrafo, infatti, si ricercheranno le condizioni operative che portano alle migliori prestazioni, in primo luogo ricorrendo ad uno strumento predittivo particolarmente efficace, il disegno sperimentale. In secondo luogo si approfondirà l'analisi con misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica, allo scopo di individuare gli effetti delle diverse condizioni di sensitizzazione sul funzionamento della cella.

7.1.1 Disegno sperimentale

Come è stato anticipato, l'obiettivo del disegno sperimentale (DoE) è l'ottimizzazione delle condizioni di sensitizzazione per fotoanodi di ZnO in DSSC acquose. Dalle indagini preliminari sono state definite le condizioni che nel corso del disegno sperimentale saranno mantenute costanti, riassunte in Tabella 7.1.

Tabella 7.1 Parametri costanti nel DoE.

Parametri costanti nel DoE	
Elettrolita	NaI 3 M, I ₂ 20 mM, CMC 3 wt%
Morfologia ZnO	<i>Desert roses</i>
Tecnica stesura	<i>Doctor blading</i>
Colorante	D131

L'analisi del sistema ha portato a stabilire le variabili (o fattori) del disegno sperimentale:

- la durata del processo di sensitizzazione, ovvero il tempo di immersione del fotoanodo nella soluzione di colorante (**tempo di dipping**);
- il rapporto tra le concentrazioni molari di co-adsorbente (CDCA) e di colorante (D131). Posto $[D131] = 1$, tale parametro sarà espresso come **[CDCA]**.

Come fattori del DoE sono stati scelti i parametri considerati più significativi per la riuscita del processo. Infatti, riguardo al tempo di *dipping* del fotoanodo nella soluzione di colorante, esso risulta un parametro molto influente, in particolar modo per sistemi costituiti da ossido di zinco. La maggiore criticità che comporta l'impiego dello ZnO come materiale per il fotoanodo è la sensibilità al contatto prolungato in ambiente acido che può portare alla sua dissoluzione e alla successiva formazione di complessi con le molecole di colorante. Sulla base di questo sembra intuitivo ipotizzare che il tempo di *dipping* debba essere ridotto al minimo; tuttavia l'utilizzo del DoE permette di prevedere un risultato anche in vista dell'interazione tra i vari fattori, in modo da scongiurare conclusioni affrettate e ingannevoli. Inoltre, la scarsa resistenza alla corrosione dei fotoanodi in ZnO non è l'unico aspetto da valutare: la durata del processo di sensitizzazione deve, allo stesso tempo, essere sufficiente per l'adsorbimento delle molecole di colorante sulla superficie del semiconduttore. Riguardo alla scelta della soluzione più adatta, invece, si è già sottolineata l'influenza del CDCA sulla qualità del processo di adsorbimento del colorante; l'obiettivo

di questo studio, pertanto, è quello di pervenire alla concentrazione ottimale per il nostro sistema.

Una volta stabiliti i fattori significativi per il sistema in esame, è opportuno definire il loro campo di variabilità, ovvero il dominio sperimentale, e il modello con cui descriverlo. Si è deciso di fare variare il tempo di *dipping* tra 1 h e 7 h e il rapporto tra la concentrazione molare di CDCA e di colorante tra 18 (la soluzione di partenza, con cui sono stati effettuati gli esperimenti preliminari) e 50. Una volta definito il dominio sperimentale, si può considerare completa la *factor list* del software MODDE utilizzato per costruire il modello ed analizzare i dati (Figura 7.1).

	Name	Abbr.	Units	Type	Use	Settings	Transform	Prec.	MLR Scale	PLS Scale
1	Time	Time	h	Quantitative	Controlled	1 to 7	None	Free	Orthogonal	Unit Variance
2	CDCA	CDCA		Quantitative	Controlled	18 to 50	None	Free	Orthogonal	Unit Variance

Figura 7.1 *Factor list* del software MODDE: lista delle variabili del disegno sperimentale.

In questo lavoro si è scelto di utilizzare un tipo particolare di modello fattoriale, il cosiddetto composito a facce centrate (CCF), il quale consente di individuare anche relazioni quadratiche tra i fattori e quindi le condizioni operative che corrispondono ai punti di massimo o minimo delle risposte. Nel caso di due variabili, il modello CCF può essere rappresentato come un quadrato in cui i punti sperimentali sono posizionati ai suoi vertici, nel punto medio dei lati e al centro della figura. Secondo questo modello ogni variabile è definita su tre livelli: il livello inferiore (-1), il livello intermedio (0) e il livello superiore ($+1$). Per il caso trattato i valori attribuiti ai fattori per i diversi livelli sono riportati in Tabella 7.2.

Tabella 7.2 Dominio sperimentale del DoE.

Fattori	-1	0	$+1$
Tempo di <i>dipping</i> [h]	1	4	7
[CDCA]/[D131]	18	34	50

Le composizioni delle soluzioni di coloranti definite dal dominio sperimentale sono descritte in Tabella 7.3; tali soluzioni sono illustrate in Figura 7.2.

Tabella 7.3 Composizione delle soluzioni dei coloranti per DoE.

Colorante	Solvente	[D131] [mM]	[CDCA] [mM]	[D131]:[CDCA]
D131_1:18	ACN/t-BuOH	0.50	9	1:18
D131_1:18	ACN/t-BuOH	0.50	17	1:34
D131_1:1.8	ACN/t-BuOH	0.50	25	1:50



Figura 7.2 Soluzioni di coloranti per DoE.

A questo punto occorre fornire al *software* MODDE le risposte, ovvero i valori dei risultati sperimentali. In Figura 7.3 è rappresentata la *response list* che contiene l'elenco delle grandezze misurate negli esperimenti. In questo caso si tratta dei parametri fotovoltaici ricavati dalle misure J-V sulle celle:

- J_{sc} : densità di corrente di corto circuito;
- V_{oc} : tensione di circuito aperto;
- FF: *fill factor*;
- PCE: efficienza di conversione della luce solare.

	Name	Abbr.	Units	Transform	MLR Scale	PLS Scale	Type
1	Jsc	Jsc	mA cm-2	None	None	Unit Variance	Regular
2	Voc	Voc	mV	None	None	Unit Variance	Regular
3	FF	FF	%	None	None	Unit Variance	Regular
4	PCE	PCE	%	None	None	Unit Variance	Regular

Figura 7.3 *Response list* del *software* MODDE: lista delle grandezze misurate negli esperimenti.

Una volta definiti i fattori, il dominio sperimentale e le risposte, si pianificano gli esperimenti da effettuare. In un sistema costituito da due variabili articolate su tre livelli, il numero minimo di prove sperimentali da condurre è pari a 9, corrispondenti a:

- i vertici del quadrato (4 esperimenti);
- i punti al centro dei lati del quadrato (4 esperimenti);
- il punto al centro (1 esperimento).

In Tabella 7.4 sono esplicitati i punti sperimentali da eseguire.

Tabella 7.4 Punti sperimentale DoE. I numeri riportati tra parentesi indicano il tempo di *dipping* e il rapporto [CDCA/dye], rispettivamente.

[CDCA]	+1	(1,50)	(4,50)	(7,50)
	0	(1,34)	(4,34)	(7,34)
	-1	(1,18)	(4,18)	(7,18)
		-1	0	+1
Tempo di dipping				

Tuttavia il numero di prove che è necessario effettuare è superiore: a livello statistico ripetere più volte un esperimento nelle stesse condizioni permette di individuare il risultato più affidabile e soprattutto valutare la riproducibilità sperimentale. Si è deciso, dunque, di eseguire una replica per ogni esperimento e altre due aggiuntive per il punto al centro; secondo questo criterio, il numero totale di esperimenti è 22. In Figura 7.4 è riportato il *worksheet* di MODDE, ovvero la lista di tutti gli esperimenti da eseguire, in ordine casuale per evitare che l'utente sia condizionato dall'aspettarsi o meno un trend dei risultati man mano che li esegue seguendo nell'ordine i valori di un dato fattore. Sono anche stati inseriti i valori delle risposte (J_{sc} , V_{oc} , FF, e PCE) ottenute dagli esperimenti.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	TIME	CDCA	Jsc	Voc	FF	PCE
1	N1	12	Incl	1	18	1.42	319	44.5	0.2
2	N2	18	Incl	7	18	1.24	328	42.1	0.17
3	N3	8	Incl	1	50	1.83	329	45.9	0.28
4	N4	2	Incl	7	50	1.42	356	46.1	0.23
5	N5	14	Incl	1	34	1.58	348	44.4	0.24
6	N6	15	Incl	7	34	1.97	325	48.1	0.31
7	N7	5	Incl	4	18	1.22	357	45.2	0.19
8	N8	11	Incl	4	50	2.03	331	48.3	0.32
9	N9	10	Incl	4	34	1.72	339	40.5	0.24
10	N10	6	Incl	4	34	1.57	360	46.2	0.26
11	N11	20	Incl	4	34	1.67	360	42.9	0.26
12	N12	7	Incl	1	18	1.8	318	47.3	0.27
13	N13	17	Incl	7	18	1.34	234	27.6	0.09
14	N14	13	Incl	1	50	2.01	340	49.1	0.34
15	N15	4	Incl	7	50	1.44	357	47.9	0.25
16	N16	21	Incl	1	34	1.7	351	45.1	0.27
17	N17	19	Incl	7	34	1.79	344	44.9	0.28
18	N18	1	Incl	4	18	0.85	304	30	0.08
19	N19	22	Incl	4	50	1.86	344	38.5	0.25
20	N20	16	Incl	4	34	2.1	343	45.4	0.33
21	N21	3	Incl	4	34	1.6	345	47	0.26
22	N22	9	Incl	4	34	1.76	337	48.3	0.29

Figura 7.4 *Worksheet* del software MODDE: lista degli esperimenti condotti con relativi risultati.

A questo punto sono disponibili tutte le informazioni necessarie per l'analisi del sistema. Secondo il modello CCF utilizzato per analizzare i dati, una data risposta y può essere espressa secondo la relazione in Equazione 7.1:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (7.1)$$

dove x_1 e x_2 rappresentano i fattori e b_0, b_1, \dots sono i coefficienti che esprimono le interazioni tra fattori e risposte. Di conseguenza ogni risposta del DoE, ad esempio la PCE, può essere espressa come in Equazione 7.2:

$$PCE = b_0 + b_1time + b_2CDCA + b_{11}time^2 + b_{22}CDCA^2 + b_{12}time \cdot CDCA \quad (7.2)$$

dove x_1 e x_2 sono state sostituite dal tempo di *dipping* e dalla [CDCA].

Pertanto uno dei più importanti dati che si possono ricavare dall'elaborazione del modello con il software MODDE sono i valori dei coefficienti (b_0, b_1, \dots), in modo da individuare l'effetto che le variabili del sistema hanno sulle risposte. I valori dei coefficienti per ciascuna risposta sono espressi in Figura 7.5. Il diagramma va interpretato tenendo presente che l'altezza delle barre esprime il valore del coefficiente mentre il segno il suo effetto: se

è positivo un aumento del parametro dal livello inferiore al superiore porta ad un incremento della risposta, viceversa per un coefficiente di segno negativo. Tuttavia, il valore di un parametro si ritiene significativo solo se la barra di errore si trova interamente nel quadrante positivo o negativo, senza attraversare l'asse delle ascisse al valore zero.

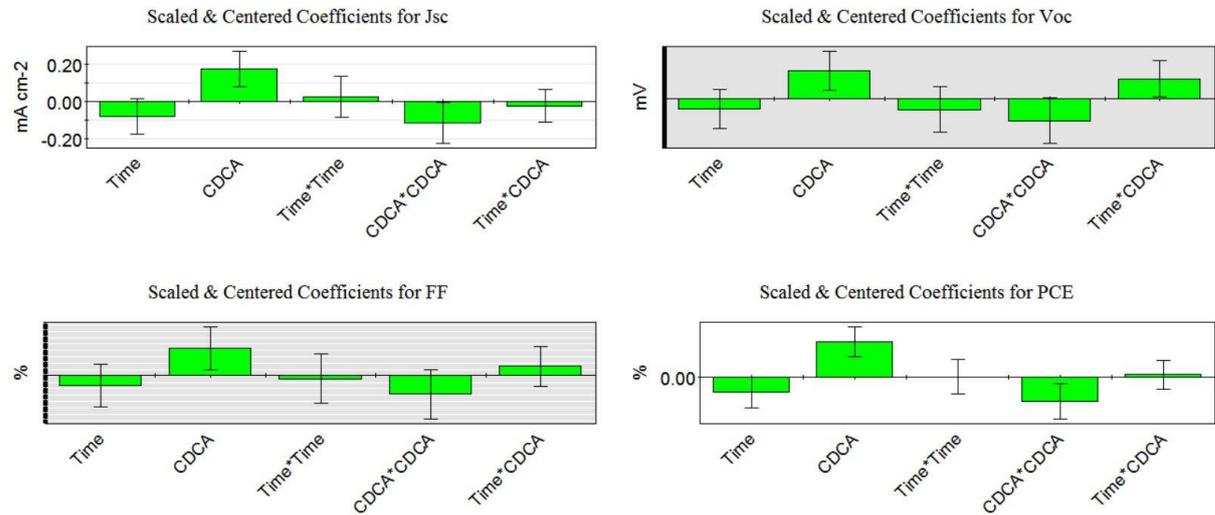


Figura 7.5 Coefficient plot del software MODDE per il modello CCF.

Pertanto, il primo passaggio da effettuare consiste nell'individuazione dei parametri non significativi al fine dall'escluderli prima dell'interpretazione del modello. Si è deciso di eliminare i parametri $Time \times Time$ e $Time \times CDCA$, i cui coefficienti presentano valori di bassa intensità e ambigui (la barra di errore attraversa lo zero). Si ottiene così il grafico che illustra i coefficienti per i parametri significativi, rappresentato in Figura 7.6. I valori dei coefficienti sono trascritti in Tabella 7.5: dal segno dei coefficienti si può ricavare che un aumento del tempo di *dipping* porta ad un peggioramento delle risposte, mentre l'effetto contrario si ha sull'aumento della concentrazione di CDCA.

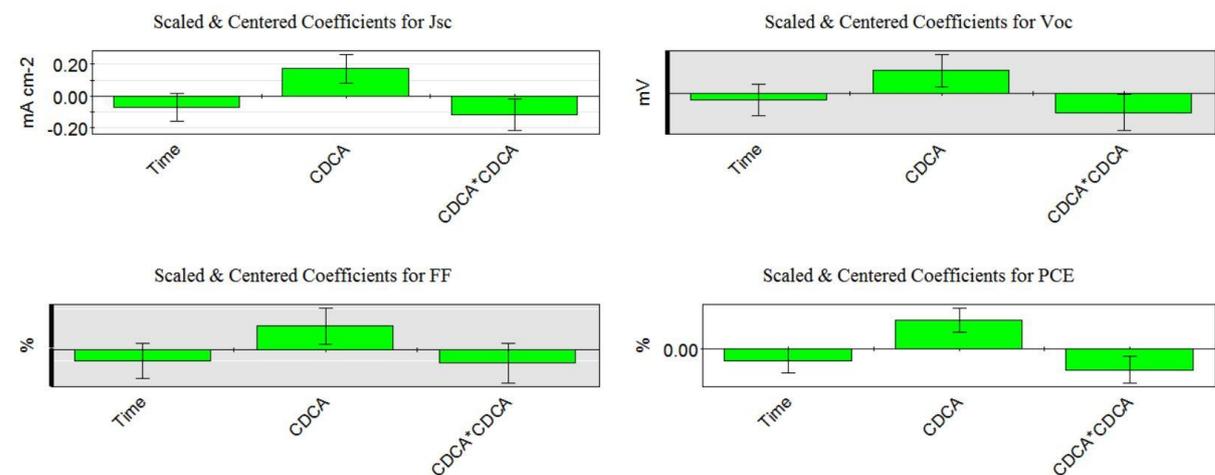


Figura 7.6 Coefficient plot del software MODDE per il modello CCF con i soli termini significativi.

Tabella 7.5 Valori dei coefficienti significativi del modello CCF.

Coefficienti	J_{sc}	V_{oc}	FF	PCE
<i>Time</i>	- 0.0718	- 3.7878	- 1.2196	- 0.0172
<i>CDCA</i>	+ 0.1713	+12.4594	+ 2.4767	+ 0.0420
<i>CDCA</i> × <i>CDCA</i>	- 0.1187	- 10.6851	- 0.1456	- 0.0296

Una volta definito il modello con cui analizzare i dati, occorre valutare la sua adeguatezza nei confronti dell'interpretazione dei risultati. Lo strumento utilizzato a questo scopo è il *summary of fit*, il diagramma a colonne illustrato in Figura 7.7, da cui si ricavano i parametri:

- R^2 : percentuale della variazione della risposta spiegata dal modello;
- Q^2 : percentuale della variazione della risposta che può essere predetta dal modello;
- Validità del modello: misura della capacità del modello di descrivere il sistema in esame;
- Riproducibilità: misura dell'errore puro, calcolato sulle repliche al punto al centro.

Un modello che descrive perfettamente i risultati presenta i parametri elencati pari a uno.

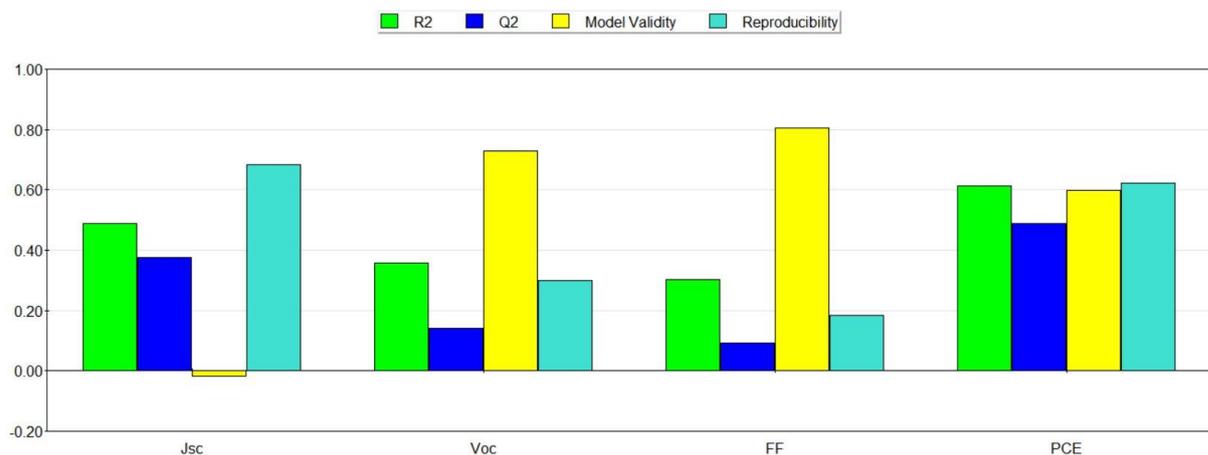


Figura 7.7 Summary of fit plot del software MODDE.

I valori dei singoli parametri ottenuti per ciascuna risposta sono riportati in Tabella 7.6. La validità del modello che quantifica l'aderenza ai risultati sperimentali, quantificata dal parametro *Model validity*, risulta buona per tutti i parametri, eccetto per la J_{sc} , per la quale assume un valore molto ridotto nel quadrante negativo. La riproducibilità è rappresentata dalla barra color verde acqua; essa è risultata buona per J_{sc} e PCE, al contrario piuttosto scarsa per V_{oc} e FF. Per quanto riguarda R^2 , il parametro assume valori accettabili per tutte le risposte, anche se non particolarmente buoni per la V_{oc} e il FF: per queste due grandezze il modello non è perfettamente in grado di spiegare le variazioni tra i risultati sperimentali e quelli predetti. I valori di Q^2 sono piuttosto buoni per J_{sc} e PCE, mentre piuttosto bassi per V_{oc} e FF. Questo dato è confermato dai grafici che mettono in relazione la risposta osservata in funzione di quella predetta (Figura 7.8): se c'è una buona corrispondenza tra esperimento e predizione, i punti sperimentali giacciono su una retta. Nel grafico relativo alla V_{oc} e al FF si possono notare dei punti sperimentali che non sono allineati agli altri, definiti come *outlier* poiché i relativi valori si discostano significativamente dalla previsione (si ponga l'attenzione ad esempio sugli esperimenti numero 7 e 13 per la V_{oc} e 13 e 18 per J_{sc} , FF e

PCE). A questo proposito può essere utile consultare il grafico in Figura 7.9, il quale mette in relazione un dato esperimento al relativo residuo (differenza tra il valore predetto e il valore sperimentale), al fine di poter individuare i punti sperimentali caratterizzati da un elevato errore oppure non perfettamente descritti dal modello.

Tabella 7.6 Coefficienti del *summary of fit plot*.

Coefficienti	J_{sc}	V_{oc}	FF	PCE
R^2	+ 0.4890	+ 0.3560	+ 0.3028	+ 0.6117
Q^2	+ 0.3758	+ 0.1411	+ 0.5470	+ 0.4889
Model validity	- 0.0182	+ 0.7301	+ 0.5987	+ 0.5987
Reproducibility	+ 0.6844	+ 0.2981	+ 0.6217	+ 0.6217

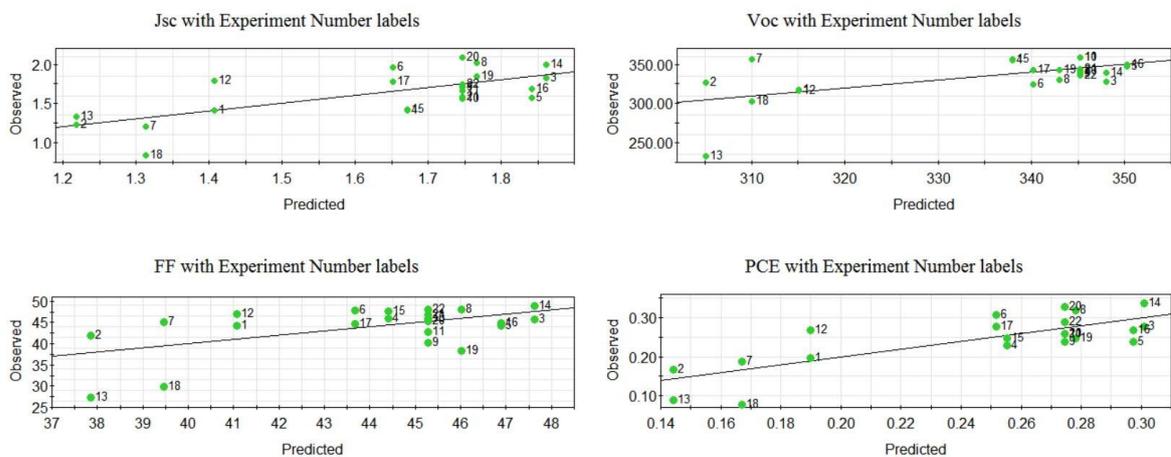


Figura 7.8 Valori sperimentali vs Valori predetti: valutazione della corrispondenza tra modello e risultato sperimentale per ciascun esperimento.

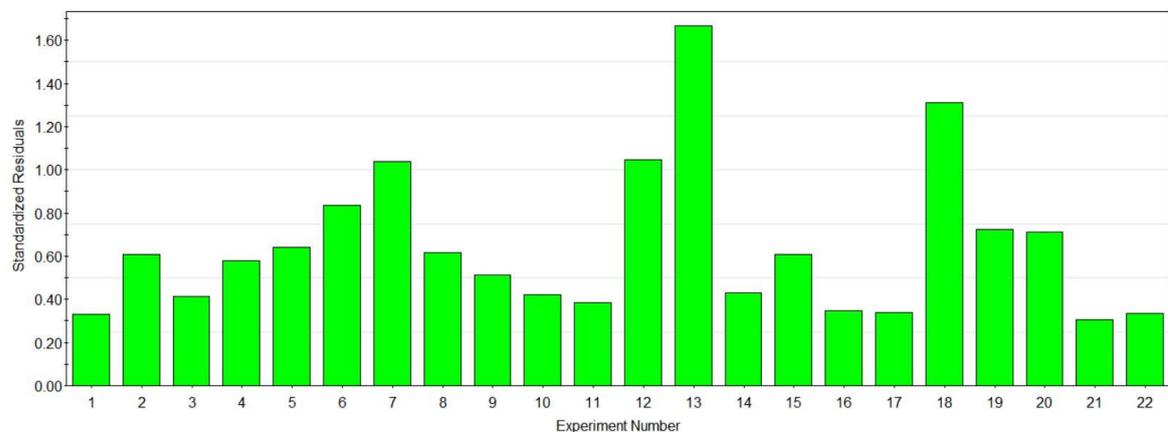


Figura 7.9 Numero dell'esperimento vs Residuo: quantificazione della distanza dal modello per ciascun esperimento reale.

Uno dei vantaggi principali del DoE è quello di poter prevedere le condizioni sperimentali che ottimizzano un risultato. In questo senso le superfici di isorisposta sono uno strumento molto potente attraverso il quale è possibile individuare l'andamento delle grandezze oggetto di studio in funzione dei fattori e, quindi, in quali condizioni si otterranno i risultati migliori. In Figura 7.10 sono rappresentate le superfici di isorisposta per i parametri studiati: J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE; delle mappe di colore differenziano le regioni in base al valore della risposta, andando dal blu (valore minimo) al rosso (valore massimo). Nel caso considerato, i grafici di predizione della risposta mostrano un andamento analogo per tutti i parametri fotovoltaici: le prestazioni fotovoltaiche migliorano nella direzione dei minimi valori di tempo di sensitizzazione e di massime concentrazioni di CDCA.

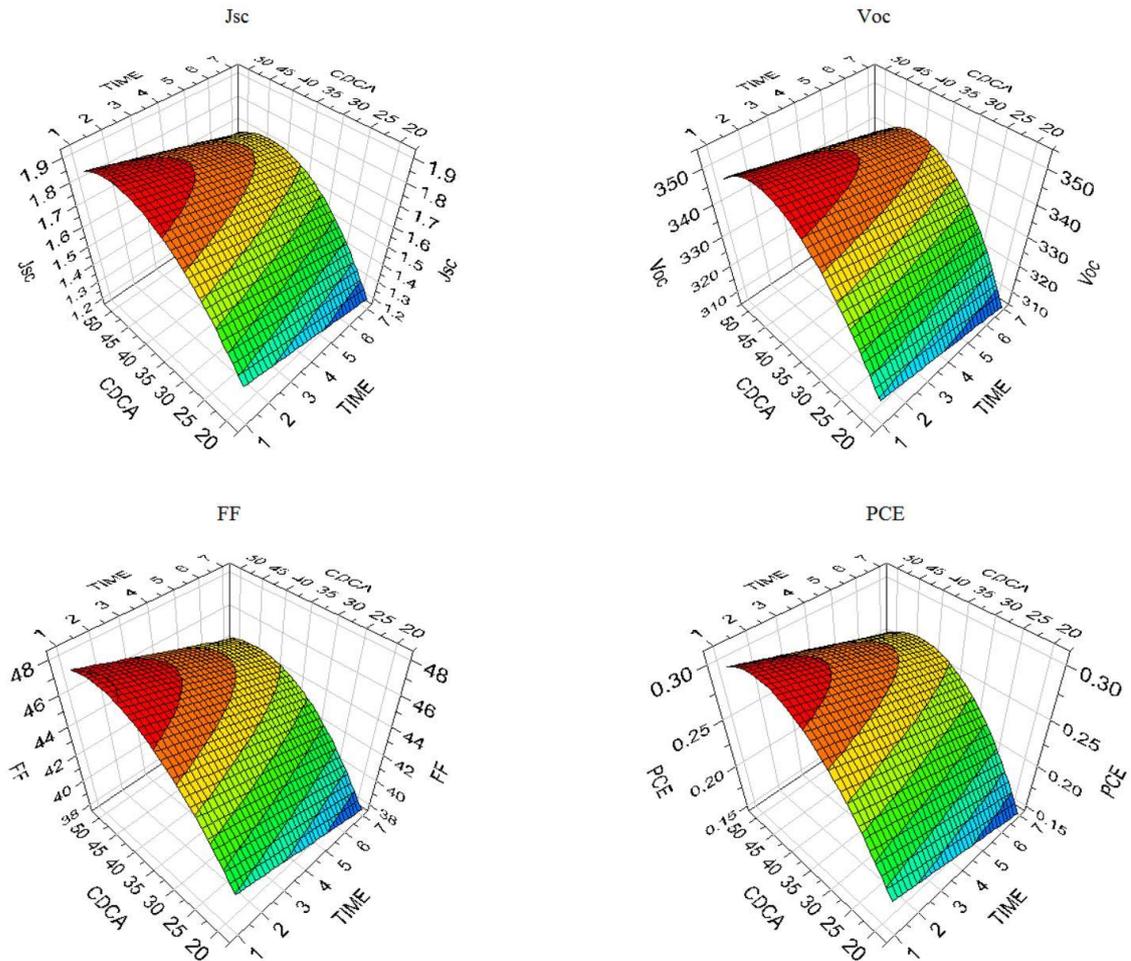


Figura 7.10 Superfici di isorisposta per J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE.

7.2 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica

Le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica vengono effettuate allo scopo di studiare i fenomeni di trasporto e ricombinazione degli elettroni e di diffusione degli ioni del mediatore redox durante il funzionamento della DSSC. Si è deciso di utilizzare questa tecnica d'indagine per consolidare le considerazioni emerse dall'analisi del disegno sperimentale, eseguendo la misura sui punti più significativi del dominio sperimentale (Tabella 7.7). Si ricorda che la misura è stata effettuata al buio, applicando una differenza di potenziale costante alla cella e pari alla V_{oc} misurata sotto 1 sun di irraggiamento, sommata ad un segnale AC di ampiezza pari a 10 mV.

Tabella 7.7 Celle sottoposte a misura EIS: punto sperimentali corrispondenti agli estremi e al centro del dominio sperimentale.

[CDCA]	(1,50)		(7,50)
		(4,34)	
	(1,18)		(7,18)
Tempo di dipping			

Per analizzare i risultati della misura, è necessario modellizzare i vari meccanismi che si verificano durante il funzionamento con grandezze elettriche. Il circuito equivalente complessivo è piuttosto complesso; tuttavia è possibile semplificarlo, con le approssimazioni che sono state descritte nel Paragrafo 7.6, al circuito equivalente raffigurato in Figura 7.11, dove le grandezze caratteristiche sono le seguenti:

- R_s : resistenza in serie della cella, che tiene conto della resistenza del vetro FTO;
- R_{ct} : resistenza al trasferimento di carica, ovvero della ricombinazione tra l'elettrone iniettato nella banda di conduzione del semiconduttore e lo ione I_3^- dell'elettrolita;
- R_d : resistenza alla diffusione della coppia redox;
- C_d : capacitanza chimica totale del fotoanodo.

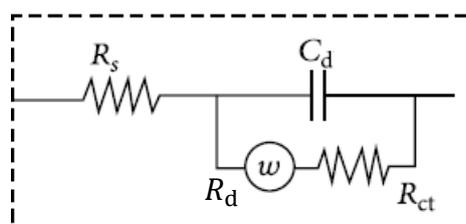


Figura 7.11 Circuito equivalente semplificato di una DSSC. Adattato da [67].

La risposta del sistema è stata raffigurata con lo spettro di impedenza nella rappresentazione di Nyquist, secondo la quale la parte immaginaria dell'impedenza ($Im(Z)$) è espressa in funzione della parte reale ($Re(Z)$) (Figura 7.12). I valori delle grandezze significative ricavabili dallo spettro di impedenza sono riassunte in Tabella 7.8 per ciascuna cella.

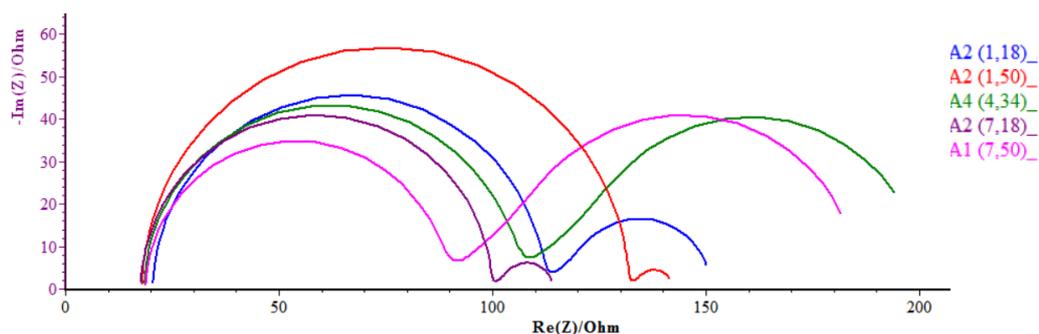


Figura 7.12 Nyquist plot per i punti sperimentali relativi ai vertici e al centro del dominio sperimentale.

Tabella 7.8 Valori di R_s , R_{ct} e R_d ricavati da misure EIS sui punti sperimentali relativi ai vertici e al centro del dominio sperimentale.

Celle	R_s [Ohm]	R_{ct} [Ohm]	R_d [Ohm]
A2 (1,18)	20.43	90.99	39.74
A2 (1,50)	17.87	113.70	10.73
A4 (4,34)	18.44	85.82	96.91
A2 (7,18)	17.56	81.89	14.76
A1 (7,50)	18.72	68.89	98.16

Dall'analisi dei risultati delle misure EIS si può ricavare l'effetto della variazione del tempo di *dipping* e della concentrazione molare di CDCA sui fenomeni che hanno luogo internamente alla cella. In particolare, si osserva che mantenendo il tempo di *dipping* costante ad 1 h, il valore di R_{ct} cresce all'aumentare della concentrazione di CDCA. Questo effetto sembra confermi quanto detto in merito all'azione che ha il CDCA di agevolare l'adsorbimento del colorante; in questo modo si limitano le ricombinazioni (quindi aumenta il valore di R_{ct}) e si ottiene un aumento di V_{oc} (Figura 7.13 Curve J-V (a)). Riguardo all'effetto della durata del processo di sensitizzazione, invece, si osserva che l'aumento di questo parametro da 1 h a 7 h porta al decremento della R_{ct} . Al contrario del caso precedente, infatti, se si prolunga il tempo di mantenimento del fotoanodo nella soluzione di colorante, aumenta la possibilità che il colorante formi un multistrato sulla superficie del semiconduttore, condizione che aumenta le ricombinazioni e ciò si osserva in una riduzione della R_{ct} . Allo stesso tempo, portando il tempo di *dipping* a 7 h si verifica una parziale degradazione dello ZnO a Zn^{2+} , contribuendo ulteriormente all'incremento dei fenomeni ricombinativi. Questi fenomeni deleteri per il funzionamento della cella si esprimono nella diminuzione della J_{sc} mostrata dai grafici J-V in Figura 7.13(b). E' degno di nota mostrare che la cella corrispondente al punto centrale del dominio sperimentale presenta un valore intermedio di R_{ct} rispetto alle altre, come ci si aspettava. I valori di R_s sono piuttosto costanti per tutte le celle; il parametro fa riferimento, infatti, alla resistenza in serie della cella, relativa al substrato di vetro conduttivo, elemento invariante in tutte le prove. Un'anomalia, invece, è stata riscontrata per i valori di R_d : essi dovrebbero essere uguali per tutte le celle, essendo

stato utilizzato sempre lo stesso elettrolita durante il piano sperimentale; questo comportamento inatteso sarà approfondito con ulteriori indagini.

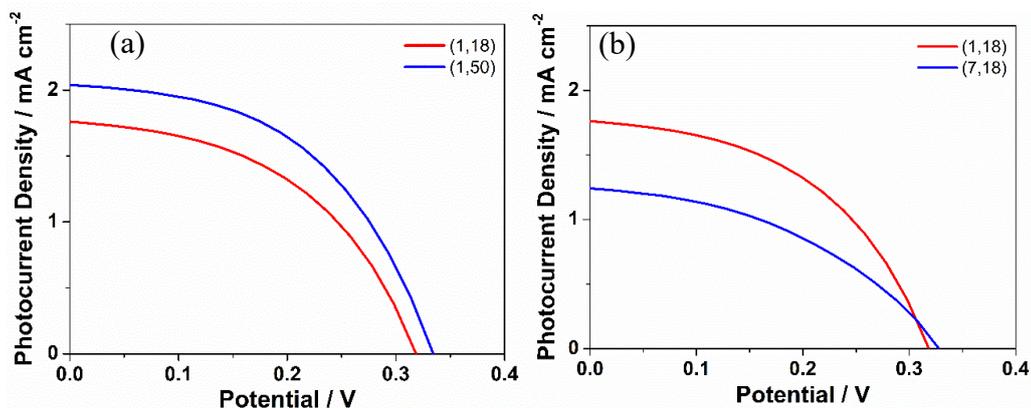


Figura 7.13 Curve J-V: (a) aumento di [CDCA], (b) aumento del tempo di *dipping*.

Tabella 7.9 Parametri fotovoltaici.

Time	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
[Days]	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
A2 (1,18)	318	1.80	47.3	0.27
A2 (1,50)	340	2.01	49.1	0.34
A2 (7,18)	328	1.24	42.1	0.17
A1 (7,50)	356	1.42	46.1	0.23

7.2.1 Esito dello studio sull'ottimizzazione del processo di sensitizzazione

L'analisi dei risultati del disegno sperimentale e le considerazioni emerse dalle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica hanno suggerito, rispetto alla variazione dei parametri presi in considerazione, che le prestazioni fotovoltaiche dei dispositivi aumentano:

- al diminuire del tempo di *dipping* del fotoanodo nella soluzione di colorante;
- all'aumentare del rapporto tra la concentrazione di co-adsorbente CDCA e colorante D131.

Infatti, nel piano sperimentale, le superfici di isorisposta mostrano un andamento crescente verso il punto estremo del dominio corrispondente alle condizioni di 1 h di *dipping* e alla soluzione con rapporto D131:CDCA = 1:50. In vista di ciò, sono stati realizzati dei dispositivi i cui fotoanodi sono stati immersi nella soluzione con maggiore concentrazione di CDCA (la soluzione D131:CDCA = 1:50) per 30 min. Le curve J-V e i parametri fotovoltaici di questi dispositivi sono rappresentati, rispettivamente, in Figura 7.14 e in Tabella 7.10.

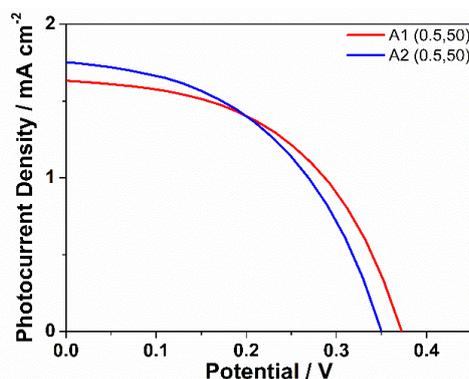


Figura 7.14 Curve J-V di celle (0,5,50).

Tabella 7.10 Parametri fotovoltaici celle (0,5,50).

Cella	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
A1 (0,5,50)	372	1.63	50.1	0.30
A2 (0,5,50)	350	1.75	47.2	0.29

Se si confrontano i risultati ottenuti per queste celle con le celle del DoE ottenute per 1 h di *dipping* e la stessa soluzione di colorante (Tabella 7.11), si osserva un aumento della V_{oc} , a confermare che la riduzione della durata di sensitizzazione permette di limitare le ricombinazioni; tuttavia la J_{sc} è leggermente diminuita, probabilmente per un non sufficiente adsorbimento di colorante. Le variazioni ottenute non sono sostanziali perché non si è potuto ridurre sensibilmente il tempo di *dipping*, data la necessità di mantenere il fotoanodo a contatto con la soluzione per un tempo sufficiente all'adsorbimento del colorante.

Tabella 7.11 Parametri fotovoltaici celle (1,50).

Cella	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
A1 (1,50)	329	1.83	45.9	0.28
A2 (1,50)	340	2.01	49.1	0.34

7.3 Misure di invecchiamento

Per valutare la stabilità delle DSSC acquose con fotoanodi in ZnO, sono state monitorate le prestazioni fotovoltaiche nel tempo con la ripetizione delle misure J-V fino a due mesi dal momento della preparazione. Data la complessità di una DSSC e l'elevato numero di fattori che influenzano il suo funzionamento, per ottenere dei risultati significativi sulla stabilità a lungo termine sarebbe necessario eseguire un studio sistematico su un elevato numero di campioni. Tuttavia, dalle misure effettuate, anche se su un periodo limitato, è possibile cogliere un andamento generale dei parametri fotovoltaici nel primo periodo di vita della cella. I risultati delle misure che sono qui riportati hanno come scopo quello di mettere a confronto sistemi diversi per elettroliti o condizioni di conservazione e si riferiscono a misure effettuate per un periodo compreso tra tre settimane e un mese. Il dato che si può cogliere da queste indagini è, con buona sorpresa, che i parametri fotovoltaici non subiscono sostanziali peggioramenti nell'arco temporale considerato, anzi, per alcuni sistemi si è

registrato un miglioramento delle performance nei giorni successivi alla fabbricazione. Questo dato non è una novità per le celle acquose, per le quali si individua frequentemente un periodo di attivazione durante il quale le performance fotovoltaiche crescono [68]. Tuttavia, nel presente lavoro, tale andamento è stato osservato anche per le celle organiche, non solite a questo comportamento. Il risultato inaspettato che è stato ottenuto permette di ipotizzare che si tratti di una caratteristica di questi elettrodi in ZnO, indipendentemente dall'elettrolita. Ciò può ascrivere al fatto che l'interfaccia elettrodo/elettrolita non si forma istantaneamente, ma occorre un periodo di tempo affinché l'elettrolita possa permeare nella mesostruttura elettrodica. A questo si pensa possa aggiungersi anche la dissoluzione nell'elettrolita degli aggregati di colorante presenti sull'elettrodo, fattore che rende più accessibili le molecole di colorante effettivamente chemisorbite. Sono entrambi fenomeni che si verificano indipendentemente dall'elettrolita e quindi si riscontrano per tutte le celle.

7.3.1 Celle con elettrolita organico

Le prove di invecchiamento su DSSC con elettroliti organici sono state condotte su celle preparate nelle seguenti condizioni:

- soluzione di colorante: D131 0.5 mM, CDCA 17 mM, ACN/t-BuOH;
- tempo di *dipping*: 4 h;
- elettrolita organico: 0.95 M di PMIm-I, 40 M di BzIm, 0.10 M di GuSCN, 0.10 M di I₂, 0.025 M di MgI₂;
- invecchiamento al buio.

In Figura 7.15 (a) sono illustrate le curve di invecchiamento della cella organica D2, dalle quali si può osservare un considerevole incremento di V_{oc} , J_{sc} e, quindi, di efficienza in particolar modo nei primi 20 giorni di vita della cella. I parametri fotovoltaici per la cella D2 sono riassunti in Tabella 7.12. Un aspetto che è necessario sottolineare, tuttavia, è la grande influenza sulla stabilità delle celle apportata dalla qualità della fabbricazione. A tale proposito è riportato anche lo studio di stabilità di una cella identica alla precedente, la D1, la quale ha avuto un decorso molto diverso. Dalle curve di invecchiamento in Figura 7.15 (b) si osserva, infatti, un rapido decremento della J_{sc} a partire dal ventesimo giorno di vita. Il comportamento così diverso dal precedente si ascrive a problematiche verificatesi in fase di fabbricazione, probabilmente ad una sigillatura inefficace della cella che può aver portato all'evaporazione o alla contaminazione dell'elettrolita. In Tabella 7.13 sono riportati i valori medi percentuali delle variazioni dei parametri fotovoltaici per le celle D1 e D2. Come si può osservare confrontando questi dati con quelli in relativi alla sola cella D2, il maggiore contributo al forte decremento della J_{sc} e dell'efficienza nel periodo compreso tra 20 e 34 giorni è dovuto alla cella D1.

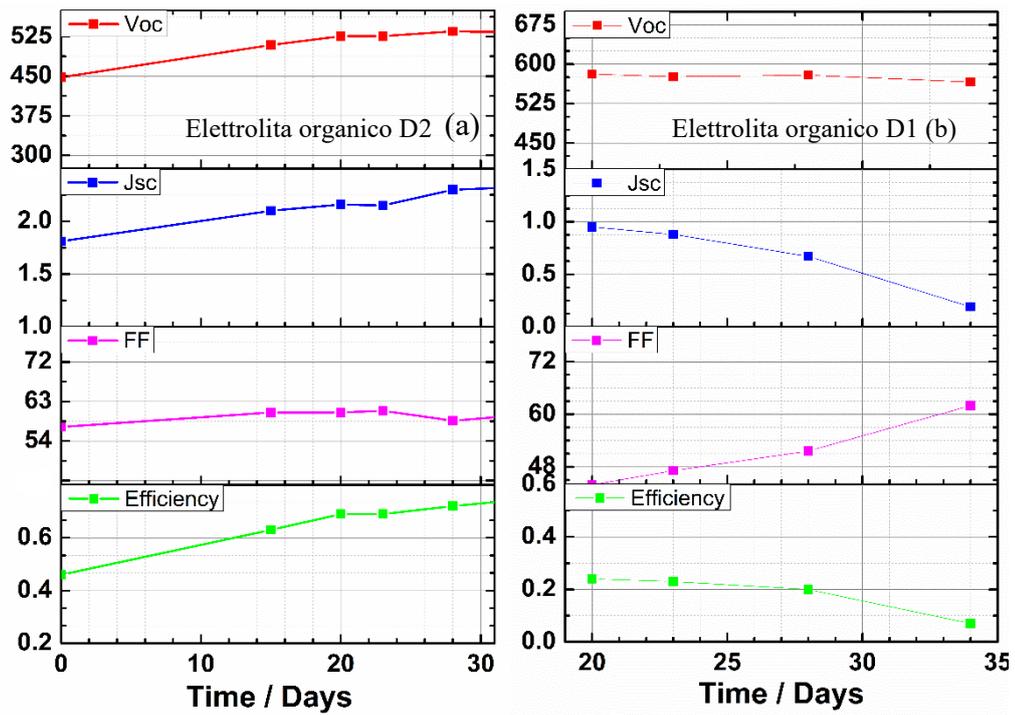


Figura 7.15 Curve di invecchiamento per celle organiche: (a) D2, (b) D1.

Tabella 7.12 Variazione dei parametri fotovoltaici per la cella D2.

D2				
Time	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
[Days]	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
0	448	1.81	57.2	0.46
15	509	2.1	60.5	0.63
20	526	2.16	60.5	0.69
23	526	2.15	60.9	0.69
28	535	2.30	58.62	0.72
34	533	2.33	60.2	0.75
Variazione complessiva (%)	+ 18.97	+ 28.73	+ 5.24	+ 63.04

Tabella 7.13 Variazioni medie dei parametri fotovoltaici calcolati sulle variazioni di coppie di celle identiche nel periodo complessivo di 34 giorni.

	Da 0 a 20 giorni	Da 20 a 34 giorni	Da 0 a 34 giorni
V_{oc}	+19.23%	-0.63%	+18.44%
J_{sc}	-6.40%	-36.06%	-28.85%
FF	-9.72%	+20.37%	+5.43%
Efficiency	+5.77%	-31.07%	-9.50%

7.3.2 Confronto tra elettroliti acquosi liquidi e gel.

In questo paragrafo si confrontano le variazioni nel tempo dei parametri fotovoltaici per celle identiche conservate al buio e preparate nelle condizioni ottimizzate (tempo di *dipping* di 30 min e soluzione D131:CDCA = 1:50) con elettroliti acquosi liquidi o gel (si richiamano le composizioni in Tabella 7.14). Le performance di partenza confermano i risultati ottenuti nel corso delle prove preliminari, ovvero che le celle con elettrolita gel mostrano efficienze superiori rispetto alle rispettive con elettrolita liquido (Tabella 7.15).

Tabella 7.14 Composizione elettroliti acquosi.

	Solvente	[NaI] [M]	[I₂] [mM]	CMC [wt%]
Elettrolita liquido	H ₂ O	3	20	/
Elettrolita gel	H ₂ O	3	20	3 wt%

Tabella 7.15 Confronto parametri fotovoltaici a 0 giorni: elettrolita acquoso liquido e gel.

	Tempo di vita cella [Days]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	Efficiency [%]
Liquido (1,50)	0	233	1.36	52.2	0.21
Gel (1,50)	0	340	2.01	49.1	0.34

Per quanto riguarda la loro stabilità nel tempo, dall'andamento generale delle curve di invecchiamento in Figura 7.16, risulta che le prestazioni delle celle non subiscono sostanziali diminuzioni, anzi, si ha un netto miglioramento di queste in funzione del tempo, in maniera particolarmente marcata per le celle liquide. Nel complesso le celle gel, però, restano le più stabili: si può affermare che i valori di V_{oc} e di J_{sc} restano pressoché invariati nell'intervallo di tempo in cui sono state monitorate. I valori dei parametri fotovoltaici registrati nel periodo di tre settimane di monitoraggio delle due celle di riferimento sono riportati in Tabella 7.16. In Tabella 7.17, Tabella 7.18, Tabella 7.19, Tabella 7.20, invece, sono riportate le percentuali di variazioni medie calcolate sui valori ottenuti per coppie di celle identiche per ciascun tipo. Da questi dati risulta che il parametro che varia di più nelle celle gel e penalizza l'efficienza è il FF, il cui andamento, però, è dipendente esclusivamente dalla bontà di fabbricazione delle celle e non dalla chimica del dispositivo.

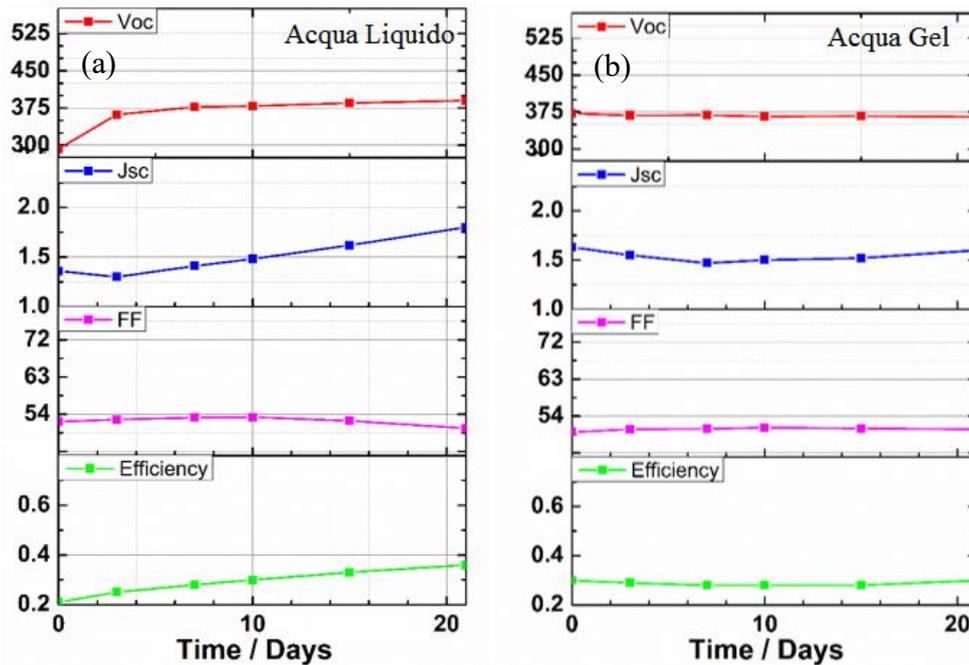


Figura 7.16 Curve di invecchiamento: confronto stabilità celle con elettrolita liquido (a) e gel (b).

Tabella 7.16 Parametri fotovoltaici: confronto della stabilità per celle con elettrolita liquido o gel.

Elettrolita acquoso liquido					Elettrolita acquoso gel				
Time	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency	Time	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
[Days]	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]	[Days]	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
0	293	1.36	52.2	0.21	0	350	1.75	47.2	0.29
3	362	1.30	52.7	0.25	3	339	1.69	44.5	0.25
7	377	1.41	53.2	0.28	7	341	1.71	45.4	0.26
10	379	1.48	53.3	0.3	10	335	1.70	44.4	0.25
15	385	1.62	52.4	0.33	15	333	1.74	41	0.24
21	390	1.80	50.6	0.36	21	328	1.80	38	0.23

Tabella 7.17 Variazioni medie percentuali della V_{oc} nel tempo.

	V_{oc}		
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso liquido	+ 17.88	+ 1.59	+19.91
Acquoso gel	- 2.95	- 1.18	- 4.08

Tabella 7.18 Variazioni medie percentuali della J_{sc} nel tempo.

J_{sc}			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso liquido	-0.91	+11.41	+11.39
Acquoso gel	- 5.42	+ 6.27	+0.51

Tabella 7.19 Variazioni medie percentuali del FF nel tempo.

FF			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso liquido	+ 2.43	- 2.74	- 0.37
Acquoso gel	- 1.87	- 7.60	- 9.05

Tabella 7.20 Variazioni medie percentuali dell'efficienza nel tempo.

Efficiency			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso liquido	+ 21.43	+ 10.00	+ 35.71
Acquoso gel	- 10.23	- 0.43	- 10.34

7.3.3 Confronto stabilità per invecchiamento al buio e alla luce ambientale.

Un altro aspetto che si è ritenuto interessante valutare è l'invecchiamento delle celle conservate in condizioni di esposizione all'illuminazione ambientale. Il monitoraggio delle performance fotovoltaiche per DSSC, funzionanti per via dell'irraggiamento continuo diurno con luce a bassa intensità, ha portato ad un esito molto incoraggiante. Si è constatato, infatti, che la DSSC non registra alcuna diminuzione dei parametri fotovoltaici, ad indicare che la cella funziona in modo continuativo e con prestazioni costanti. In Figura 7.17 è riportato il confronto tra le curve di invecchiamento ottenute per celle conservate al buio (a) e alla luce naturale (b), mentre in Tabella 7.21 sono riportati i parametri fotovoltaici relativi alle misure effettuate nel periodo di monitoraggio. Il calcolo sulle variazioni percentuali di ciascun parametro è stato effettuato su una coppia di celle identiche per tipo e i valori ottenuti sono stati riportati nelle Tabelle

Tabella 7.22, Tabella 7.23, Tabella 7.24, Tabella 7.25. Le maggiori variazioni riguardano il FF, che però, come si è detto, è legato alla qualità del processo di fabbricazione e non direttamente alle dinamiche di funzionamento della cella. È molto interessante, invece, notare che i parametri più significativi per la valutazione della stabilità delle celle, V_{oc} e J_{sc} , sono mantenuti sostanzialmente invariati per entrambe le condizioni di conservazione delle celle.

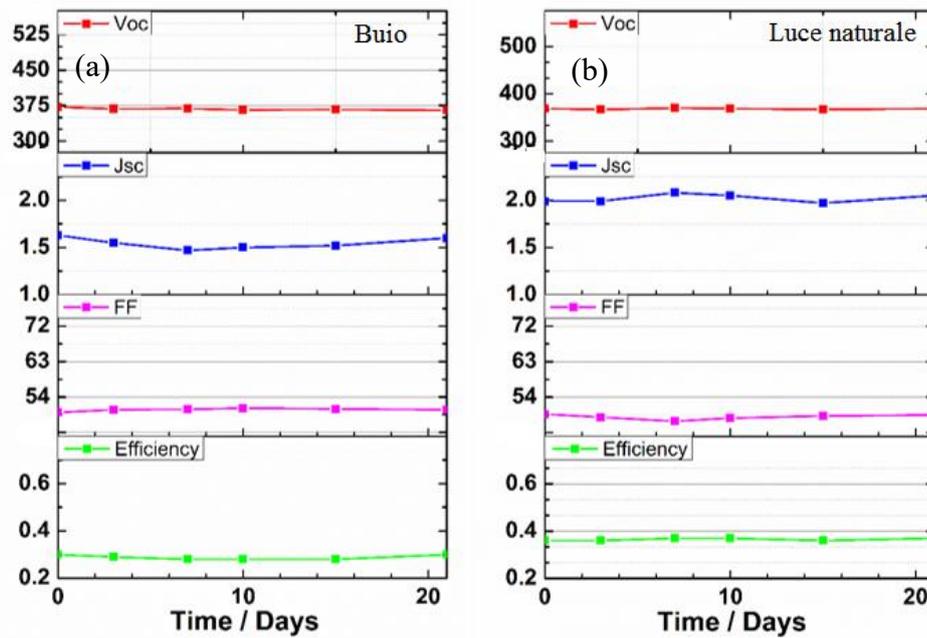


Figura 7.17 Curve di invecchiamento: confronto stabilità celle conservate al buio (a) o alla luce ambientale (b).

Tabella 7.21 Parametri fotovoltaici: confronto stabilità al buio (a) o alla luce ambientale (b).

Invecchiamento al buio					Invecchiamento alla luce naturale				
Time	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency	Time	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
[Days]	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]	[Days]	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
0	350	1.75	47.2	0.29	0	369	1.99	49.7	0.36
3	339	1.69	44.5	0.25	3	367	1.99	48.9	0.36
7	341	1.71	45.4	0.26	7	370	2.08	47.9	0.37
10	335	1.70	44.4	0.25	10	369	2.05	48.7	0.37
15	333	1.74	41	0.24	15	367	1.97	49.2	0.36
21	328	1.80	38	0.23	21	369	2.05	49.5	0.37

Tabella 7.22 Variazioni percentuali della V_{oc} nel tempo.

V_{oc}			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso buio	- 2.95	- 1.18	- 4.08
Acquoso luce	+ 0.12	+ 0.25	+ 0.37

Tabella 7.23 Variazioni percentuali della J_{sc} nel tempo.

J_{sc}			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso buio	-5.42	+6.27	+0.51
Acquoso luce	+ 2.07	+ 1.66	+ 3.74

Tabella 7.24 Variazioni percentuali della FF nel tempo.

FF			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso buio	- 1.87	- 7.60	- 9.05
Acquoso luce	- 1.17	+ 1.14	- 0.45

Tabella 7.25 Variazioni percentuali dell'efficienza nel tempo.

Efficiency			
	Da 0 a 10 giorni	Da 10 a 21 giorni	Da 0 a 21 giorni
Acquoso buio	- 10.23	- 0.43	- 10.34
Acquoso luce	+ 1.35	+ 1.11	+ 2.53

8. Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato incentrato sullo sviluppo di DSSC acquose con fotoanodi di ossido di zinco (ZnO). Nel corso dell'attività sperimentale si è cercato di ottimizzare le loro condizioni di preparazione al fine di raggiungere le migliori prestazioni fotovoltaiche. In primo luogo è stato necessario definire le caratteristiche di base del sistema, scegliendo la morfologia di polvere di ZnO, la tecnica di stesura della pasta per il fotoanodo, lo stato fisico dell'elettrolita e il colorante con cui si intendeva proseguire lo studio. Questo passaggio è stato effettuato tramite delle prove sperimentali in cui sono stati fatti variare uno per volta i componenti. Le condizioni operative definitive, decretate sulla base delle migliori prestazioni fotovoltaiche che ciascun elemento ha impartito alle celle, sono riportate in Tabella 8.1.

Tabella 8.1 Condizioni operative.

Elettrolita	NaI 3 M, I ₂ 20 mM, CMC 3 wt%
Morfologia ZnO	<i>Desert roses</i>
Tecnica stesura	<i>Doctor blading</i>
Colorante	D131

Una volta definite queste condizioni, si è deciso di mantenerle costanti e studiare analiticamente il processo di sensitizzazione. Le variabili investigate in questo studio sono il tempo di *dipping* del fotoanodo nella soluzione di colorante e la composizione di quest'ultima. Dal momento che le maggiori criticità che si evidenziano per gli elettrodi di ZnO riguardano la tendenza alla dissoluzione in ambiente acido, si è ritenuto importante valutare la durata ottimale del processo, essendo un fenomeno che si manifesta in maniera più evidente per contatti prolungati. Al stesso tempo è necessario che il tempo di *dipping* del fotoanodo nella soluzione di colorante sia sufficiente all'adsorbimento delle molecole sulla sua superficie: l'obiettivo è individuare il giusto compromesso tra le due esigenze. Le soluzioni di coloranti utilizzate in questo studio sono riportate in Tabella 8.2. Come si può notare, alla soluzione di colorante è stato aggiunto come co-adsorbente il CDCA. Le reali funzioni esplicate da questo additivo non sono del tutto note, tuttavia si ritiene che esso intervenga con molteplici contributi all'ottimizzazione del processo di chemisorbimento del colorante. In primo luogo, infatti, il CDCA è in grado di limitare la tendenza all'aggregazione delle molecole di colorante, sia in soluzione che sulla superficie del semiconduttore: si è già discusso del fenomeno di autospegnimento dello stato eccitato e dell'effetto filtro che si verificano se le molecole di colorante formano aggregati. La conseguenza di questi fenomeni è la riduzione dell'efficienza di iniezione degli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore, fattore che penalizza sia il termine di corrente (J_{sc}) che di potenziale (V_{oc}) del dispositivo solare. Tuttavia, sembra che l'effetto benefico del CDCA non si limiti a ciò: esso regola il processo di adsorbimento, entrando in competizione con il colorante. In questo modo si mette in atto un processo in cui gradualmente le molecole di colorante sostituiscono quelle di CDCA, con una dinamica che si ritiene porti alla formazione di un singolo strato di colorante adsorbito sulla superficie di semiconduttore. Questo è quanto prevede la condizione ideale, in cui tutte le molecole di colorante esposte alla radiazione sono legate chimicamente alla superficie di ZnO e possono iniettare l'elettrone nella sua banda di conduzione.

Tabella 8.2 Soluzioni di colorante utilizzate per l'ottimizzazione del processo di sensitizzazione.

Colorante	Solvente	[D131] [mM]	[CDCA] [mM]	[D131]:[CDCA]
D131_1:18	ACN/t-BuOH	0.50	9	1:18
D131_1:34	ACN/t-BuOH	0.50	17	1:34
D131_1:50	ACN/t-BuOH	0.50	25	1:50

Per definire le condizioni ottimali di sensitizzazione, è stato condotto uno studio chemiometrico tramite disegno sperimentale (DoE): è stato scelto il modello composito a facce centrate (CCF) perché adatto a ricavare le condizioni sperimentali che massimizzano o minimizzano una risposta (prestazione fotovoltaica). L'interpolazione del modello chemiometrico porta all'ottenimento di superfici di isorisposta, le quali hanno potere predittivo e mostrano in quali punti del dominio sperimentale il valore della grandezza fisica studiata sia massimizzato/minimizzato. Queste indicazioni, quindi, possono essere sfruttate per orientare gli esperimenti successivi nella direzione del risultato desiderato. Nello specifico, il piano sperimentale è stato condotto facendo variare il tempo di *dipping* e il rapporto tra concentrazione molare di CDCA e di colorante su tre livelli, come illustrato in Tabella 8.3. Il risultato del DoE ha portato ad individuare il valore più alto per tutti i parametri fotovoltaici in corrispondenza del minimo tempo di *dipping* e della massima concentrazione di CDCA.

Tabella 8.3 Dominio sperimentale del DoE.

	-1	0	+1
Tempo di <i>dipping</i> [h]	1	4	7
[CDCA]/[D131]	18	34	50

Per consolidare le considerazioni emerse dal DoE, sono state effettuate analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) sulle celle poste nei punti estremi e al centro del dominio sperimentale. I valori dei parametri ricavati, in particolar modo della resistenza alle ricombinazione R_{ct} , hanno portato a conclusioni sovrapponibili con quelle emerse dal disegno sperimentale. Infatti, si evince che all'aumentare del tempo di *dipping* da 1 h a 7 h, a parità di soluzione di colorante 1:18, la ricombinazione tra elettroni iniettati nella banda di conduzione dello ZnO e gli ioni I_3^- nell'elettrolita aumentano. Questo fenomeno, dovuto probabilmente alla formazione di più strati sovrapposti di colorante, determina una riduzione della V_{oc} . A questo si aggiunge anche la parziale degradazione dello ZnO, che si fa più cospicua all'aumentare del tempo di *dipping*. L'altro fenomeno che si osserva è che, a parità di tempo di *dipping*, all'aumentare della concentrazione di CDCA si ha una maggiore resistenza alle ricombinazioni R_{ct} ; questo fenomeno è imputabile alla maggiore qualità del processo di adsorbimento, probabilmente tendente al monostrato e all'assenza di aggregati. In generale, il dato ottenuto riguardo al tempo ottimale di sensitizzazione per i sistemi realizzati, risulta incoraggiante in una prospettiva di diffusione su larga scala, per la quale la riduzione dei tempi di produzione costituisce un considerevole vantaggio economico e logistico.

Sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso di preparare le celle secondo le modalità suggerite dal DoE, riducendo il tempo di *dipping* a 30 min e utilizzando la soluzione di colorante con la maggiore concentrazione di CDCA. I risultati ottenuti sono in linea con i ragionamenti espressi per il DoE: la riduzione del tempo di *dipping* comporta un ulteriore aumento della

V_{oc} , imputabile alla limitazione dei fenomeni di ricombinazione. Tuttavia si evidenzia una riduzione della J_{sc} rispetto alle celle mantenute a contatto con la soluzione di colorante per 1 h: probabilmente il dimezzamento della durata del processo di sensitizzazione ha portato ad un ricoprimento non completo dell'elettrodo da parte delle molecole di colorante.

A completamento dello studio, è stata effettuata un'indagine per valutare la stabilità delle prestazioni fotovoltaiche nel tempo. Il monitoraggio per tre settimane delle DSSC sviluppate in questo lavoro di tesi, caratterizzate da fotoanodi in ZnO ed elettrolita acquoso gel, ha rivelato una sostanziale invarianza dei valori di V_{oc} e J_{sc} , parametri fotovoltaici considerati significativi per la valutazione della stabilità del dispositivo.

A conclusione di questo studio, si riporta un confronto tra le DSSC a base di ZnO realizzate in questo lavoro e celle analoghe con fotoanodi in TiO₂. I due sistemi comparati contengono la stessa soluzione elettrolitica e di colorante; le condizioni di preparazione sono state ottimizzate per ciascun sistema, quindi presentano diversi rapporti colorante/CDCA e tempo di *dipping* (Tabella 8.4). I relativi parametri fotovoltaici sono riportati in Tabella 8.5. E' possibile notare che il dispositivo a base TiO₂ sia più efficiente. Ciò è dovuto principalmente al fatto che si tratta di un materiale già consolidato ed ottimizzato da anni per le DSSC, mentre lo ZnO in ambiente acquoso non è mai stato studiato prima d'ora. Tra i parametri più critici vi è il potenziale a circuito aperto: questo dipende dalla differenza tra la banda di conduzione del semiconduttore e il potenziale della coppia redox. È noto che la banda di conduzione dello ZnO sia più bassa rispetto a quella del TiO₂, pertanto permarrà una limitazione del potenziale erogato dalla cella. Tuttavia, operare sullo spettro d'azione del fotoanodo e sulla qualità del processo di assemblaggio della cella porterà ad un consistente aumento di corrente e fill factor, con conseguente incremento dell'efficienza del dispositivo.

Tabella 8.4 Confronto tra DSSC acquose in ZnO e TiO₂: condizioni di preparazione.

	<i>Soluzione di colorante</i>	<i>Elettrolita</i>	<i>Tempo dipping</i>
TiO ₂	D131 0.5 mM, CDCA 0.9 mM, ACN/t-BuOH	NaI 3 M, I ₂ 20 mM, CMC 3.5 wt%	5 h
ZnO	D131 0.5 mM, CDCA 25 mM, ACN/t-BuOH	NaI 3 M, I ₂ 20 mM, CMC 3.0 wt%	1 h

Tabella 8.5 Confronto tra DSSC acquose in ZnO e TiO₂: parametri fotovoltaici.

Cella	V_{oc}	J_{sc}	FF	Efficiency
	[mV]	[mA cm ⁻²]	[%]	[%]
TiO ₂	620	3.85	60.2	1.44
ZnO	340	2.01	49.1	0.34

Questo lavoro di tesi ha dimostrato che l'ossido di zinco costituisce un'ottima piattaforma per le celle solari acquose di terza generazione. Nonostante non sia mai stato presentato in letteratura, esso ha garantito prestazioni stabili e riproducibili su celle assemblate in laboratorio. Il lavoro sperimentale potrà proseguire con l'indagine di altri coloranti utili alla sua sensitizzazione, con l'obiettivo di migliorare innanzitutto la fotocorrente generata dalla cella. Parimenti sarà necessario valutare la formulazione delle paste per *screen-printing*, tecnica che viene attualmente utilizzata per la preparazione di elettrodi su larga scala.

9. Bibliografia

-
- [1] N. Armaroli e V. Balzani, 2006, The future of energy supply: Challenges and opportunities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2-17.
- [2] N. Lewis e G. Crabtree, 2005, Basic research needs for solar energy utilization, *Office of Science, U.S. Department of Energy*.
- [3] BP Statistical review of world energy, 2017.
- [4] O. Ellabban, H. Abu-Rub e F. Blaabjerg, 2014, Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **39**, 748-764.
- [5] WorldEnergyCouncil, 2016, World Energy Resources. Hydropower 2016, <https://www.worldenergy.org/>.
- [6] WorldEnergyCouncil, 2016, World Energy Resources. Marine Energy 2016, <https://www.worldenergy.org/>.
- [7] WorldEnergyCouncil, 2016, World Energy Resources. Geothermal 2016, <https://www.worldenergy.org/>.
- [8] WorldEnergyCouncil, 2016, World Energy Resources. Bioenergy 2016, <https://www.worldenergy.org/>.
- [9] WorldEnergyCouncil, 2016, World Energy Resources. Wind 2016, <https://www.worldenergy.org/>.
- [10] WorldEnergyCouncil, 2016, World Energy Resources. Solar 2016, <https://www.worldenergy.org/>.
- [11] Jena A. S. P., Mohanty S. P., Kumar P., Naduvath J., Vivekanand G., Lekha P., Das J., Narula H. K., Mallick S. e Bhargava P., 2012, Dye sensitized solar cells: A review, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, **71** (1), 1-16.
- [12] Hagfeldt A., 2012, Brief overview of dye sensitized solar cells, *Royal Swedish Academy of Sciences*, **41**, 151-155.
- [13] Biernat K., Malinowski A. e Gnat M., 2013, The possibility of future biofuels production using waste carbon dioxide and solar energy, *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*, Chap. 5, ISBN: 978-953-51-0950-1.
- [14] Feldt S., 2013, Alternative redox couples for dye-sensitized solar cells, *Acta Universitatis Upsaliensis*, Uppsala University, ISBN: 978-91-554-8595-5.
- [15] Zhu K., Jang S.R e Frank A. J., 2011, Impact of high charge collection efficiencies and dark energy-loss processes on transport, recombination, and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1070-1076.
- [16] Huang S., Schlichthorl G., Nozik A. J., Gratzel M. e Frank A. J., 1997, Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576-2582.
- [17] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. e Pettersson H., 2010, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **110**, 6595-6663.
- [18] Lee S. W. e Ahn K. S., 2012, Effects of TiCl₄ treatment of nanoporous TiO₂ films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21285-21290.
- [19] Choi H., Nahm C., Kim J., Moon J., Nam D., Jung D. R. e Park B., 2012, The effect of TiCl₄-treated TiO₂ compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 737-741.

-
- [20] Narayanaswamy K., Swetha T., Kapil G., Paney S. S. e Hayase S., 2015, Simple metal-free dyes derived from triphenylamine for dssc: A comparative study of two different anchoring group, *Electrochim. Acta*, **169**, 256-263.
- [21] Ham H. W. e Kim Y. S., 2010, Theoretical study of indoline dyes for dye-sensitized solar cells, *Thin Film Solid*, **518**, 6558-6563.
- [22] Sreejith S., Carol P., Chithra P. e Ajayaghosh A., 2008, Squaraine dyes: A mine of molecular materials, *J. Mater. Chem.*, **18**, 264-274.
- [23] Anta J. A., Gullén E. e Tena-Zaera R., 2012, ZnO-based dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11413-11425.
- [24] Vittal R. e Ho K., 2017, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **70**, 920-935.
- [25] Gratzel M., 2009, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, *Acc. Chem. Res.*, **42**(11), 1788-1798.
- [26] Kakiage K., Aoyama Y., Yano T., Oya K., Fujisawa J. I., Hanaya M., 2015, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, *Chem. Commun.*, **51**, 15984-15997.
- [27] Bella F., Gerbaldi C., Barolo C. e Gratzel M., 2015, Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3431-3473.
- [28] Enright B., Redmond G. e Fitzmaurice D., 1994, Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline TiO₂ electrodes in mixed solvent systems, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6195-6200.
- [29] Liu Y., Hagfeldt A., Xiao X. R. e Lindquist S.E., 1998, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **55**, 267-281.
- [30] Agrell H. G., Lindgren J. e Hagfeldt A., 2003, Degradation mechanism in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy, *Sol. Energy*, **75**, 169-180.
- [31] Zhu K., Jang S. R. e Frank A. J., 2012, Effects of water intrusion on the charge-carrier dynamics, performance, and stability of dye sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9492-9495.
- [32] Park S. J., Yoo K., Kim J. Y, Kim J. Y, Lee D. K., Kim B. S., Kim H., Kim J. H., Cho J. e M. Ko J., 2013, Water-based thixotropic polymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cells, *ACS Nano*, **7**, 4050-4056.
- [33] Bella F., Galliano S., Falco M., Viscardi G., Barolo C., Grätzel M. e Gerbaldi C., 2017, Approaching truly sustainable solar cells by the use of water and cellulose derivatives, *Green Chem.*, **19**,1043-1051.
- [34] www.sigmaaldrich.com.
- [35] Lai W. H., Su Y. H., Teoh L. G. e Hon M. H., 2008, Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles, *J. Photochem. Photob. A*, **195**, 307-313.
- [36] Daeneke T., Uemura Y., Duffy N. W., Mozer A. J., Koumura N., Bach U. e Spiccia L., 2012, Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the ferricyanide–ferrocyanide redox couple, *Adv. Mater.*, **24**, 1222-1225.
- [37] Tian H., Gabrielsson E., Lohse P. W., Vlachopoulos N., Kloo L., Hagfeldt A. e Sun L., 2012, Development of an organic redox couple and organic dyes for aqueous dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9752-9755.
- [38] Xiang W., Huang F., Cheng Y. B., Bach U. e Spiccia L., 2013, Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the cobalt(II)/(III) tris(bipyridine) redox couple, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 121-127.

-
- [39] Galliano S., Bella F., Gerbaldi C., Falco M., Viscardi G., Grätzel M. e Barolo C., 2017, Photoanode/electrolyte interface stability in aqueous dye-sensitized solar cells, *Energy Technol.*, **5**, 300-311.
- [40] Lu H. L., Lee Y. H., Huang. S.T., Su C. e Yang C. K.T., 2011, Influences of water in bis-benzimidazole-derivate electrolyte additives to the degradation of the dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 158-162.
- [41] Jung Y. S., Yoo B., Lim M. K., Lee S. Y. e Kim K. J., 2009, Effect of Triton X-100 in water-added electrolytes on the performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, **54**, 6286-6291.
- [42] Lee K. M., Chen C. Y., Wu S. J., Chen S. C. e Wu C. G., 2013, Surface passivation: The effects of CDCA co-adsorbent and dye bath solvent on the durability of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **108**, 70-77.
- [43] Hara K., Dan-oh Y., Kasada C., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K. e Arakawa H., 2004, Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells, *Langmuir*, **20**, 4205-4210.
- [44] Law C. H., Moudam O., Villaroya-Lidon S. e O'Regan B., 2012, Managing wetting behavior and collection efficiency in photoelectrochemical, *J. Mater. Chem*, **22**, 23387-23394.
- [45] Sakai N., Miyasaka T. e Murakami N., 2013, Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cells by low-temperature TiCl₄ treatment and dye optimization, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10949-10956.
- [46] Su Y. H., Lai W. H., Teoh L., Hon M. H e Huang J. L., 2007, Layer-by-layer Au nanoparticles as a Schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell, *Appl. Phys. A*, **88**, 173-178.
- [47] Dong C., Xiang W., Huang F., Fu D., Huang W., Bach U., Cheng Y. B., Li X. e Spiccia L., 2014, Controlling interfacial recombination in aqueous dye-sensitized solar cells by octadecyltrichlorosilane surface treatment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 6933-6937.
- [48] Leandri V., Ellis H., Gabriellson E., Sun L., Boschloo G. e Hagfeldt A., 2014, An organic hydrophilic dye for water-based dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 19964-19971.
- [49] Chandiran A. K., Abdi-Jalebi M., Nazeeruddin M. K. e Grätzel M., 2014, Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells, *ACS Nano*, **8**, 2261-2268.
- [50] Pugliese D., Bella F., Cauda V., Lamberti A., Sacco A., Tresso E. e Bianco S., 2013, A chemiometric approach for the sensitization procedure of ZnO flower-like microstructures for dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 11288-11295.
- [51] Anta J. A., Gullén E. e Tena-Zaera R., 2012, ZnO-based dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11413-11425.
- [52] Cauda V., Stassi S., Lamberti A., Morello M., Pirri C. F., Canavese G., 2015, Leveraging ZnO morphologies in piezoelectric composites for mechanical energy harvesting, *Nano Energy*, **18**, 212-221.
- [53] Cauda V., Pugliese D., Garino M., Sacco A., Bianco S., Bella F., Lamberti A. e Gerbaldi C., 2014, Multi-functional energy conversion and storage electrodes using flower-like Zinc oxide nanostructures, *Energy*, **65**, 39-646
- [54] Cauda V., Stassi S., Lamberti A., Morello M., Pirri C. F e Canavese G., 2015, Leveraging ZnO morphologies in piezoelectric composites for mechanical energy harvesting. Supporting Information, *Nano Energy*, **18**, 212-221.
- [55] Dumontel B., Canta M., Engelke H., Chiodoni A., Racca L., Ancona A., Limongi T., Canavese G. e Cauda V., 2017, Enhanced biostability and cellular uptake of zinc oxide

nanocrystals shielded with phospholipid bilayer, 1,2-oleil sn-glicero-3-fosfocolina, *J. Mater. Chem. B.*, **5**, 8799-8813.

[56] https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_xrd.html, ultimo accesso: Novembre 2017.

[57] Askeland D. A., Fulay P.P., Wright W. J., 2010, The science and engineering of materials, Sixth Edition, *Cengage Learning*.

[58] Pavese M., 2014, *Dispense del corso di Scienza e tecnologia dei materiali funzionali. Microscopia*, Politecnico di Torino.

[59] Law C.H., Moudam O., Villaroya-Lidon S., O'Regan B., 2012, Managing wetting behaviour and collection efficiency in photoelectrochemical, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23387-23394.

[60] <https://www.sigmaaldrich.com>, ultimo accesso: Novembre 2017.

[61] Sacco A., 2017, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Ren. Sust. Energy Rev.* **79**, 814-829.

[62] Leardi R., 2009, Experimental design in chemistry: A tutorial, *Anal. Chim. Acta*, **652**, 161-172.

[63] Lundstedt T., Seifert E., Abramo L., Thelin B., Nystrom A., Pettersen J. e Bergman R., 1998, Experimental design and optimization, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **42**, 3-40.

[64] MKS Umetrics, 2014, *User Guide to MODDE*, Malmo (Svezia): <https://umetrics.com>. Ultimo accesso: Novembre 2017.

[65] Fultz B., Howe J.M., 2013, Diffraction and X-ray powder diffractometer, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, **20**, Chap. 1, ISBN: 978-3-642-297690-1.

[66] Cauda V., Stassi S., Lamberti A., Morello M., Pirri C. F e Canavese G., 2015, Leveraging ZnO morphologies in piezoelectric composites for mechanical energy harvesting, *Nano Energy*, **18**, 212-221.

[67] Sarker S., Ahammad A.J.S., Seo H. W. e Kim D. M., 2014, Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation, *Int. J. Photoenergy*, 0-17.

[68] Leandri V., Ellis H., Gabrielsson E., Sun L., Boschloo G. e Hagfeldt A., 2014, An organic hydrophilic dye for water-based dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 19964-19971.

10. Ringraziamenti

Questo lavoro di tesi è stato possibile grazie alla guida, alla disponibilità e alla competenza di molteplici persone che sono intervenute durante l'intero percorso e senza le quali questo traguardo non sarebbe stato possibile. L'attività sperimentale è stata condotta presso i gruppi di ricerca del Prof. Gerbaldi (Gruppo di Materiali Applicati ed Electrochimica (GAME Lab) del Politecnico di Torino), della Prof. Valentina Cauda (laboratorio ERC Trojan Nano Horse del Politecnico di Torino) e della la Prof. Claudia Barolo (laboratorio del gruppo Materiali Organici Funzionali (MOF) dell'Università degli Studi di Torino), che desidero ringraziare per l'accoglienza nei loro laboratori e per i preziosi consigli. Uno speciale ringraziamento è rivolto al Dott. Simone Galliano, dal quale ho imparato tutto ciò che so sull'assemblaggio dei dispositivi fotovoltaici e che, con il suo immancabile incoraggiamento, è stato un fondamentale sostegno. Inoltre ringrazio la Dott. Giulia Piana del Game Lab per avermi aiutato in particolare con le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. Infine, un sentito grazie è destinato al mio relatore, il Dott. Federico Bella, per il grande impegno e la dedizione in questo lavoro e per essere stato un solido punto di riferimento, infondendomi in ogni momento la sicurezza che ogni mio dubbio avrebbe trovato una risposta.

In ultimo desidero ringraziare tutte le persone che hanno dato un contributo a questa fase finale del mio percorso di studi, in particolare chi ha condiviso con me l'attività in laboratorio, la cui partecipazione è stata per me determinante, in senso pratico e morale. Infine, tutto questo non avrebbe significato se non ci fossero stati ad accompagnarmi in primo luogo la mia famiglia, a cui devo tutto, e gli amici, che sono sempre stati capaci di dare un significato speciale ad ogni mio traguardo.