

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

Celle solari acquose:
sviluppo di contro elettrodi privi di platino e studio di
fattibilità per l'applicazione di questa tecnologia



Relatore

Dr. Federico Bella

Co-relatori

Dr. Giulia Piana

Prof. Claudia Barolo

Candidato

Elena Rozzi

A.A. 2017/2018

INTRODUZIONE	9
1 TECNOLOGIE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE	11
1.1 Introduzione	11
1.2 Celle fotovoltaiche di prima generazione	11
1.3 Celle fotovoltaiche di seconda generazione	13
1.3.1 Silicio amorfo	13
1.3.2 Telluro di cadmio	14
1.3.3 Arseniuro di gallio	14
1.3.4 Diseleniuro di rame indio gallio	14
1.3.5 Celle fotovoltaiche multigiunzione	14
1.4 Celle fotovoltaiche di terza generazione	15
1.4.1 Celle sensibilizzate a colorante e a <i>quantum dots</i>	16
1.4.2 Celle organiche	16
1.5 Generalità sulla produzione fotovoltaica	17
1.5.1 Massa d'aria	17
1.5.2 Struttura e principio di funzionamento	18
1.5.3 Circuito equivalente	19
1.5.4 Dipendenza dei parametri fotovoltaici dall'irradianza e dalla temperatura	21
2 CELLE SOLARI SENSITIZZATE A COLORANTE	22
2.1 Introduzione	22
2.1.1 Vantaggi e svantaggi delle DSSC	22
2.1.2 Applicazione	23
2.2 Substrato conduttivo trasparente	24
2.3 Materiali semiconduttori	24
2.4 Colorante	25
2.4.1 Coloranti di complessi metallici porfirinici	26
2.4.2 Coloranti organici senza metalli	26
2.4.3 Coloranti naturali	27
2.5 Elettrolita	27
2.5.1 Elettrolita liquido	27
2.5.2 Elettrolita quasi solido	28
2.5.3 Elettrolita solido	28
2.6 Controelettrodo	29
2.7 Principio di funzionamento	29
3 DSSC CON ELETTROLITA A BASE ACQUOSA	32

3.1	Introduzione	32
3.2	Problema dell'acqua	32
3.3	Elettrolita acquoso	33
3.3.1	Elettrolita quasi solido	34
3.3.2	Nuove coppie redox	34
3.4	Additivi	34
3.5	Tensioattivi	35
3.6	Attivazione del fotoelettrodo	36
3.7	Colorante	36
3.8	Controelettrodo	37
3.9	Sigillatura della cella	37
4	FABBRICAZIONE DEI PROTOTIPI E STRUMENTI DI MISURA	39
4.1	Preparazione del fotoelettrodo	39
4.2	Controelettrodo	40
4.2.1	Deposizione del platino	40
4.2.2	Deposizione del PEDOT:PSS	41
4.3	Colorante	43
4.4	Elettrolita	43
4.5	Chiusura della cella	44
4.6	Strumenti di misura	44
4.6.1	Misure fotovoltaiche	44
4.6.2	Misure UV-visibile	47
4.6.3	Misure elettrochimiche	47
5	RISULTATI SPERIMENTALI	48
5.1	Introduzione	48
5.2	Misure fotovoltaiche	48
5.2.1	Simulazione dell'illuminazione esterna	48
5.2.2	Simulazione dell'illuminazione interna	52
5.3	Misure d'invecchiamento	54
5.4	Caratterizzazione elettrochimica	55
5.4.1	Voltammetria ciclica	55
5.4.2	Spettroscopia di impedenza elettrochimica	57
5.4.3	Voltammetria a scansione lineare	62

5.5	Misurazioni UV-visibile e calcolo dei coefficienti di trasmissione	64
5.5.1	Misura U-V visibile del controlettrodo	64
5.5.2	Misura U-V visibile della DSSC	64
6	DEFINIZIONE DELLE CARATTERISTICHE NECESSARIE ALLO STUDIO DI FATTIBILITÀ	68
6.1	Introduzione	68
6.2	Caratteristiche climatiche del sito	68
6.3	Caratteristiche dell'edificio	72
6.3.1	Proprietà termiche	73
6.3.2	Proprietà ottiche	74
6.4	Caratteristiche dell'edificio con DSSC integrate	74
6.4.1	Caratteristiche ottiche e termiche della finestra	75
6.5	Caratteristiche del sistema d'illuminazione	78
6.6	Caratteristiche dell'impianto di generazione dell'energia elettrica	78
6.6.1	Aumento delle dimensioni delle DSSC	79
6.6.2	Sviluppo dei moduli	81
6.6.3	Configurazione dei moduli e loro caratteristica fotovoltaica	83
6.6.4	Sviluppo dei pannelli	85
7	FABBISOGNO DELL'ILLUMINAZIONE NATURALE E ARTIFICIALE	87
7.1	Introduzione	87
7.2	Normativa di riferimento	87
7.3	Sorgenti luminose	91
7.4	Illuminazione naturale	92
7.5	Illuminazione artificiale	97
7.5.1	Fabbisogno elettrico	100
7.6	Calcolo del fabbisogno elettrico per l'illuminazione dell'edificio	101
7.7	Simulazione dell'illuminazione naturale	102
8	FABBISOGNO ENERGETICO PER IL RISCALDAMENTO E IL RAFFRESCAMENTO	108
8.1	Introduzione	108
8.2	Normativa	108
8.2.1	Fabbisogno di energia termica per il riscaldamento e il raffrescamento	109
8.3	Calcolo del fabbisogno termico per il riscaldamento e il raffrescamento dell'edificio	117
9	ENERGIA GENERATA DALL'IMPIANTO	122

9.1	Introduzione	122
9.2	Energia generata dalle DSSC integrate nella finestra	122
9.3	Energia generata dalle DSSC all'interno del locale	125
9.4	Energia generata dalle DSSC irraggiate al controlettrodo	127
9.5	Energia generata dall'intero sistema	128
10	ANALISI ECONOMICA	129
10.1	Introduzione	129
10.2	Analisi degli investimenti	129
10.3	Risparmio di energia elettrica totale	130
10.4	Valutazione del costo d'investimento	131
10.5	Calcolo del valore attuale netto e del tempo di ritorno attualizzato	133
11	ANALISI ECONOMICA DELLE DSSC OTTIMIZZATE	136
11.1	Introduzione	136
11.2	Energia generata dalle DSSC ottimizzate	137
11.2.1	Energia generata dalle DSSC integrate nelle finestre	137
11.2.2	Energia generata dalle DSSC all'interno del locale	137
11.2.3	Energia generata dalle DSSC irraggiate al controlettrodo	138
11.2.4	Energia generata dall'intero sistema	139
11.3	Consumo di energia elettrica totale	140
11.4	Analisi economica	140
11.5	Confronto con la tecnologia in silicio	141
	CONCLUSIONI	143
	BIBLIOGRAFIA	145

Riassunto

Negli ultimi due decenni le celle solari sensibilizzate a colorante (DSSC) sono state studiate come valide alternative - per alcune applicazioni - ai dispositivi fotovoltaici a giunzione p-n.

In questo studio di tesi si farà riferimento in particolare alle DSSC che utilizzano un elettrolita a base acquosa: la sostituzione dei solventi organici permette infatti di ridurre i costi di produzione, l'impatto ambientale e, grazie alla minore volatilità dell'acqua, si assicura anche una maggiore stabilità nel tempo.

Per ridurre ulteriormente i costi di fabbricazione, il platino, che è il materiale ad oggi più utilizzato come controlettrodo, è stato sostituito con il polimero PEDOT:PSS.

Nella prima parte del lavoro sono state condotte misure fotovoltaiche ed elettrochimiche per la caratterizzazione del controlettrodo e dei dispositivi su scala di laboratorio: sotto l'irraggiamento di 1000 W/m^2 l'efficienza massima di conversione per il PEDOT:PSS è di 1.69 %, inferiore a quella delle celle che utilizzano il platino, che raggiungono il 2.33 %. Questa differenza è meno evidente quando le celle sono esposte a una minore illuminazione mediante l'utilizzo di filtri.

Nella seconda parte, è stato condotto uno studio di fattibilità economia dell'applicazione delle DSSC su superfici vetrate e all'interno di un edificio. È stata valutata la variazione dei consumi totali di energia tenendo conto del diverso fabbisogno energetico per l'illuminazione e per la climatizzazione dell'edificio e della generazione di potenza dal sistema fotoelettrochimico.

Il tempo di ritorno attualizzato risulta inferiore per le configurazioni che prevedono l'utilizzo del PEDOT:PSS come catalizzatore perché il costo d'investimento iniziale è minore e il risparmio energetico risulta superiore, grazie al maggiore coefficiente di trasmissione della luce.

Introduzione

Tra i maggiori problemi affrontati negli ultimi decenni trovano spazio la crisi energetica e il riscaldamento globale. L'aumento della popolazione, la forte industrializzazione e il cambiamento delle abitudini di vita hanno causato un rapido aumento della domanda di energia, che non può essere coperta solo dai combustibili fossili, perché limitati, non rinnovabili e fortemente inquinanti a causa dell'emissione di anidride carbonica.

La ricerca di fonti energetiche alternative ha condotto al maggiore sviluppo di tecnologie per lo sfruttamento delle fonti rinnovabili: l'energia eolica, fotovoltaica, idroelettrica, nucleare, geotermica e quella derivata dalla biomassa. Tra le tecnologie rinnovabili sviluppate, l'utilizzo dell'energia solare si è dimostrato il più affidabile perché è disponibile in grandi quantità, è sicuro e non causa inquinamento chimico o acustico.

Dato che il costo d'investimento per i pannelli solari è elevato e, in confronto alle centrali a combustibile fossile, questi richiedono l'occupazione di una superficie più ampia per generare la stessa potenza, sono condotte in questi anni ricerche per aumentare l'efficienza delle celle solari e ridurre i costi. Le alternative di maggiore interesse sono le tecnologie a film sottili e le celle solari sensibilizzate a colorante (*dye sensitized solar cells*), che evitano l'utilizzo del silicio, il quale richiede complessi e costosi trattamenti per la fabbricazione e lo smaltimento. Le DSSC sono costituite da un materiale semiconduttore, dal colorante per l'assorbimento della radiazione solare, dall'elettrolita per la rigenerazione del colorante e dal controlettrodo necessario per chiudere il circuito e catalizzare la reazione di riduzione del mediatore redox.

In particolare, sebbene l'efficienza delle DSSC non raggiunga ad oggi i livelli delle celle solari al silicio, c'è la possibilità di ridurre i costi e raggiungere efficienze superiori con l'utilizzo delle nanotecnologie. Inoltre, grazie alla trasparenza del dispositivo e all'elevato spettro di assorbimento, è possibile la loro integrazione su superfici vetrate e all'interno di edifici.

Nella prima parte della tesi sono presentate brevemente le tecnologie fotovoltaiche in silicio cristallino (prima generazione), a film sottile (seconda generazione) e fotoelettrochimiche (terza generazione) e le caratteristiche principali della produzione fotovoltaica. Sono altresì descritti i materiali che costituiscono le celle solari sensibilizzate a colorante e il loro principio di funzionamento. È, inoltre, introdotto il problema dell'infiltrazione dell'acqua all'interno dei dispositivi e dell'instabilità delle celle dovuta all'elevata volatilità dei solventi organici. Sono quindi presentate le caratteristiche principali delle DSSC con elettrolita a base acquosa, più stabile nel tempo ed ecocompatibile.

Nella seconda parte è presentato il lavoro sperimentale svolto presso il centro interdepartimentale NIS dell'Università di Torino, in cui sono state fabbricate le DSSC a base acquosa e sono riportati i risultati delle misure fotovoltaiche ed elettrochimiche svolte presso il GAME Lab del Politecnico di Torino. È stato studiato un catalizzatore polimerico privo di platino; questo metallo prezioso è tradizionalmente utilizzato al controlettrodo delle DSSC perché è un ottimo catalizzatore, buon conduttore elettrico ed è stabile, ma l'elevato costo della materia prima e della deposizione ha indotto la ricerca di nuovi materiali. L'alternativa considerata è il PEDOT:PSS, polimero conduttore con buona attività catalitica. Sono

confrontati i parametri fotovoltaici e le misure elettrochimiche di DSSC con depositato al controlettrodo il platino e il PEDOT:PSS con quattro diversi spessori.

Infine, nella terza parte è condotto uno studio di fattibilità economica dell'applicazione delle DSSC su una porzione delle finestre e come parete divisoria all'interno di un ufficio, tenendo conto della produzione fotovoltaica e della variazione dei consumi di energia dovuta alla ridotta trasparenza delle celle fotoelettrochimiche. È stato calcolato il valore attuale netto e il tempo di ritorno attualizzato considerando il diverso costo iniziale d'investimento e i ricavi dovuta alla generazione di energia elettrica e al risparmio energetico.

In generale, le prestazioni della DSSC con il controlettrodo di platino risultano migliori, tuttavia l'analisi economica indica una maggiore convenienza nell'utilizzo del PEDOT:PSS in quanto il tempo di ritorno attualizzato risulta inferiore.

1 Tecnologie delle celle fotovoltaiche

1.1 Introduzione

Le celle solari sono dispositivi elettronici in grado di convertire direttamente l'energia solare in energia elettrica utilizzando materiali semiconduttori grazie all'effetto fotovoltaico dimostrato nel 1839 da Alexander Edmond Becquerel [1].

La prima cella solare in grado di generare corrente elettrica misurabile fu sviluppata nel 1954 nei Bell Laboratories, utilizzava una giunzione p-n di silicio e raggiungeva il 6% di efficienza [2].

Il progresso tecnologico e gli investimenti per la ricerca hanno permesso di sviluppare tecnologie più efficienti, di lunga durata e commercializzabili.

Le celle solari possono essere classificate in tre generazioni:

- la prima generazione consiste in substrati a base di silicio monocristallino o policristallino drogati con atomi di boro e di fosforo per formare la giunzione p-n.
- La seconda generazione, realizzata per sostituire il silicio cristallino, consiste in substrati di film sottili di materiali semiconduttori come il silicio amorfo, il tellururo di cadmio (CdTe), l'arseniuro di gallio (GaAs), il diseleniuro di rame indio gallio (CIS o CIGS).
- La terza generazione consiste in substrati di ossidi metallici semiconduttori nanocristallini con ampia banda proibita, come TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , SnO_2 . Questi dispositivi non hanno ancora raggiunto le efficienze delle celle solari in silicio, ma hanno un grosso potenziale di sviluppo con l'utilizzo della nanotecnologia. Le principali tecnologie sono le celle sensibilizzate a coloranti e le celle organiche.

Di seguito sono descritte le principali caratteristiche delle celle solari e le principali caratteristiche della produzione fotovoltaica.

1.2 Celle fotovoltaiche di prima generazione

La tecnologia fotovoltaica di prima generazione utilizza il silicio monocristallino o policristallino e copre la maggior parte del mercato attuale.

La banda proibita (*energy gap* o *band gap*) rappresenta l'energia minima necessaria perché un elettrone possa passare dalla banda di valenza a quella di conduzione: per il silicio è di 1.12 eV [3]. Tale valore di banda, in accordo con l'equazione di Planck $E = hc/\lambda$, permette l'assorbimento delle radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra 0.35 μm e 1.2 μm che corrispondono a circa il 40% dell'energia totale incidente.

L'efficienza massima di conversione del silicio policristallino ottenuta in laboratorio è del 22.3% ed è inferiore rispetto a quella del silicio monocristallino, che raggiunge il 26.7% [4], a

causa della presenza di difetti nel reticolo cristallino che agiscono come centri di ricombinazione, ma il costo di lavorazione è minore.

La massima efficienza teorica di conversione dell'energia solare che può essere ottenuta da una cella fotovoltaica a singola giunzione p-n, calcolata da William Shockley e Hans-Joachim Queisser, è 33.3% per un materiale con banda proibita di 1.34 eV [5,6]. Non è quindi possibile ottenere un grosso incremento dell'efficienza rispetto ai valori attuali.

Per la produzione di celle fotovoltaiche è necessario che il silicio presenti elevata purezza (silicio di grado solare con impurità comprese tra 10^{-7} e 10^{-9}), perciò deve essere sottoposto a una serie di trattamenti chimici che richiedono un elevato consumo energetico [7].

Il silicio di grado fotovoltaico viene fuso e, a seconda delle tecniche adottate per la crescita del cristallo, si ottiene il lingotto di silicio monocristallino o policristallino. Il metodo più utilizzato per la produzione di un lingotto monocristallino consiste nell'estrarre lentamente un seme orientato fuori dal silicio fuso contenuto in un crogiuolo di quarzo (processo Czochralski), mentre la fabbricazione del silicio policristallino è più semplice e consiste nell'estrazione controllata del calore dal silicio fuso.

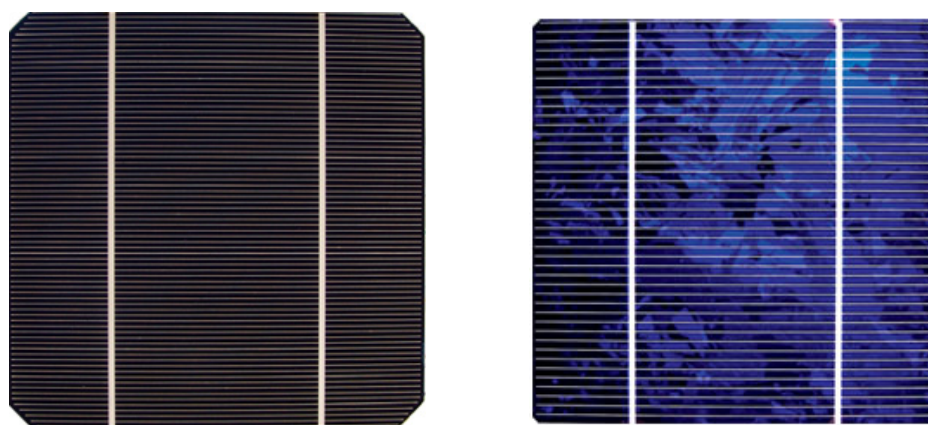


Figura 1.1: Cella fotovoltaica in silicio monocristallino (a sinistra) e policristallino (a destra) [8].

Il silicio fuso viene drogato con il boro, atomo accettore per la giunzione di tipo p, mentre il drogaggio di tipo n è ottenuto mediante diffusione gassosa con composti a base di fosforo effettuata sui wafer ottenuti dal taglio del lingotto.

I pannelli in silicio cristallino hanno un'elevata durata media e l'efficienza rimane circa costante nel tempo, ma, nonostante negli ultimi 20 anni il costo dei pannelli sia diminuito in modo consistente, non è possibile ridurre ulteriormente il costo d'investimento a causa dell'elevato costo di lavorazione del silicio.

Il prezzo dell'energia elettrica prodotta dalle celle fotovoltaiche al silicio risulta ancora superiore a quello dell'energia prodotta da altre risorse energetiche (nucleare, combustibili fossili).

1.3 Celle fotovoltaiche di seconda generazione

Le celle a film sottile sono realizzate tramite deposizione di un sottile strato di materiale semiconduttore su un substrato vetroso o polimerico.

Questa tecnologia utilizza un diodo a giunzione p-i-n: gli strati dopati p e n sono molto sottili e lo strato intrinseco i, in cui la luce è maggiormente assorbita e l'energia è trasferita ai portatori di carica, è utilizzato per la generazione di corrente. Gli strati amorfi dopati presentano scarse proprietà elettriche a causa dell'elevata densità di difetti e centri di ricombinazione che causano la ricombinazione di tutti i portatori di carica fotogenerati. Inoltre, non essendo sufficiente solo la diffusione per garantire il trasporto degli elettroni, è necessario il contributo del campo elettrico interno generato dalla giunzione p-i-n che separa gli elettroni e le lacune generati e migliora il trasferimento di carica verso lo strato n e p, rispettivamente [9].

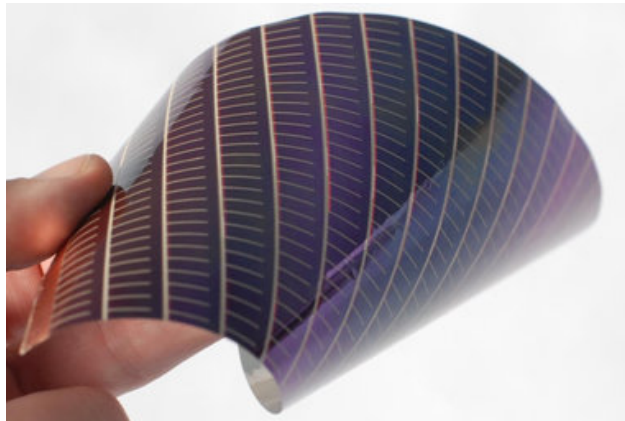


Figura 1.2 Pannello a film sottile di silicio amorfo [10].

La quantità di semiconduttore utilizzato è molto minore di quella necessaria per le tecnologie di prima generazione con la conseguente riduzione dei costi di produzione e la possibilità di realizzare dei pannelli leggeri e flessibili. L'efficienza di conversione dei pannelli attualmente commercializzati è inferiore a quella ottenuta con le celle in silicio cristallino, ma in laboratorio sono state raggiunte efficienze che si avvicinano al limite di Shockley-Queisser.

1.3.1 Silicio amorfo

Lo strato sottile di silicio amorfo (a-Si), con spessore compreso tra 2 e 5 μm , è fabbricato su substrati di vetro testurizzati rivestiti con ossido di indio e stagno (ITO) mediante deposizione chimica da vapore (*chemical vapour deposition*). Per incrementare la conduttività del silicio si può effettuare il drogaggio aggiungendo nella camera di deposizione chimica la fosfina (PH_3) per ottenere uno strato dopato di tipo n o il diborano (B_2H_6) per lo strato di tipo p [11].

La banda proibita è 1.7 eV che permette l'assorbimento delle radiazioni con lunghezza d'onda massima di 0.7 μm [7]. L'efficienza massima raggiunta in laboratorio è 10.5% [4], la vita media è breve e l'efficienza è soggetta a degradazione nel tempo, il che causa la riduzione

dell'efficienza durante l'utilizzo. La degradazione aumenta se lo strato attivo viene depositato a elevate velocità, se l'intensità della luce è elevata o se è soggetto a basse temperature.

1.3.2 Tellururo di cadmio

Le celle fotovoltaiche in CdTe hanno una buona resa in condizioni di luce diffusa e, rispetto a quelle in silicio amorfo, sopportano meglio le temperature elevate e la durata di vita è maggiore. L'*energy gap* è 1.45 eV, il che garantisce l'assorbimento delle radiazioni solari con lunghezze d'onda comprese tra 0.3 e 0.86 μm , risultando quindi trasparente nella regione degli infrarossi [7]. Tipicamente sono depositati tra 2 e 3 μm di CdTe tramite evaporazione della polvere a temperature relativamente basse su un substrato rivestito dell'ossido di stagno dopato con fluoro (FTO). L'efficienza dei moduli commerciali è compresa tra 13% e 15%, mentre l'efficienza massima ottenuta in laboratorio è 21.5% [12]. La produzione è semplice e il costo della materia prima basso, però richiede un corretto smaltimento e riciclo perché il cadmio è un elemento tossico.

1.3.3 Arseniuro di gallio

Con l'utilizzo di questo materiale è stata raggiunta l'efficienza record di una cella solare a singola giunzione ottenendo il valore di 28.8%, mentre i moduli commercializzati presentano valori di efficienza tra 19% e 20% [12]. Il GaAs può essere utilizzato nella fabbricazione di celle a multigiunzione caratterizzate da efficienze superiori. La banda proibita è 1.43 eV e presenta buone proprietà ottiche che permettono di ridurre lo spessore dello strato inferiore a 2 μm . Essendo l'arsenico un materiale tossico deve essere incapsulato e riciclato.

1.3.4 Diseleniuro di rame indio gallio

Lo strato policristallino di 2 o 3 μm è depositato mediante polverizzazione catodica (*sputtering*) o per evaporazione degli elementi che lo costituiscono su un substrato di vetro rivestito di molibdeno. La banda proibita può essere regolata tra 1.0 e 2.4 eV variando la concentrazione degli elementi. L'efficienza massima ottenuta è 21.7% [12], mentre quella dei moduli commerciali è compresa tra 11% e 13% [7].

1.3.5 Celle fotovoltaiche multigiunzione

I dispositivi a giunzione multipla consistono in due o più celle a film sottile con lo stesso semiconduttore (tandem a-Si:H/a-Si:H) o con differenti materiali (tripla giunzione con lega di silicio e germanio) [9].

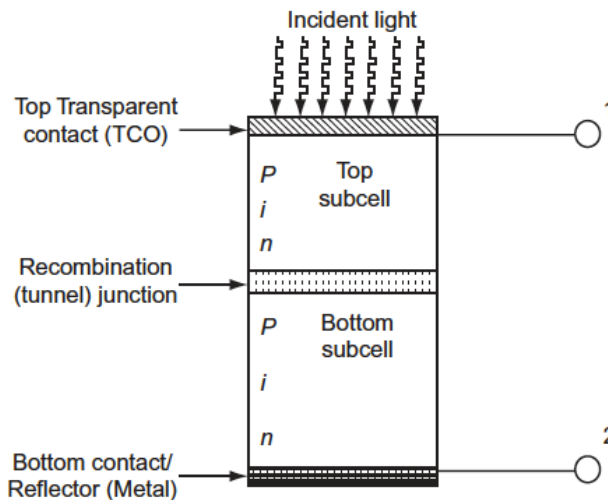


Figura 1.3 Schema di una cella a doppia giunzione [9].

La radiazione solare incidente è prima assorbita dalla cella superiore generando elettroni che attraversano lo strato n ed entrano nella zona intermedia. La luce rimanente è assorbita dalla cella inferiore generando lacune che attraversano lo strato p e entrano nella stessa zona. Perché il flusso di corrente sia continuo, gli elettroni devono ricombinarsi con le lacune e tale processo è facilitato se le celle sono separate da una zona intermedia, detta giunzione di ricombinazione o tunnel.

Idealmente ogni cella genera la stessa corrente, ma questo risultato può essere ottenuto solo per un particolare spettro di radiazione solare e se le celle hanno le stesse proprietà. In caso contrario la corrente minore limita la produzione del dispositivo. La differenza di potenziale totale è la somma della tensione generata da ogni cella.

Il principale vantaggio di questa tecnologia rispetto alla giunzione singola è la possibilità di utilizzare semiconduttori differenti per ogni cella che, presentando diversa banda proibita, permettono l'assorbimento della radiazione solare su un intervallo di lunghezza d'onda maggiore.

L'efficienza massima misurata in laboratorio per una cella a tripla giunzione GaInP/GaInAs/Ge supera il 33.0% [13] e migliora ulteriormente se la radiazione viene concentrata, raggiungendo il valore di 40.7% quando esposta all'irradianza di 24 000 W/m² [14].

1.4 Celle fotovoltaiche di terza generazione

I principi di funzionamento e di produzione della tecnologia di terza generazione sono molto diversi dai precedenti sistemi in silicio. L'efficienza non ha ancora raggiunto i livelli delle altre tecnologie ma vi sono ampi margini di sviluppo. L'idea su cui si basa questa tecnologia è l'imitazione della fotosintesi naturale con un dispositivo a basso costo, poco inquinante e facilmente realizzabile.



Figura 1.4 Modulo DSSC [15].

1.4.1 Celle sensitizzate a colorante e a *quantum dots*

Le celle sensitizzate a colorante sono costituite da cinque componenti principali: un substrato conduttivo, un materiale semiconduttore, un colorante che sensibilizza il semiconduttore all'assorbimento della luce, un elettrolita e un controelettrodo rivestito di un materiale catalizzatore per facilitare il trasferimento elettronico.

Le celle sensitizzate con *quantum dots*, invece, presentano caratteristiche ottiche che possono essere modificate variando le dimensioni delle particelle (che sostituiscono il sensibilizzatore molecolare) [16]. I *quantum dots* sono semiconduttori inorganici (InP, CdSe, CdS e PbS) con bassa banda proibita e che possono essere utilizzati come sensibilizzanti, sostituendo il colorante; possono essere adsorbiti dalle particelle del semiconduttore attraverso un trattamento fisico o chimico. Quando eccitati sono in grado di trasferire un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore e possono generare eccitazioni multiple dall'assorbimento di un solo fotone.

1.4.2 Celle organiche

La scoperta dell'effetto fotovoltaico dei materiali organici ha permesso lo sviluppo di dispositivi economici, meccanicamente flessibili, depositabili su diversi substrati con metodi di preparazione che richiedono basse temperature. I materiali utilizzati sono classificati come semiconduttori organici per la loro capacità di assorbire la luce e condurre la carica elettrica. I polimeri coniugati utilizzati includono: politiofene, poli fenilene vinilene, polifluorene e policarbazolo; mentre i semiconduttori organici non polimerici comprendono fullereni funzionalizzati, ftalocianine e derivati del perilene [17]. La corrente può essere generata in presenza di un'eterogiunzione tra due materiali in cui la differenza di energia libera, dovuta ai diversi livelli energetici dei materiali, promuove la separazione di carica. Le proprietà ottiche e di trasferimento di carica sono dovute ai forti legami π tra atomi insaturi, principalmente carbonio. L'efficienza massima certificata è del 13.1% ottenuta con una cella costituita da un polimero donatore (PBDB-T-SF) e una piccola molecola accettrice (IT-4F) [18].

1.5 Generalità sulla produzione fotovoltaica

1.5.1 Massa d'aria

L'irradianza solare è la potenza totale proveniente da una sorgente radiativa ricevuta da una superficie con area unitaria. Il sole può essere approssimato come un emettitore ideale (corpo nero) alla temperatura superficiale apparente di 5800 K che irradia nell'intervallo di lunghezza d'onda tra 0.2 e 3.0 μm [19]. Quando la radiazione solare attraversa l'atmosfera perde parte dell'energia incidente a causa di fenomeni di riflessione, diffusione o assorbimento dovuti alla presenza di nuvole, aria, ozono, umidità. La radiazione che può raggiungere un ricevitore sulla superficie terrestre è composta da tre componenti: la radiazione diretta, la radiazione diffusa e quella riflessa dal suolo (albedo). L'intensità è molto variabile e dipende dal periodo dell'anno, dalle condizioni climatiche, dalla composizione dell'atmosfera, dall'altitudine e dall'inclinazione della superficie ricevente.

La massa d'aria (AM) è un parametro che rappresenta l'attenuazione della radiazione solare attraverso l'atmosfera: è definita come il rapporto tra la lunghezza del percorso dei raggi solari e lo spessore dello strato atmosferico attraversato in condizioni di incidenza normale della radiazione (sole allo Zenit).

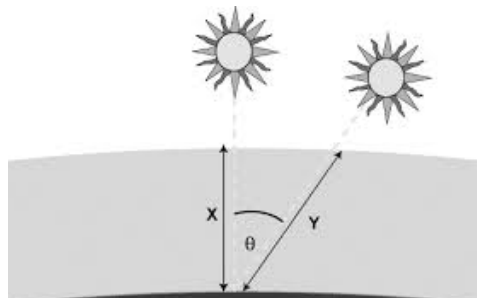


Figura 1.5 Massa d'aria [20].

È possibile calcolare il valore della massa d'aria sul livello del mare e per angoli inferiori a 70° secondo l'equazione:

$$AM = \frac{Y}{X} = \frac{1}{\cos(\theta_z)}$$

dove θ_z è l'angolo zenitale compreso tra la posizione del sole e la perpendicolare alla superficie del terreno. Con AM 0G è indicata la radiazione solare fuori dall'atmosfera, con AM 1G la radiazione diretta che raggiunge la terra quando il sole si trova allo Zenit con cielo sereno, mentre AM 1.5G rappresenta lo spettro solare che tipicamente raggiunge la superficie terrestre. L'irradianza solare di 1000 W/m^2 e la massa d'aria di 1.5G rappresentano le condizioni di prova per le celle fotovoltaiche.

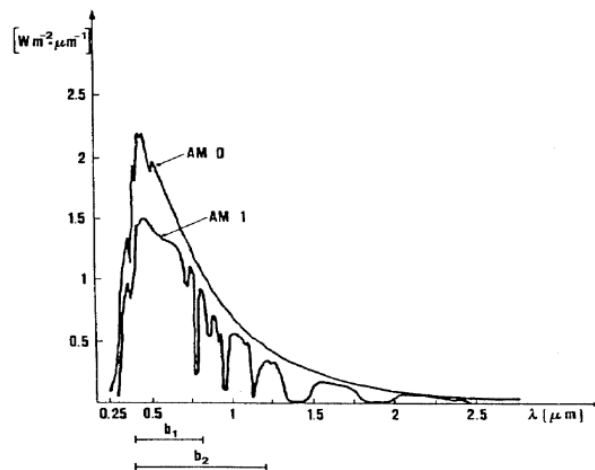


Figura 1.6 Distribuzione spettrale della radiazione solare in funzione della lunghezza d'onda [21].

1.5.2 Struttura e principio di funzionamento

La cella solare di prima generazione è costituita da un diodo semiconduttore con ampia area superficiale interposto tra due elettrodi: quello superiore è costituito da contatti sottili disposti a griglia, mentre quello inferiore è formato da una superficie piana conduttrice.

Un diodo è costituito da uno strato di tipo p (dopato con il boro) e uno strato di tipo n (dopato con il fosforo). Lo strato superiore è di tipo n e deve essere sufficientemente sottile da permettere la penetrazione dei raggi solari nella zona di giunzione.

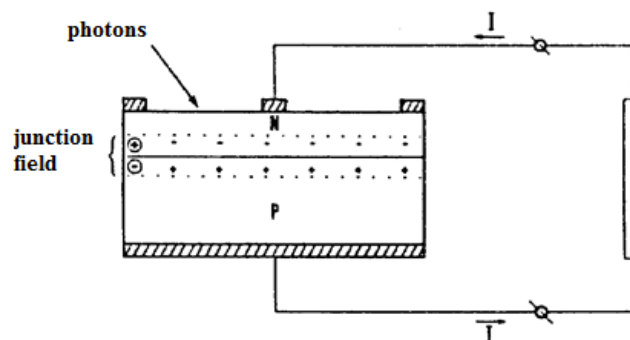


Figura 1.7 Principio di funzionamento di una cella solare a silicio cristallino [21].

All'interfaccia della giunzione gli elettroni nella regione di tipo n diffondono per gradiente di concentrazione verso la zona di tipo p. Allo stesso modo le lacune si spostano dallo strato p a quello n. Lo spostamento dei portatori di carica causa la presenza di una distribuzione di cariche positive nello strato n e di cariche negative in quello p che costituiscono la regione di giunzione (*depletion region*). In condizioni di equilibrio (circuitto aperto) la corrente generata dalla diffusione degli elettroni e delle lacune è bilanciata dalla corrente del campo elettrico generato in risposta alla separazione di carica.

Se è applicata una differenza di potenziale positiva alla giunzione, il campo elettrico si riduce e la corrente di diffusione attraversa il diodo.

La corrente che attraversa la giunzione (I_j) è data dall'equazione:

$$I_j = I_0 e^{\frac{qU}{mkT}} - I_0$$

in cui $-I_0$ è la corrente di saturazione, T la temperatura, q è la carica elettrica, m è un fattore che rappresenta la qualità della giunzione (assume normalmente valori compresi tra 1 e 2), k è la costante di Boltzmann. Il primo termine rappresenta la corrente di diffusione e il secondo quella del campo elettrico; sono uguali se non è applicata una tensione esterna (U).

Quando la cella fotovoltaica è illuminata, è generata una corrente fotovoltaica nella stessa direzione della corrente del campo elettrico: i fotoni con energia superiore alla banda proibita del semiconduttore possono essere assorbiti dal semiconduttore facendo spostare un elettrone nella banda di conduzione e inducendo lo spostamento della carica attraverso la regione di giunzione.

Trascurando le perdite dovute alla ricombinazione tra elettrone e lacuna, la corrente fotovoltaica (I_{ph}) generata è pari a:

$$I_{ph} = qNA$$

dove N è il numero di fotoni per unità di area e tempo e A è l'area del semiconduttore.

1.5.3 Circuito equivalente

La cella fotovoltaica è rappresentata come un generatore di corrente con un diodo collegato in antiparallelo a cui sono aggiunte la resistenza in serie e in parallelo. La resistenza in serie (R_s) include i fenomeni dissipativi del semiconduttore, della resistenza degli elettrodi e della resistenza di contatto tra semiconduttori ed elettrodi, mentre la resistenza in parallelo (R_{sh}) descrive le perdite di corrente lungo la superficie laterale della cella.

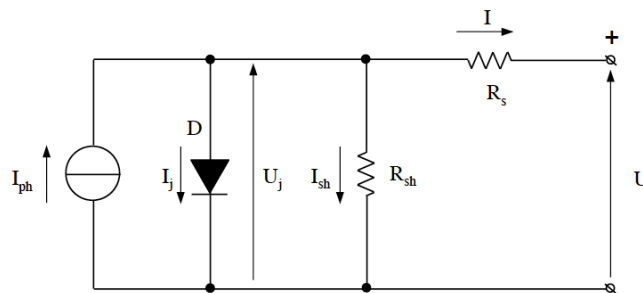


Figura 1.8 Circuito equivalente che rappresenta il funzionamento di una cella in silicio cristallino [21].

Applicando le leggi di Kirchhoff delle correnti e delle tensioni è possibile scrivere le seguenti equazioni:

$$I = I_{ph} - I_j - U_j/R_{sh}$$

$$U = U_j - R_s I$$

dove U e I sono la tensione e la corrente che passano attraverso il carico.

È possibile rappresentare l'andamento della corrente e della potenza in funzione della tensione. Per ogni punto della curva I-V il prodotto della corrente e della tensione rappresenta la potenza generata.

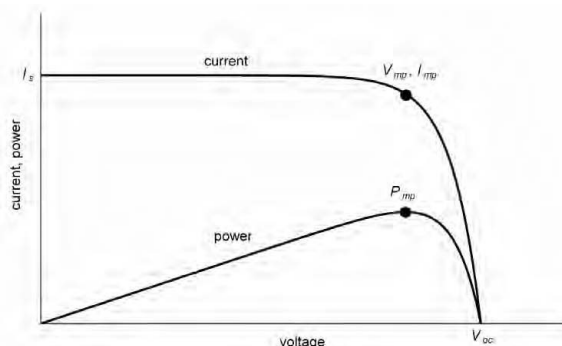


Figura 1.9 Caratteristica I-V e P-V [22]

Sono individuabili alcuni parametri caratteristici:

- la corrente di cortocircuito (I_{sc}) che corrisponde alla corrente massima ottenuta quando la tensione è nulla;
- la tensione a circuito aperto (V_{oc}) che corrisponde alla massima tensione ottenuta quando la corrente è nulla;
- il punto di massima potenza (P_{mp}) dove il prodotto tra tensione V_{mp} e corrente I_{mp} è massimo.

Il fill factor (FF) è una misura che indica la qualità della giunzione e delle resistenze interne alla cella solare ed è definito come:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}$$

Pertanto, l'efficienza della cella è data dall'equazione:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{G} = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{G}$$

La variazione delle resistenze in serie e in parallelo modifica la caratteristica I-V. R_s è rappresentata dalla pendenza del tratto verticale e per massimizzare il FF deve essere minima, mentre la pendenza del tratto orizzontale dipende da R_{sh} che deve essere massima.

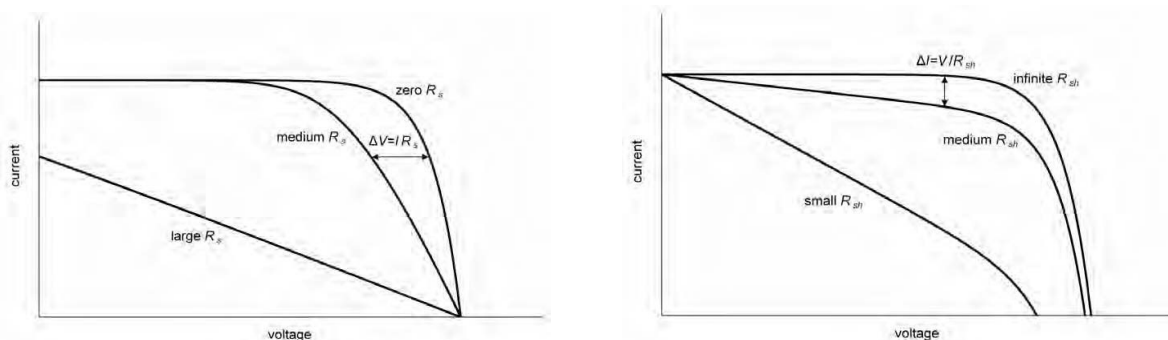


Figura 1.10 Effetto sul fill factor della resistenza in serie (a sinistra) e della resistenza in parallelo (a destra) [22].

1.5.4 Dipendenza dei parametri fotovoltaici dall'irradianza e dalla temperatura

Quando, mantenendo la temperatura costante, l'irradianza incidente diminuisce, la curva I-V si abbassa, essendo la corrente I_{sc} ad essa proporzionale, mentre la tensione U_{oc} diminuisce con legge logaritmica e quindi la variazione è meno evidente.

$$U_{oc} \approx \frac{mkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0}\right)$$

Quando invece diminuisce la temperatura con irradianza costante diminuisce in modo evidente la tensione mentre la corrente aumenta leggermente perché diminuisce la banda proibita del semiconduttore.

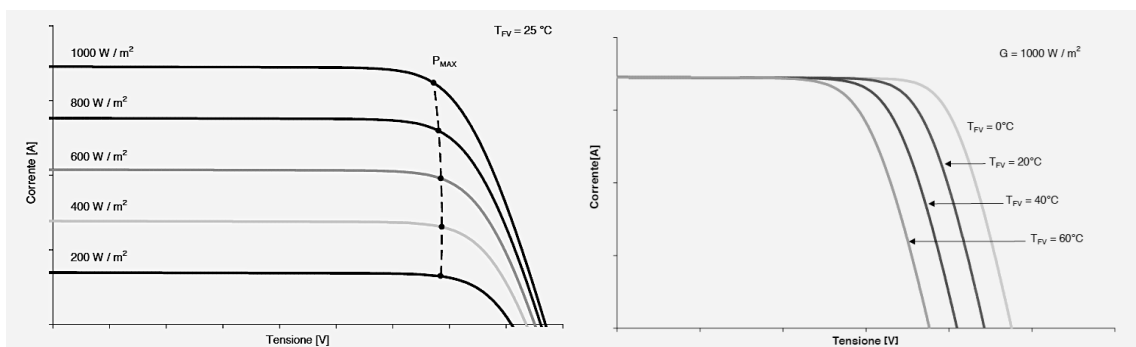


Figura 1.11 Variazione della curva I-V in funzione dell'irradianza (a sinistra) e della temperatura (a destra) [21].

2 Celle solari sensitizzate a colorante

2.1 Introduzione

Le celle solari sensitizzate a colorante (DSSC), note anche come celle di Grätzel, sono un'alternativa alla tecnologia al silicio, promettente per il basso costo di fabbricazione e dei materiali utilizzati. Nel 1991, O'Regan e Grätzel riportarono il primo processo fotoelettrochimico rigenerativo con efficienza del 7.1-7.9% [23].

Come avviene per la fotosintesi, dove la clorofilla assorbe i fotoni ma non partecipa al trasferimento di carica, nelle DSSC l'assorbimento della radiazione solare è permesso dal colorante, mentre il trasferimento di carica è garantito dallo strato di materiale semiconduttore con elevata banda proibita. I semiconduttori ad ampia banda proibita come TiO_2 e ZnO sono economici e chimicamente stabili, ma non sono applicabili nelle precedenti generazioni di fotovoltaico perché lo spettro di assorbimento è limitato all'ultravioletto. Il colorante ancorato al semiconduttore permette di ampliare lo spettro di assorbimento, dalla regione del vicino ultravioletto a quella dei vicini infrarossi, aumentando l'efficienza di conversione della luce. Questa separazione tra funzioni permette di utilizzare materia prima con minore purezza e quindi meno costosa.

2.1.1 Vantaggi e svantaggi delle DSSC

I principali vantaggi delle DSSC sono:

- il ridotto costo di fabbricazione grazie al basso costo della materia prima e alla possibilità di usare processi a basso consumo energetico e ad alta efficienza, come la tecnica *roll-to-roll*.
- La possibilità di produrre energia elettrica in diverse condizioni di luce, all'esterno e all'interno degli edifici, potendo convertire sia la luce naturale che quella artificiale. Questa caratteristica è dovuta alla capacità del fotoanodo di assorbire anche la luce diffusa, mentre le tecnologie a base silicio sono in grado di convertire solamente la radiazione incidente diretta.
- L'elevato coefficiente di trasmissione che permette di integrare le DSSC nelle finestre sfruttando superfici "energeticamente morte" per soddisfare il fabbisogno energetico dell'edificio.
- La possibilità di produrre le DSSC su diversi substrati, rigidi e flessibili, come plastica, vetro, metallo e di utilizzare materiali ecocompatibili e abbondanti in natura.
- La bassa sensibilità alla variazione di temperatura.

I principali svantaggi riscontrati nell'utilizzo di questa tecnologia sono:

- l'efficienza di conversione è inferiore a quella misurata per celle fotovoltaiche di prima generazione, ma può essere migliorata con la ricerca di nuovi coloranti ed elettroliti che

garantiscono uno spettro di assorbimento più ampio e un migliore trasferimento di carica.

- La breve durata delle celle che sono soggette a fenomeni di degradazione con la conseguente diminuzione dell'efficienza di conversione.
- La difficoltà di sigillare in modo ermetico la cella per impedire l'evaporazione dell'elettrolita liquido e la conseguente riduzione delle prestazioni.

2.1.2 Applicazione

Grazie alla caratteristica di trasparenza le DSSC possono essere integrate negli edifici sostituendone alcune parti come finestre, pareti, tetti. La corretta progettazione permette non solo di generare energia elettrica con il sistema fotovoltaico, ma anche di ridurre il fabbisogno energetico per la climatizzazione e l'illuminazione del locale.

La possibilità di convertire anche la luce diffusa in elettricità permette di utilizzare le celle solari all'interno degli edifici al posto di pareti divisorie, porte, o elementi di arredo; possono anche essere applicate su dispositivi portatili o su tessuti.

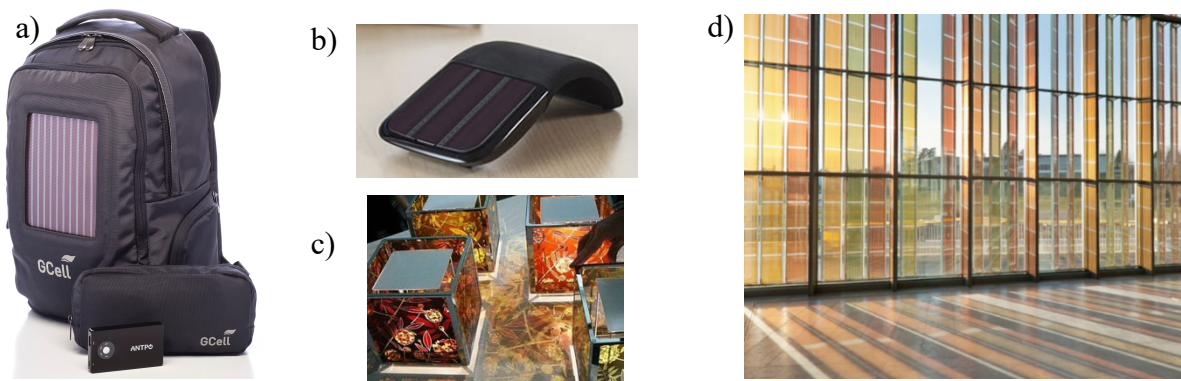


Figura 2.1 a) Zaino solare prodotto da G24i [24]; b) Mouse alimentato da DSSC prodotto da G24i [25]; c) Lampade alimentate da DSSC prodotte da Sony [26]; d) Facciata fotovoltaica trasparente e colorata al SwissTech Convention Center in Svizzera prodotta da Solaronix [27].

L'energia prodotta può essere utilizzata per ricaricare batterie e supercapacitori, alimentare direttamente piccoli dispositivi o, con l'utilizzo di un inverter, può essere immessa nell'impianto elettrico.

Il mercato delle DSSC è stato stimato di 49.6 miliardi di dollari nel 2014 con una crescita prevista del 12% tra il 2015 e il 2022 [28]. Il 33% del mercato si basa su prodotti portatili per ricaricare le batterie dei dispositivi elettronici, mentre sta crescendo la domanda per l'applicazione del fotovoltaico integrato negli edifici.

Le maggiori compagnie sul mercato delle DSSC sono: 3GSolar Photovoltaics, Dyesol, Exeger Sweden AB, Fujikura Ltd., G24i Power Ltd., Solaronix, Sony Corporation e Merck KGaA. Dyesol è la prima azienda che ha prodotto su scala industriale e commercializzato queste celle solari e i materiali per la loro fabbricazione.

2.2 Substrato conduttivo trasparente

I substrati delle celle solari sensibilizzate a colorante possono essere vetrosi o polimerici e devono essere trasparenti alla luce nella regione del visibile, dell'infrarosso e del lontano infrarosso, stabili alle alte temperature richieste dal processo di sinterizzazione (450-500 °C) e chimicamente inerti a contatto con gli agenti chimici e l'elettrolita che costituiscono la cella.

La parte inferiore del vetro, quella a contatto con il colorante e l'elettrolita, è solitamente rivestita da uno strato conduttivo di ossido di stagno dopato con indio (ITO) o con fluoro (FTO). Questo strato è necessario per la conduzione degli elettroni al circuito esterno e controlla la quantità di luce in ingresso nella cella.

Lo strato conduttivo deve possedere buona trasparenza alla luce, buona conducibilità elettrica, buona adesione al substrato, buona stabilità chimica e resistenza alla corrosione. Il rivestimento con FTO è preferito all'ITO, che è chimicamente meno stabile a contatto con l'elettrolita e la sua resistenza aumenta con la temperatura, oltre a contenere l'indio che è un metallo raro.

Il substrato polimerico è utilizzato per la realizzazione di DSSC flessibili, ma è instabile termicamente per cui non può essere sottoposto al processo di sinterizzazione ad alte temperature. In questo caso, lo strato del semiconduttore viene formato con deposizione spray e compressione meccanica, ma si ottengono strati con maggiori imperfezioni strutturali che causano la riduzione dell'efficienza [29].

2.3 Materiali semiconduttori

Il fotoelettrodo riceve gli elettroni dal colorante e garantisce il loro trasporto verso il circuito esterno. I materiali semiconduttori utilizzati sono ossidi metallici con elevata banda proibita, come TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 e SnO_2 [30]. L'energia richiesta a un fotone per eccitare un elettrone alla banda di conduzione è molto maggiore di quella necessaria per la tecnologia al silicio, permettendo l'assorbimento solo delle radiazioni nella regione dell'ultravioletto, che corrisponde al 5% di tutto lo spettro solare.

Lo strato mesoporoso di nanoparticelle di TiO_2 è il più utilizzato perché, in confronto agli altri ossidi metallici, presenta migliore stabilità termica, è stabile verso gli agenti chimici e l'elettrolita, è abbondante e non tossico. Il diossido di titanio è presente in natura con tre forme cristalline: il rutilo, l'anatasio e la brookite. Il rutilo è la forma termodinamicamente più stabile, ma per la realizzazione delle celle solari è preferito l'anatasio che presenta conduttività elettrica maggiore e temperatura di sinterizzazione più bassa.

Le nanoparticelle incrementano l'efficienza di conversione della cella perché, rendendo l'area superficiale del semiconduttore più ampia, garantiscono un maggiore assorbimento del colorante e agiscono da punti di diffusione ottica (*scattering*) [31].

Essendo la banda proibita dell'anatasio di 3.2 eV, con massimo assorbimento alla lunghezza d'onda di 388 nm, è necessario l'utilizzo di un colorante per sensibilizzare il semiconduttore alla regione del visibile e dell'infrarosso.

Per evitare le reazioni di ricombinazione tra l'elettrone che viene trasportato attraverso il semiconduttore per diffusione e il colorante ossidato, l'ossido di titanio può essere trattato con il tetracloruro di titanio (TiCl₄).

Lo spessore dello strato mesoporoso è circa 10 µm, il diametro delle particelle varia tra 10 nm e 30 nm e la porosità è tra il 50 e il 60% [32].

2.4 Colorante

Il colorante è necessario per permettere l'assorbimento delle radiazioni nella regione dello spettro solare del visibile e dell'infrarosso.

Il sensitizzante ideale deve assorbire la luce nell'intervallo di lunghezza d'onda più ampio possibile, deve essere stabile a contatto con l'elettrolita e sotto continua illuminazione, non deve essere tossico e deve formare dei legami forti con la superficie dell'ossido del semiconduttore per mezzo di gruppi d'ancoraggio (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃, H₃Si) [33]. Deve, inoltre, garantire un buon accoppiamento tra [34]:

- il più basso orbitale non occupato (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) e la banda di conduzione del semiconduttore;
- il più alto orbitale molecolare occupato del colorante (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) e la banda di valenza del semiconduttore;
- il più basso orbitale non occupato del colorante e il potenziale chimico dell'elettrolita.

Quando un fotone, con adatta energia, viene assorbito da una molecola di colorante, eccita un elettrone che passa dal più alto orbitale occupato a quello più basso non occupato. L'elettrone eccitato è trasferito alla banda di conduzione del semiconduttore attraverso il legame all'interfaccia tra il colorante e l'ossido metallico. Il LUMO del colorante deve possedere sufficiente energia per trasferire in modo efficiente l'elettrone al semiconduttore e il HOMO deve possedere energia sufficientemente bassa per un'efficiente rigenerazione del colorante ossidato.

Il primo colorante utilizzato era a base di rutenio con formula chimica $\{(4,4'\text{-CO}_2\text{H})_2\text{-bipy}\}_2\text{RuX}_2$ (bipy = 2,2'-bipiridil; X = Cl, Br, I, CN, NCS) [23]. È un composto di un metallo di transizione che comporta il trasferimento di carica tra metallo e ligandi, gruppi funzionali direttamente collegati al metallo. La densità di carica positiva che rimane nel colorante è distribuita nel metallo e, in parte, sui ligandi, favorendo la separazione tra la carica positiva e gli elettroni trasferiti al semiconduttore. In questo modo è ridotta la velocità di ricombinazione che rappresenta uno dei principali meccanismi di perdita.

Questi coloranti (N3, N719, Z907) presentano buon assorbimento della luce visibile, lunga durata dello stato di eccitazione ed efficiente trasferimento di carica tra il metallo e i ligandi, ma l'elevato costo del rutenio e la sua tossicità hanno indotto alla ricerca di nuovi materiali.

Gli studi si sono principalmente rivolti allo sviluppo di nuovi composti organometalli complessi, alla preparazione di coloranti privi di metallo, all'estensione dello spettro di

assorbimento alle regioni del vicino infrarosso e allo sviluppo di nuove tecniche di produzione applicabili anche su larga scala.

2.4.1 Coloranti di complessi metallici porfirinici

La porfirina è un composto aromatico eterociclico costituito da quattro molecole di pirrolo legate da ponti metilici; può essere di origine naturale, come la clorofilla, o sintetica. L'elevata efficienza ottenuta con questo sensibilizzante è dovuta all'ampio spettro di assorbimento della luce e alla possibilità di modificarne le caratteristiche variando i sostituenti legati alla porfirina e l'atomo centrale di metallo.

Grätzel e collaboratori introdussero il colorante di zinco porfirina che assicura un efficiente trasferimento elettronico, garantendo un flusso di elettroni direzionale dal donatore al gruppo accettore, che sono uniti per mezzo del ponte π -coniugato (D- π -A) [35]. Nel 2011 è stata raggiunta l'efficienza del 12.3% in una cella con cobalto (II/III) come coppia redox, utilizzando due sensibilizzanti per massimizzare lo spettro di assorbimento: la porfirina YD2-o-C8 e il colorante organico Y123 [36]. Nel 2014 è stato prodotto il colorante SM371 modificando la struttura delle porfirine per massimizzare la compatibilità con l'elettrolita e migliorare l'assorbimento della luce, ottenendo la massima efficienza pari a 13% [37].

2.4.2 Coloranti organici senza metalli

Negli ultimi anni è aumentato l'interesse per i coloranti organici privi di metallo quali indoline, squarine, perilene. Sono anche stati sintetizzati coloranti che consistono in un donatore di elettroni, un ponte coniugato π e un accettore (D- π -A): al donatore è localizzata la maggiore densità elettronica del HOMO e all'accettore quella del LUMO, ottenendo il trasferimento di carica dal donatore all'accettore. Il gruppo di ancoraggio fa parte dell'accettore per evitare la ricombinazione tra elettroni e le molecole di colorante ossidate.

Questi coloranti sono semplici da sintetizzare e da produrre su larga scala. Inoltre, presentano buona flessibilità nella progettazione molecolare ed elevato coefficiente di assorbimento che permette di ridurre lo spessore dello strato del semiconduttore.

Wang e collaboratori hanno rafforzato il ponte π del colorante indenoperilene coniugato tramite triplo legame con l'acido benzotriazolico (BTD), accettore di elettroni [38]. Grazie all'incremento del coefficiente di assorbimento molare e allo spostamento dell'assorbimento verso il rosso è stata ottenuta l'efficienza massima del 12.5%.

La massima efficienza di 14.3% è stata ottenuta da Hanya e collaboratori con una cella con elettrolita a base di cobalto utilizzando due coloranti: ADEKA con gruppi d'ancoraggio oligotiofeni e silili e LEG4 con gruppi carbossilici [39].

Negli ultimi anni, in alternativa ai coloranti organici, sono state studiate celle solari che utilizzino particelle di perovskite come $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ che svolgono la funzione sia del sensibilizzante sia dell'elettrolita conducendo elettroni e lacune. Lo sviluppo di queste

celle è stato molto veloce con l'efficienza massima che è passata da 3.8% nel 2009 a 22.1% nel 2017 [40, 41].

2.4.3 Coloranti naturali

Dagli estratti di piante o frutti sono ottenuti pigmenti naturali come clorofilla e i suoi derivati, carotenoidi, cianina, antociani, calcone, tannino e molti altri [42].

Hanno minore costo, non sono tossici e sono facilmente reperibili. Inoltre, presentano elevato coefficiente di assorbimento, non utilizzano metalli, le risorse sono quasi illimitate e non causano impatti sull'ambiente. Tuttavia, l'efficienza ottenuta con questi coloranti è inferiore a quella ottenuta con coloranti di sintesi; infatti, la durata dello stato eccitato dopo l'assorbimento di un fotone è minore e lo spettro di assorbimento è stretto, comprendendo solo le lunghezze d'onda vicine al visibile, il che rende difficile l'assorbimento della luce infrarossa.

2.5 Elettrolita

L'elettrolita rigenera la molecola di colorante ossidata, conduce il flusso di elettroni tra il contro elettrodo e il fotoelettrodo, regola la velocità di trasferimento di carica ed è rigenerato dal catalizzatore al contro elettrodo.

L'elettrolita deve essere chimicamente stabile, avere buone proprietà di trasporto di carica e non deve separare il semiconduttore dal colorante o dal substrato.

Inoltre, deve essere compatibile con il materiale sigillante per impedirne l'evaporazione o la dispersione.

Può essere classificato in tre categorie: liquido, solido e quasi-solido.

2.5.1 Elettrolita liquido

L'elettrolita liquido più utilizzato è la soluzione formata dai mediatore redox ioduro/triioduro (I^-/I_3^-) dispersi in un solvente organico aprotico come l'acetonitrile (ACN), o anche propionitrile (PN), metossiacetonitrile (MAN), metossipropionitrile (MPN), carbonato di etilene (EC), N-metilpirrolidone (NMP), γ -butirrolattone (GBL) [16]. L'efficienza massima certificata è di 11.9% [5]. È caratterizzato da elevata conducibilità ionica, elevata costante dielettrica e buona solubilità, ma presenta anche numerosi problemi come l'assorbimento della luce nella regione del visibile, la corrosione del metallo e la sublimazione dello iodio [43].

Sono state, perciò, studiate altre coppie redox come $SCN^-/(SCN)_3^-$, $SeCN^-/(SeCN)_3^-$, Br^-/Br_3^- [44], il ferrocene $Fc^{0/+}$, il rame $Cu^{+2/+}$ e il cobalto $Co^{2+/3+}$ con cui sono state misurate le migliori efficienze [45].

La volatilità del solvente riduce la stabilità a lungo termine della cella. In alternativa possono essere utilizzati solventi organici non volatili che presentano buona stabilità termica e chimica, ma la maggiore viscosità causa il peggioramento della conduzione degli elettroni.

L'elettrolita liquido garantisce buona efficienza ma presenta numerosi problemi dovuti alla tenuta non ermetica delle sigillature, all'evaporazione del solvente a temperature elevate, alla mancanza di stabilità a lungo termine e alle perdite per produzioni su larga scala.

2.5.2 Elettrolita quasi solido

È possibile utilizzare liquidi ionici come solventi o come additivi nell'elettrolita liquido per garantire la stabilità termica e chimica della cella. I liquidi ionici sono composti organici non volatili e non infiammabili caratterizzati da elevata conducibilità ionica, bassa viscosità, trascurabile tensione di vapore ed elevata stabilità termica, oltre ad essere di semplice produzione.

Gli elettroliti liquidi possono essere preparati nella forma di gel o membrane aggiungendo dei materiali polimerici o nanoparticelle inorganiche. La coppia redox che normalmente viene utilizzata è I^-/I_3^- , i polimeri più comuni sono glicole polietilenico (PEG), poliacrilonitrile (PAN), polimetilmetacrilato (PMMA), fluoruro di polivinilidene (PVDF), mentre le nanoparticelle inorganiche più utilizzate sono diossido di silicio (SiO_2) e di titanio (TiO_2) [43]. Negli ultimi anni sono stati ampiamente studiati grazie alla flessibilità delle strutture molecolari che permettono l'interazione con le specie ioniche, al rapido trasferimento di carica e alla buona stabilità nel tempo. Rappresentano un ottimo compromesso tra efficienza e durata.

Più recentemente, Nishide e collaboratori hanno proposto la molecola TEMPO come materiale elettroattivo di un gel polimerico in una cella con colorante organico, ottenendo l'efficienza del 10.1% [46]. È stato dimostrato che il mediatore redox TEMPO possiede un potenziale di riduzione adatto a rigenerare la molecola di colorante.

2.5.3 Elettrolita solido

Il meccanismo di conduzione è rappresentato dal trasporto delle lacune (*hole hopping*) all'interno di un materiale solido. Possono essere utilizzati semiconduttori cristallini a base di rame (CuI e CuSCN) o di nichel (NiO) che presentano buone proprietà di conduzione ma scarsa stabilità, polimeri conduttivi (P3HT) o molecole organiche [47]. Il più comune materiale organico utilizzato è lo Spiro-OMeTAD con il quale è stata ottenuta l'efficienza massima del 7.7% [48].

Le celle solari a elettrolita solido presentano minore efficienza di conversione perché la conducibilità intrinseca del mezzo è inferiore, il trasferimento di elettroni tra l'elettrolita e il colorante ossidato è limitato dalla minore penetrazione dell'elettrolita solido tra i pori del semiconduttore ed è più probabile la ricombinazione tra gli elettroni del semiconduttore e le lacune dell'elettrolita.

2.6 Controelettrodo

Il contro elettrodo chiude il circuito elettrico trasportando gli elettroni dal circuito esterno all'elettrolita. Il substrato TCO è rivestito con uno strato conduttivo che svolge la funzione di catalizzatore, favorendo il trasporto degli elettroni nella cella.

Le caratteristiche richieste al contro elettrodo sono: buone proprietà elettrocatalitiche, di trasferimento di carica e di conducibilità, elevata resistenza alla corrosione e stabilità elettrochimica.

Il materiale più utilizzato è il platino che può essere depositato con metodi diversi come elettrodeposizione, spray pirolisi, *sputtering* e deposizione da vapore, ma i migliori risultati in termini di stabilità a lungo termine sono stati ottenuti con la decomposizione termica dell'acido cloroplatinico (H_2PtCl_6) [33]. È ottimo per l'elevata attività catalitica e la buona conducibilità, ma presenta diversi problemi come l'elevato costo del materiale e delle tecniche di deposizione e la formazione di PtI_4 in presenza di elettrolita a base di iodio [49].

In alternativa possono essere utilizzati materiali a base di carbonio (grafene, grafite, carbone attivo) o polimeri conduttivi (PEDOT:PSS, polipirrolo, polianilina) che sono considerati i contro elettrodi più promettenti per la loro ottima abilità elettrocatalitica, l'elevata conducibilità elettrica, la buona stabilità termica ed elettrochimica e il basso costo, ma l'efficienza risulta ancora inferiore alla tecnologia con platino [33].

I solfuri metallici (Co, W, Mo) garantiscono una resistenza inferiore ma devono essere rivestiti con un film conduttivo come carbonio o FTO perché vengono corrosi dalla coppia redox I^-/I_3^- dell'elettrolita e spesso devono essere sintetizzati con tecniche costose.

2.7 Principio di funzionamento

L'energia solare è trasformata in energia elettrica grazie all'assorbimento della luce da parte del colorante e il trasporto degli elettroni al materiale semiconduttore.

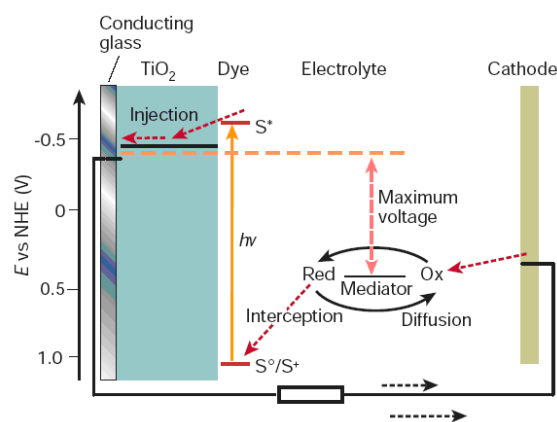
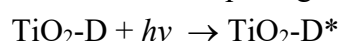


Figura 2.2 Rappresentazione schematica del funzionamento di una DSSC [50].

Di seguito sono riportate le principali reazioni che caratterizzano il funzionamento di una cella fotoelettrochimica, facendo riferimento a una DSSC con TiO_2 come semiconduttore al fotoelettrodo, platino come catalizzatore al controelettrodo ed elettrolita con mediatore redox I^-/I_3^- .

Il fotone attraversa il substrato e il semiconduttore che sono trasparenti alla luce visibile e agli infrarossi e, se ha un'energia uguale o superiore alla banda proibita, causa l'eccitazione di un elettrone della molecola di colorante. Se l'energia del fotone è inferiore alla differenza di energia tra HOMO e LUMO del colorante non produce effetto utile, se invece è superiore causa eccitazioni multiple o generazione di calore:

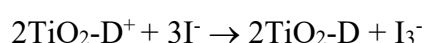


L'elettrone eccitato nello stato LUMO è ceduto alla banda di conduzione del semiconduttore (CB) con livello di energia inferiore:

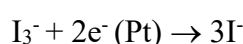


La migrazione dell'elettrone al fotoelettrodo avviene per diffusione grazie al gradiente di concentrazione. L'elettrone passa attraverso un circuito esterno dal fotoelettrodo al controelettrodo producendo potenza.

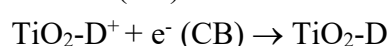
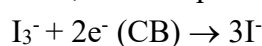
La molecola di colorante ossidata riceve un elettrone dallo ioduro dell'elettrolita che diventa triioduro:



Lo ione triioduro diffonde verso il controelettrodo da cui riceve l'elettrone proveniente dal circuito esterno, rigenerandosi:



La ricombinazione dell'elettrone con l'elettrolita o il colorante riduce la potenza prodotta dalla cella; avviene principalmente durante il trasporto degli elettroni attraverso il semiconduttore.



La separazione di carica è garantita dalla diversa velocità delle reazioni: il tempo impiegato dall'elettrone per passare dal colorante al semiconduttore è nell'ordine dei femtosecondi, la rigenerazione del colorante e il trasporto degli elettroni al circuito esterno avvengono nell'ordine dei microsecondi, mentre la ricombinazione degli elettroni con l'elettrolita o con il colorante ossidato richiede alcuni millisecondi, ma la cinetica della reazione di ricombinazione aumenta con l'aumentare della concentrazione elettronica.

La tensione a circuito aperto, generata quando la DSSC è illuminata, corrisponde alla differenza tra il potenziale elettrochimico degli elettroni ai due elettrodi, dato dalla differenza tra il livello di Fermi del semiconduttore e il potenziale di riduzione dell'elettrolita [34].

Il livello di Fermi del materiale conduttore è dato dall'equazione:

$$E_F = E_c + k_B T \ln \left(\frac{n_c}{N_c} \right)$$

dove E_c è l'energia della banda di conduzione, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, n_c è la densità degli elettroni nella banda di conduzione, N_c è la densità effettiva della banda di conduzione.

Il potenziale elettrochimico di riduzione per una coppia redox che scambia un elettrone è dato dall'equazione di Nernst:

$$E_{F,redox} = E^0_{F,redox} + k_B T \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right)$$

con C_{ox} concentrazione nel sistema redox della specie ossidata e C_{red} concentrazione della specie ridotta.

Quando è applicato un carico, la tensione è minore di quella a circuito aperto a causa delle perdite dovute al trasporto degli ioni attraverso l'elettrolita (*mass-transfer overpotential*) e alla resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra elettrolita e controelettrodo (*charge transfer overpotential*).

La densità di corrente dipende dall'efficienza con cui la luce è assorbita dal colorante, dall'efficienza con cui un elettrone della molecola di colorante viene trasportato al semiconduttore e dall'efficienza di separazione di carica.

Nelle DSSC sono presenti numerose resistenze:

- la resistenza in serie (R_s), che comprende la resistenza dello strato di TCO e quella dei contatti della cella;
- la resistenza all'interfaccia tra TCO e il semiconduttore ($R_{TCO-TiO_2}$);
- la resistenza al trasporto di carica attraverso il semiconduttore (R_{TiO_2});
- la resistenza al trasferimento di carica (R_{CT}) dovuta alla ricombinazione tra gli elettroni del TiO_2 e l'elettrolita;
- l'impedenza che descrive la diffusione degli ioni triioduro nell'elettrolita (Z_d);
- la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra il controelettrodo e l'elettrolita ($R_{CE-electrolyte}$);
- la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra il TCO e l'elettrolita ($R_{TCO-electrolyte}$);

Il fill factor è principalmente influenzato dalla resistenza in serie; una minore resistenza in serie garantisce un maggiore fill factor e quindi maggiore efficienza.

3 DSSC con elettrolita a base acquosa

3.1 Introduzione

I maggiori valori di efficienza sono stati ottenuti con DSSC realizzate con una soluzione di elettrolita liquido a base di solventi organici aprotici. Le proprietà di conducibilità ionica sono elevate, ma l'efficienza e la stabilità a lungo termine di queste celle solari sono limitate dall'elevata volatilità dei solventi, dalla non perfetta tenuta delle sigillature e dalla presenza dell'acqua all'interno del dispositivo che causa fenomeni di degradazione.

La contaminazione dell'acqua può avvenire perché la chiusura non è perfettamente ermetica, ma è anche presente nell'ambiente durante i processi di fabbricazione, perciò l'eliminazione totale delle molecole d'acqua dal dispositivo è molto complessa.

In alternativa all'utilizzo di solventi organici sono stati proposti elettroliti il cui solvente è parzialmente o totalmente acqua.

Le prime celle fotoelettrochimiche sviluppate presentavano elettrolita acquoso [51], ma l'efficienza raggiunta con questi dispositivi era molto bassa e la ricerca si interruppe quando furono prodotte le prime efficienti DSSC nel 1991 che utilizzavano solventi organici aprotici.

3.2 Problema dell'acqua

Anche se la chiusura delle DSSC fosse perfettamente ermetica, tracce di acqua sarebbero comunque presenti nell'elettrolita, nel colorante e nei pori del semiconduttore (al fotoelettrodo) a causa della fabbricazione della cella condotta in condizioni ambiente, in cui è presente umidità. Inoltre, la sigillatura spesso presenta difetti che permettono l'ingresso delle molecole d'acqua; tale fenomeno è enfatizzato in presenza di substrati polimerici flessibili perché sono più facilmente permeabili.

La presenza di acqua induce molti fenomeni di degradazione che aumentano con le dimensioni del dispositivo: riduzione della banda di conduzione del semiconduttore, indebolimento dell'interazione tra semiconduttore e colorante, sostituzione fotoindotta dei ligandi e conseguente modifica delle proprietà di assorbimento del colorante, scomparsa degli ioni della coppia redox, interazione con additivi e sali [44].

I primi studi di stabilità effettuati da Grätzel e collaboratori mostrarono un veloce decadimento della corrente di cortocircuito del 10% durante il primo giorno, anche se la cella era tenuta al buio, mentre la tensione di circuito aperto e il fill factor aumentavano [52]. Questo effetto è stato attribuito alla contaminazione da parte delle molecole d'acqua che, entrando nella cella, modificano l'equilibrio chimico ed elettrico tra il colorante e l'elettrolita.

Nel 1998 Lindquist e collaboratori effettuarono il primo studio analitico sugli effetti della contaminazione dell'acqua mostrando la forte interazione delle molecole d'acqua con la superficie del TiO_2 [53]. La velocità della reazione di ricombinazione tra gli elettroni nel

semiconduttore e lo ione ossidato dell'elettrolita diminuisce con l'aumentare del contenuto di acqua nella soluzione, provocando l'incremento della differenza di potenziale a circuito aperto. La riduzione della corrente di cortocircuito quando aumenta la quantità di acqua introdotta può essere dovuta al desorbimento del colorante adsorbito nella superficie del TiO_2 a causa dell'idrolisi dei legami ancoranti o della fotosostituzione dei ligandi del colorante. È anche possibile che le proprietà di assorbimento delle molecole di colorante vengano modificate dalla polarità del solvente.

L'effetto dell'acqua sulla degradazione della cella è stato anche studiato da Yang e collaboratori, aggiungendola all'elettrolita in diverse quantità [54]. I risultati confermano l'aumento della tensione e del fill factor, e una diminuzione della densità di corrente e dell'efficienza con l'aumento dell'acqua.

Poiché è difficile la realizzazione di una DSSC completamente priva di acqua, tranne nel caso in cui venga fabbricata in condizioni di atmosfera controllata, negli ultimi anni sono state proposte celle solari con elettroliti a base acquosa.

3.3 Elettrolita acquoso

La presenza di una determinata quantità di acqua nell'elettrolita può aumentare l'efficienza di conversione grazie all'aumento della tensione a circuito aperto e del fill factor, anche se la corrente di cortocircuito è sempre decrescente.

Le ipotesi sviluppate riguardo l'incremento della differenza di potenziale a circuito aperto sono: minore velocità di ricombinazione e conseguente aumento dell'efficienza di iniezione degli elettroni e decremento della densità elettronica [55].

Nel 2010 O'Regan e collaboratori hanno pubblicato uno studio in cui l'elettrolita veniva preparato con diverse proporzioni di acqua [56]. I principali risultati evidenziati mostrano un corretto funzionamento delle DSSC, l'efficienza è costante fino al 40% di acqua e il potenziale della coppia redox è spostato verso i valori positivi, essendo lo ioduro più solubile in acqua rispetto al triioduro. La differenza di efficienza tra le DSSC che contengono elettrolita acquoso e non acquoso diminuisce quando l'intensità dell'irradiazione è minore. Per concentrazioni di acqua superiori al 40% la densità di corrente subisce una brusca riduzione dovuta alla segregazione dell'elettrolita nei pori di TiO_2 , il che riduce la velocità di diffusione del mediatore redox; in caso di utilizzo di uno strato non poroso ad alte concentrazioni di acqua, si osserva invece una corrente maggiore.

Il valore della densità di corrente aumenta in caso di utilizzo di una soluzione elettrolitica composta da acqua ed etanolo. L'aggiunta di alcoli migliora la bagnabilità del fotoelettrodo, riduce la tensione superficiale e la viscosità, permettendo un'efficace penetrazione dell'elettrolita nella struttura mesoporosa del semiconduttore [57].

3.3.1 Elettrolita quasi solido

A causa della difficoltà di sigillare in modo ermetico la cella, l'elettrolita quasi solido è una valida alternativa che garantisce buona efficienza ed elevata stabilità.

Gli elettroliti gel polimerici sono prodotti introducendo un elemento gelificante nella soluzione dell'elettrolita liquido. I migliori risultati sono stati ottenuti con il PEG perché è molto stabile chimicamente, ha elevata polarità ed è in grado di dissolvere le coppie redox [58].

Sono anche stati proposti elettroliti con reticoli tridimensionali isotropici: Ko e collaboratori hanno utilizzato la gomma xantano che è un polisaccaride solubile in acqua in grado di formare un reticolo la cui viscosità diminuisce in modo reversibile qualora venga sottoposto a una forza esterna [59]. L'efficienza ottenuta è comparabile con quella di una cella con elettrolita liquido grazie alla natura isotropica della matrice gel polimerica che ha la stessa capacità del liquido di infiltrarsi nel fotoanodo. Inoltre, riduce il desorbimento delle molecole di colorante dal fotoelettrodo.

3.3.2 Nuove coppie redox

Per le DSSC tradizionali le coppie redox più utilizzate sono a base di iodio per la buona stabilità e a base di cobalto per l'elevata efficienza. La coppia I^-/I_3^- non è ottimale in caso di solvente acquoso per la scarsa solubilità dello iodio molecolare, ma è possibile introdurre nuovi mediatori che non sono solubili nei solventi organici aprotici.

Teoh e collaboratori hanno proposto un composto a base di cerio ($Ce^{4+/3+}$) in una soluzione di acqua ed etanolo, fabbricando celle sensibilizzate con diversi coloranti naturali [60]. L'efficienza risulta migliorata se al fotoelettrodo di TiO_2 è sostituito lo ZrO_2 caratterizzato da una più ampia banda proibita [61].

Sono state studiate coppie redox solubili in acqua come $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ il cui potenziale di riduzione è simile a quello del mediatore I^-/I_3^- . Il maggiore coefficiente di assorbimento molare permette il suo utilizzo come co-sensitizzante [62].

Altri mediatori provati sono i complessi del cobalto [63], solubili e stabili in acqua, e i composti a base di zolfo (come la coppia tiolato-disolfuro, T_2/T^-), poco corrosivi e con buona trasmittanza, nei quali è possibile introdurre dei tensioattivi per migliorare la solubilità in acqua [64].

3.4 Additivi

L'aggiunta di additivi alla soluzione dell'elettrolita può innalzare il valore della differenza di potenziale grazie al migliore adsorbimento dell'acqua sulla superficie del semiconduttore, impedendo così la ricombinazione degli elettroni con l'elettrolita e limitando il contatto degli ioni triioduro con il fotoelettrodo; analogamente, può essere lo stesso additivo a comportarsi in tale modo, chemisorbendosi sulla superficie dell'elettrodo.

Tra gli additivi, i composti eterociclici di maggiore utilizzo contengono azoto e sono derivati della piridina, come la 4-t-butilpiridina (TBP) [65].

Un'altra categoria di additivi organici è rappresentata dai derivati del N-alchil benzimidazolo [66]. Gli additivi proposti da Yang e collaboratori non incrementano l'efficienza di conversione della cella, ma ne aumentano la stabilità a lungo termine [67]. Presentano legami di glicole etilenico tra due benzimidazoli che si legano alle molecole d'acqua impedendo la loro interazione con i gruppi di ancoraggio del colorante e riducono la concentrazione degli ioni triioduro all'interfaccia con il semiconduttore, evitando fenomeni di ricombinazione.

Il problema relativo alla bassa solubilità degli additivi in acqua è affrontato con l'introduzione di tensioattivi.

3.5 Tensioattivi

La solubilità in un solvente solo acquoso dei diversi componenti dell'elettrolita (coppia redox, additivi) non è sufficiente per garantire il corretto funzionamento della cella fotoelettrochimica. Inoltre, la bassa efficienza delle celle completamente a base acquosa è dovuta alla non buona bagnabilità dell'elettrolita sull'interfaccia del TiO₂.

Sono stati introdotti i tensioattivi per promuovere la solubilità della soluzione elettrolitica; sono particolari additivi in grado di ridurre la tensione superficiale tra due liquidi o tra un liquido e un solido e aumentare la bagnabilità riducendo la separazione tra i materiali di fasi differenti. Inizialmente i tensioattivi sono stati introdotti per promuovere la solubilità dell'acqua nel solvente organico. Kim e collaboratori hanno proposto l'introduzione del tensioattivo non ionico Triton X-100 [68]. La tensione di circuito aperto aumenta per lo spostamento del potenziale elettrochimico verso valori positivi, per la riduzione delle reazioni di ricombinazione e per lo spostamento della banda di conduzione del TiO₂. Il fill factor aumenta per il migliore trasferimento di carica tra contro elettrodo ed elettrolita. La diminuzione della corrente di cortocircuito è dovuta al minore trasferimento di carica tra colorante e semiconduttore, risultante dall'aumento della tensione. Infine, l'aumento della stabilità è attribuito alla minore volatilità della soluzione elettrolitica in presenza di acqua.

Yan e collaboratori hanno introdotto i tensioattivi solfosuccinato di sodio (AOT) e bromuro di cetil-trimetilammonio (CTAB) in un elettrolita con acqua come unico solvente [69]. I risultati mostrano che la maggiore bagnabilità del fotoelettrodo causa l'aumento della resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra il semiconduttore e l'elettrolita e la conseguente diminuzione delle reazioni di ricombinazione.

La stabilità a lungo termine è migliorata dalla presenza dei tensioattivi sulla superficie del fotoanodo che, impedendo l'accesso agli ioni I₃⁻ e facilitando gli ioni I⁻, riducono le reazioni di ricombinazione e la velocità di degradazione del colorante [70].

3.6 Attivazione del fotoelettrodo

La qualità dell'interfaccia tra fotoelettrodo ed elettrolita influenza in modo importante la densità di corrente delle DSSC. È possibile modificare la superficie del fotoanodo per rendere il semiconduttore più permeabile all'acqua o per limitare le reazioni di ricombinazione.

Il trasferimento di carica tra colorante e semiconduttore può essere migliorato aumentando la bagnabilità del fotoelettrodo come proposto da Miyasaka e collaboratori, che hanno trattato lo strato mesoporoso con ozono prima dell'adsorbimento del colorante [71]. Lai e collaboratori hanno, invece, introdotto una barriera di Schottky aggiungendo uno strato di nanoparticelle di oro sul semiconduttore. L'elettrolita utilizzato è composto dalla soluzione di etanolo, acqua e mediatore $\text{Fe}^{2+/3+}$, perché l'oro è corrosivo facilmente dallo ioduro [72].

Il fotoanodo può essere trattato con tetracloruro di titanio (TiCl_4), che è depositato tra il substrato e il semiconduttore per evitare fenomeni di ricombinazione con gli ioni dell'elettrolita o sopra al semiconduttore per migliorare il trasferimento elettronico tra colorante e fotoelettrodo [73].

Per ridurre le reazioni di ricombinazione, Spiccia e collaboratori hanno utilizzato l'ottadeciltriclorosilano (ODTS) che, formando uno strato isolante, impedisce alla coppia redox di interagire con la superficie del fotoelettrodo [74].

In alternativa ai trattamenti del fotoanodo è possibile migliorare la bagnabilità del semiconduttore introducendo dei tensioattivi tra i quali l'acido chenodesossicolico (CDCA) ha riportato i migliori valori di corrente [75], o degli additivi come lo ioduro di guanidinio [76].

3.7 Colorante

Per la produzione di celle fotoelettrochimiche a base acquosa, non essendo stati studiati specifici sensibilizzanti, si utilizzano i coloranti idrofobi proposti per le DSSC tradizionali.

Grätzel e collaboratori studiarono un complesso a base di rutenio con lunghe catene apolari che è risultato più stabile perché, essendo insolubile in acqua, impedisce sia la separazione dello strato di colorante dalla superficie di TiO_2 sia l'interazione tra lo ione triioduro e il semiconduttore al fotoelettrodo [77].

Barolo e collaboratori hanno confrontato diversi coloranti per l'analisi della stabilità all'interfaccia tra fotoelettrodo ed elettrolita: cinque coloranti commerciali organici idrofobi (D35, D131, D205, D149, MK2), due coloranti debolmente idrofobi (VG10-C8, VG11-C2) e due coloranti organometallici con differente idrofilia [78]. Il colorante D131 risulta essere il più efficiente in quanto permette una migliore bagnabilità del fotoanodo in confronto a quanto rilevato per gli altri coloranti idrofobi e la rigenerazione è migliore.

Sono stati anche introdotti nuovi sensibilizzanti organici come JK-259, JK-262, JK-310, D5L6, D21L6 ma, essendo materiali idrofili, si distaccano facilmente dal fotoelettrodo [79,44].

È possibile modificare sensibilizzanti organici sostituendo i gruppi di ancoraggio carbossilici con derivati dell'idrossammato, che crea un legame più resistente all'interfaccia del

fotoelettrodo [80]. L'efficienza rimane stabile anche con l'elettrolita acquoso mentre il fill factor e la tensione aumentano nel tempo.

In alternativa, Hon e collaboratori hanno proposto coloranti derivati da estratti naturali nell'elettrolita a base di $Ce^{4+/3+}$. I risultati riportano buone proprietà fotoelettriche e di assorbimento della luce mostrando come i pigmenti naturali possano essere una valida alternativa ai coloranti sintetici [81].

3.8 Controelettrodo

Oltre al platino che si è dimostrato un ottimo catalizzatore, ma costoso e non ben compatibile con le coppie redox a base di cobalto e zolfo, sono stati proposti composti di metalli, polimeri organici e materiali a base di carbonio.

Nelle DSSC acquose è possibile utilizzare come catalizzatore l'argento invece del platino grazie all'introduzione di un tensioattivo (Triton X-100) e dell'acqua, che creano sulla superficie del contro elettrodo uno strato protettivo, impedendo l'interazione degli ioni I_3^- [82]. In tale modo l'argento resiste alla corrosione promossa dallo iodio e migliora la tensione di circuito aperto, il fill factor e la stabilità della cella, mentre la densità di corrente di cortocircuito diminuisce.

Tra i materiali polimerici è molto utilizzato il poli(3,4-etilenediossiofene) drogato con polistirene sulfonato (PEDOT:PSS), che migliora l'attività catalitica grazie all'elevata area superficiale della struttura porosa e riduce il desorbimento del colorante intrappolando nella propria matrice gli ioni del mediatore redox [83]. È stabile a lungo termine, i parametri fotovoltaici solo fluttuanti e tendono ad aumentare nel tempo.

Nishide e collaboratori hanno utilizzato come mediatore redox la molecola radicale dell'ossido nitrico TEMPOL, che è un derivato idrofilo della molecola TEMPO. Questo mediatore è stato inserito in un catodo a due strati costituiti da Nafion e platino [84]. I risultati mostrano un innalzamento della densità di corrente e del fill factor dovuto alla maggiore efficienza della reazione di rigenerazione del colorante e alla riduzione della concentrazione dei cationi redox all'interfaccia con il fotoelettrodo.

3.9 Sigillatura della cella

Per assicurare la stabilità della cella a lungo termine sono stati studiati diversi sigillanti:

- fogli polimerici termoplastici come Surlyn o Bynel, che possono essere applicati a basse temperature (120 °C). Avendo il Surlyn una bassa temperatura di rammollimento, le celle non possono sopportare una temperatura superiore a 60 °C, che non è sufficiente per applicazioni all'esterno [85]. Non sono perfettamente impermeabili all'acqua, quindi non sono ottimali per la chiusura di celle con solventi organici volatili, ma utilizzabili nelle celle a base acquosa.

- Colle polimerizzabili con UV che assicurano un'ottima adesione su ogni tipo di supporto [86, 87].
- Saldatura a vetro o glass frit (GF): la pasta di vetro viene fusa lungo l'intero perimetro del substrato da un laser e, essendo dello stesso materiale del substrato, è un buon sigillante per le DSSC con supporto in vetro [88]. È impermeabile e stabile sotto irraggiamento UV e a elevate temperature, ma è possibile che alcuni elementi del GF come piombo, bismuto o zinco siano dispersi nell'elettrolita [89].

4 Fabbricazione dei prototipi e strumenti di misura

4.1 Preparazione del fotoelettrodo

Il fotoanodo è preparato depositando il semiconduttore sul substrato mediante serigrafia (*screen printing*), tecnica con la quale è possibile produrre più elettrodi contemporaneamente.

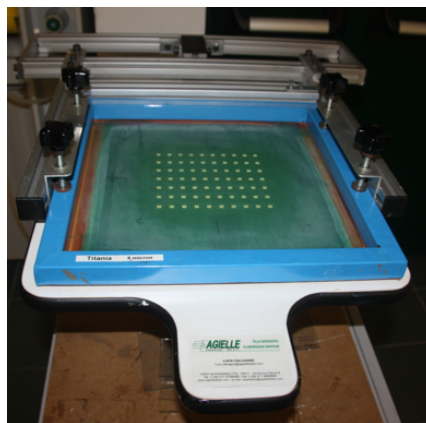


Figura 4.1 Telaio per la deposizione del TiO_2 .

Il substrato su cui viene depositato il semiconduttore è vetro rivestito da uno strato conduttivo di ossido di stagno dopato con il fluoro (FTO) con resistenza superficiale di $7 \Omega/\text{sq}$.

Il vetro è lavato accuratamente con sapone e risciacquato con acqua, acetone ed etanolo ed è posizionato sotto il telaio della macchina serigrafica con la faccia conduttiva rivolta verso l'alto.

La pasta di nanoparticelle di TiO_2 in terpeneolo è depositata sul telaio, formato da quadrati porosi di area 0.25 cm^2 ed è spalmata in modo uniforme con la racla. La pasta penetra attraverso i fori e forma sul substrato uno strato sottile omogeneo con spessore di circa $6 \mu\text{m}$; ogni quadrato costituisce l'area attiva di un elettrodo.

La pasta depositata viene lasciata evaporare a temperatura ambiente per 15 min, in un luogo protetto dalla polvere. Grazie alla sua viscosità copre anche gli spazi vuoti lasciati dalla rete del telaio.

Infine, è necessario un trattamento termico per la sinterizzazione del TiO_2 . I substrati sono posti nella muffola e viene impostata la seguente rampa di riscaldamento:

- la temperatura di $125 \text{ }^\circ\text{C}$ è mantenuta costante per 15 min;
- la temperatura aumenta da $125 \text{ }^\circ\text{C}$ a $325 \text{ }^\circ\text{C}$ in 15 min e la temperatura finale è mantenuta costante per 15 min;
- la temperatura aumenta fino a $375 \text{ }^\circ\text{C}$ in 15 min ed è mantenuta costante per 15 min;
- la temperatura aumenta fino a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ed è mantenuta costante per 15 min.

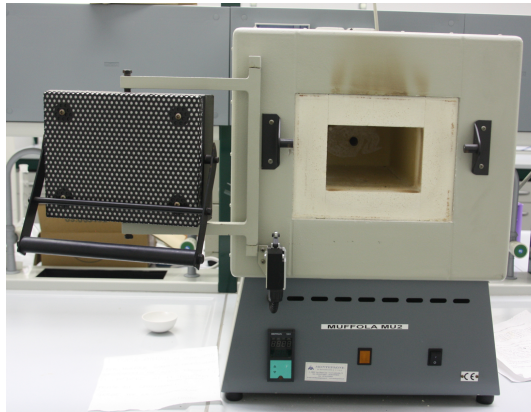


Figura 4.2 Muffola per il trattamento degli elettrodi.

Gli elettrodi sono separati tagliando il vetro in rettangoli di dimensioni $1.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ e sono immersi in una soluzione acquosa con concentrazione 40 mM di tetracloruro di titanio (TiCl_4) e riscaldati alla temperatura di $70 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 minuti. L'idrolisi del TiCl_4 crea uno strato superficiale di nanoparticelle di TiO_2 che aumenta l'area superficiale attiva, migliorando il trasferimento elettronico.

Quando gli elettrodi sono estratti dalla soluzione devono essere immersi immediatamente in acqua deionizzata per evitare la solidificazione di nanoparticelle di TiO_2 con granulometria maggiore, poi sono lavati con etanolo.

Gli elettrodi devono essere riattivati tramite ricottura in muffola a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 minuti.

Infine, i fotoelettrodi sono lasciati raffreddare e quando raggiungono la temperatura di $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sono immersi nel colorante.

4.2 Controelettrodo

Come per la produzione dei fotoanodi, il substrato di vetro rivestito con FTO è tagliato in rettangoli di dimensioni $1.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ ed è lavato con acqua saponata, acetone ed etanolo.

Sono stati depositati due materiali catalizzatori: il platino e il PEDOT:PSS.

4.2.1 Deposizione del platino

Sulla faccia conduttiva del substrato sono depositati $20 \text{ }\mu\text{l}$ della soluzione di isopropanolo con 5 mM di acido esacloroplatinico (H_2PtCl_6). Per evitare la rapida evaporazione della soluzione, prima di essere riscaldati a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sulla piastra per 20 min, sono lasciati a temperatura ambiente per circa 15 min.

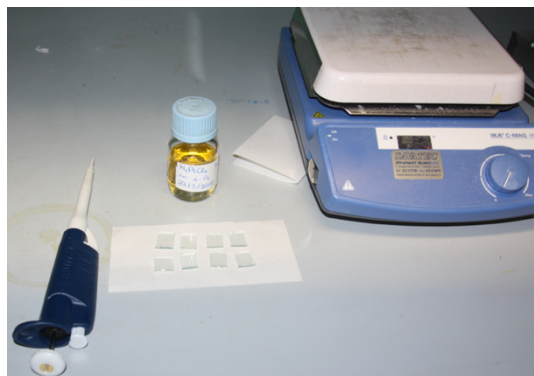


Figura 4.3 Deposizione del platino per la preparazione del controelettrodo.

La stessa operazione è ripetuta, depositando un secondo strato di platino.

4.2.2 Deposizione del PEDOT:PSS

Come alternativa al platino sono stati preparati degli elettrodi depositando il PEDOT:PSS sulla faccia conduttiva del substrato. Come mostrato in Figura 4.4, il PEDOT ha una struttura a due anelli che, per mezzo di doppi legami, forma il ponte coniugato π responsabile della conducibilità elettrica [90]. Anche il PSS presenta doppi legami ma non forma catene polimeriche coniugate π e quindi non contribuisce in modo significativo alla conducibilità.

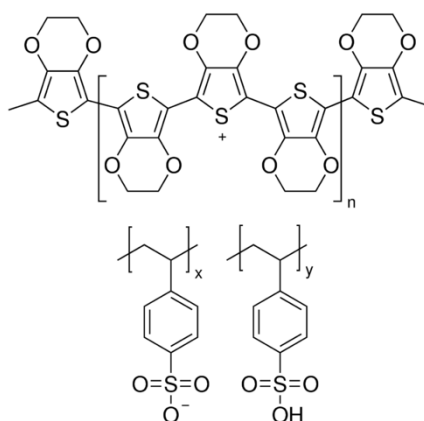


Figura 4.4 Struttura chimica del PEDOT e del PSS [91].

La dispersione di PEDOT:PSS in acqua è depositata mediante rivestimento per rotazione (*spin coating*) che distribuisce in modo uniforme il materiale sul substrato: il vetro è posizionato sul disco rotante dello strumento e, dopo aver agitato la soluzione per renderla più omogenea, sono depositate alcune gocce di PEDOT:PSS sul substrato in modo da coprire l'intera superficie. È creato il vuoto per mantenere il substrato aderente allo strumento durante la rotazione ed è regolata la velocità.

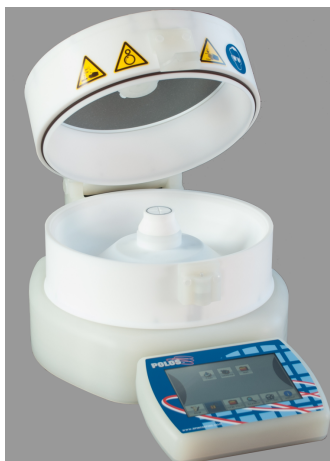


Figura 4.5 Spin coater per la deposizione del PEDOT:PSS [92]

Sono stati depositati quattro diversi spessori impostando l'accelerazione a 200 rpm/s e le seguenti velocità di rotazione:

- PEDOT 1000: 1000 rpm per 45 s;
- PEDOT 2000: 1000 rpm per 15 s e 2000 rpm per 30 s;
- PEDOT 2750: 1000 rpm per 15 s e 2750 rpm per 30 s;
- PEDOT 3500: 1000 rpm per 15 s e 3500 rpm per 30 s.

Infine, i contro elettrodi sono cotti a 70 °C per 30 min.

In Figura 4.6 sono rappresentati i substrati con i quattro spessori di PEDOT:PSS confrontati con un vetro trasparente.

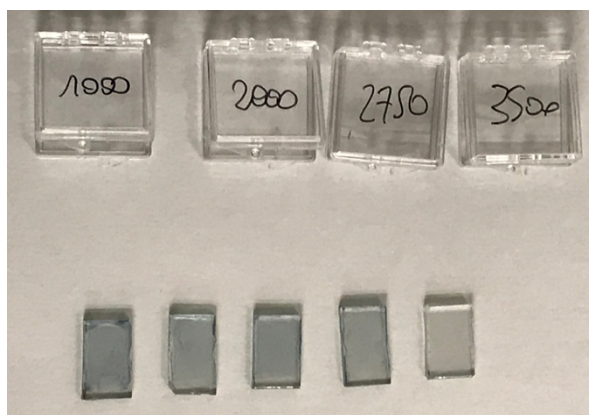


Figura 4.6 Controelettrodi su cui è stato depositato il PEDOT:PSS con diverse velocità.

Questa tecnica di deposizione non è utilizzabile in ambito industriale perché comporta un elevato scarto di materiale che viene eliminato durante la rotazione.

4.3 Colorante

Il sensibilizzatore utilizzato per la fabbricazione delle DSSC è il D131. È un colorante organico, indolinico e idrofobo di colore giallo.



Figura 4.7 Soluzione di colorante D131 e sua struttura chimica [91].

È preparata una soluzione di acetonitrile (ACN) e terbutanolo (t-BuOH) in rapporto 1:1 con 0.5 mM di D131 e 9 mM dell'acido chenodesossicolico (CDCA), co-adsorbente che migliora la bagnabilità del semiconduttore.

I fotoelettrodi estratti dalla muffola quando raggiungono la temperatura di 100 °C sono immersi nella soluzione di colorante e lasciati al buio per almeno 5 h.

4.4 Elettrolita

L'elettrolita utilizzato è costituito dalla coppia redox I^-/I_3^- in una soluzione acquosa ed è reso quasi solido con l'aggiunta della gomma di xantano per la gelificazione.



Figura 4.8 Elettrolita liquido e gelificato.

Per migliorare la solubilità del mediatore è aggiunto il tensioattivo CDCA, in quantità sufficiente per saturare l'acqua e la soluzione è lasciata in agitazione alla temperatura di 45 °C per un giorno. L'acqua è satura con concentrazione di 90 mg/l di CDCA.

La soluzione dell'elettrolita è preparata aggiungendo 3 M di ioduro di sodio (NaI) e 20 mM di iodio (I₂) alla soluzione acquosa satura di CDCA, precedentemente filtrata.

È aggiunto il 3% in peso di xantano, polimero naturale, solubile in acqua e in grado di formare un reticolo che aumenta la densità dell'elettrolita. La soluzione è lasciata in agitazione per due ore a 40 °C.

4.5 Chiusura della cella

La chiusura della cella avviene per mezzo della pressatura a caldo.



Figura 4.9 Pressa a caldo per sigillatura delle DSSC.

Il fotoanodo è estratto dal colorante, è lavato con acetone ed etanolo e soffiato con aria compressa per eliminare ogni traccia di solvente. In corrispondenza dello strato di TiO₂ sono depositati 2 mg di elettrolita quasi solido.

Il contro elettrodo, su cui è stato precedentemente posizionato il Surlyn, è accoppiato al fotoelettrodo, è posizionato sotto la pressa riscaldata alla temperatura di 110 °C ed è premuto per 15 s. Il Surlyn è un polimero termoplastico che mantiene sigillata la cella.

4.6 Strumenti di misura

4.6.1 Misure fotovoltaiche

La curva corrente-tensione (I-V) rappresenta la relazione tra la corrente in uscita e la tensione di una cella solare illuminata ed è utilizzata per determinare i principali parametri fotovoltaici: la corrente di cortocircuito (I_{sc}) o la densità di corrente (J_{sc}), la differenza di potenziale a circuito

aperto (V_{oc}), il fill factor (FF) e l'efficienza (η). È possibile rappresentare la stessa misura anche con una curva potenza-tensione (P-V) con la quale è più facile individuare il valore della tensione per cui la potenza generata è massima.

L'unità di misura sorgente (SMU), strumento in grado di generare e misurare contemporaneamente tensione e corrente, fa variare la tensione e misura la corrente generata dalla DSSC a cui è collegata per mezzo di due morsetti. I dati sono visualizzati e raccolti dal software LabView.



Figura 4.10 Strumenti necessari per la misura dei parametri fotovoltaici e particolare del SMU.

L'irradianza di 1 sun, che corrisponde a 1000 W/m^2 con massa d'aria 1.5G, è fornita da un simulatore solare dotato di una lampada allo xeno che garantisce un'illuminazione stabile nel tempo. Il sistema ottico e il riflettore posteriore raccolgono le radiazioni dalla lampada e producono un fascio collimato sull'area attiva della cella solare. È possibile montare sulla piastra frontale dei filtri per simulare la massa d'aria e ottenere uno spettro d'irradianza simile a quello solare.



Figura 4.11 Simulatore solare.

Prima dell'utilizzo lo strumento deve essere calibrato utilizzando una cella di riferimento in silicio che viene connessa a un multimetro e posta sotto la luce; il valore di tensione misurato deve essere pari a 116.7 mV.

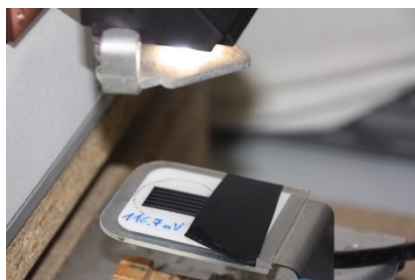


Figura 4.12 Cella in silicio per la calibrazione dello strumento (a sinistra), collegamento della DSSC al SMU tramite morsetti (a destra).

I parametri da impostare sono l'area della cella di 0.25 cm^2 e la potenza irradiata dalla lampada. Inoltre, poiché i dati fotovoltaici dipendono dalla direzione di scansione della tensione e dal tempo di ritardo di campionamento è stata impostata la scansione per intervalli di 20 mV dalla condizione di circuito aperto a quella di cortocircuito (*reverse scan*) con tempo di ritardo di 200 ms.

Le misure sono state effettuate anche simulando un'irradianza ridotta, ponendo tra la cella e il simulatore solare due filtri con densità ottica 0.67 e 0.30.

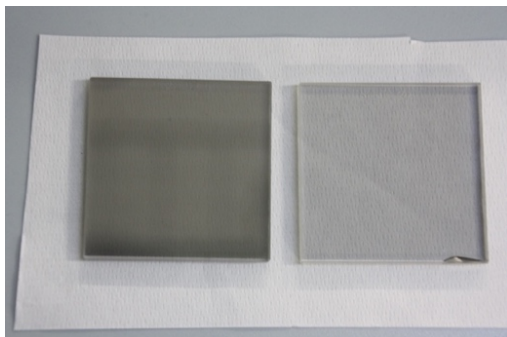


Figura 4.13 Filtri ottici per schermare parte della radiazione emessa dalla lampada e cabina di test per simulare la luce in un ambiente interno.

Con lo stesso strumento di misura è possibile simulare la luce di un ambiente interno, sostituendo il simulatore solare con una lampada LED le cui caratteristiche principali sono riportate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Caratteristiche della lampada LED utilizzata.

Potenza	W	6.3
Corrente	mA	40
Efficienza luminosa	lm/W	63
Illuminamento	lux	80

4.6.2 Misure UV-visibile

È possibile conoscere il coefficiente di trasmissione luminosa di celle DSSC mediante misurazioni con lo spettrofotometro UV-visibile UV Cary 300 Bio.

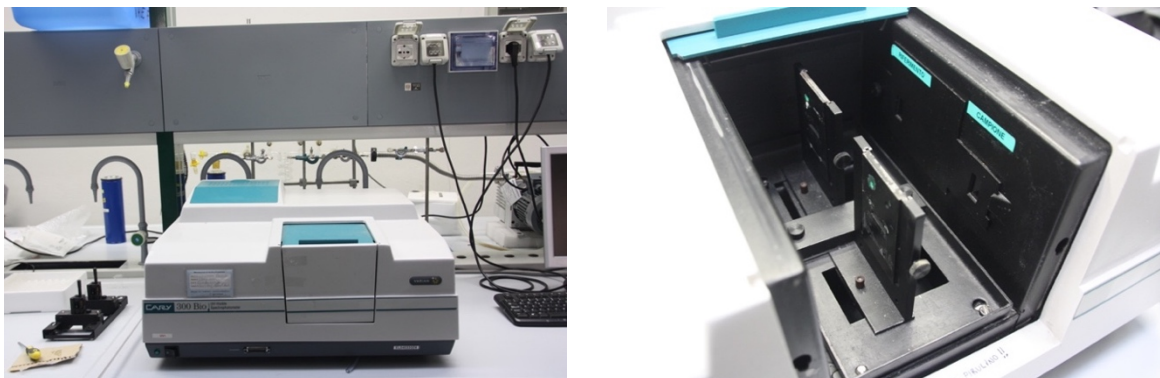


Figura 4.14 Spettrofotometro e particolare del portacampioni.

La luce emessa dalla lampada alogena al tungsteno è concentrata su un reticolo che per diffrazione la separa in lunghezze d'onda discrete. La luce viene indirizzata su due fotodiodi: davanti a uno è inserito il campione da misurare, mentre quello di riferimento è lasciato libero. La quantità di luce che ha attraversato il campione senza essere assorbita è misurata dal sensore ed è confrontata con quella rilevata dal fotodiodo di riferimento. I valori di lunghezza d'onda per cui è misurata la trasmittanza sono compresi tra 300 e 800 nm e sono rappresentati dal software Cary WinUV.

Prima di effettuare la misura è necessario calibrare lo strumento facendo una misura priva di campione (*baseline* 100%) e una oscurando completamente il fotodiodo del campione e lasciando invece sempre illuminato quello di riferimento (*baseline* 0%).

4.6.3 Misure elettrochimiche

Per le misure elettrochimiche è stato utilizzato il potenziostato BioLogic VMP3 al quale sono state collegate le celle mediante due morsetti. È controllato dal software EcLab e permette di effettuare tutte le misure elettrochimiche convenzionali per una cella solare DSSC. Le misure effettuate in questa tesi sono state: voltammetria a scansione lineare, voltammetria ciclica e spettroscopia di impedenza elettrochimica.

5 Risultati sperimentali

5.1 Introduzione

Per valutare le caratteristiche delle celle solari sono state effettuate misure fotovoltaiche ed elettrochimiche. Le prime forniscono informazioni sulla prestazione della cella, permettendo di determinare i principali parametri fotovoltaici, le seconde forniscono informazione sul livello energetico dei componenti, della reversibilità delle reazioni e sulla cinetica delle reazioni.

5.2 Misure fotovoltaiche

5.2.1 Simulazione dell'illuminazione esterna

I parametri fotovoltaici delle DSSC sono stati valutati attraverso l'analisi delle curve corrente-tensione e potenza-tensione misurate quando la cella è illuminata dal simulatore solare con l'irradianza di 1000 W/m^2 e lo spettro AM 1.5G.

In Figura 5.1 sono riportate le caratteristiche I-V e P-V delle misure che hanno riportato la massima efficienza per ogni tipologia di cella.

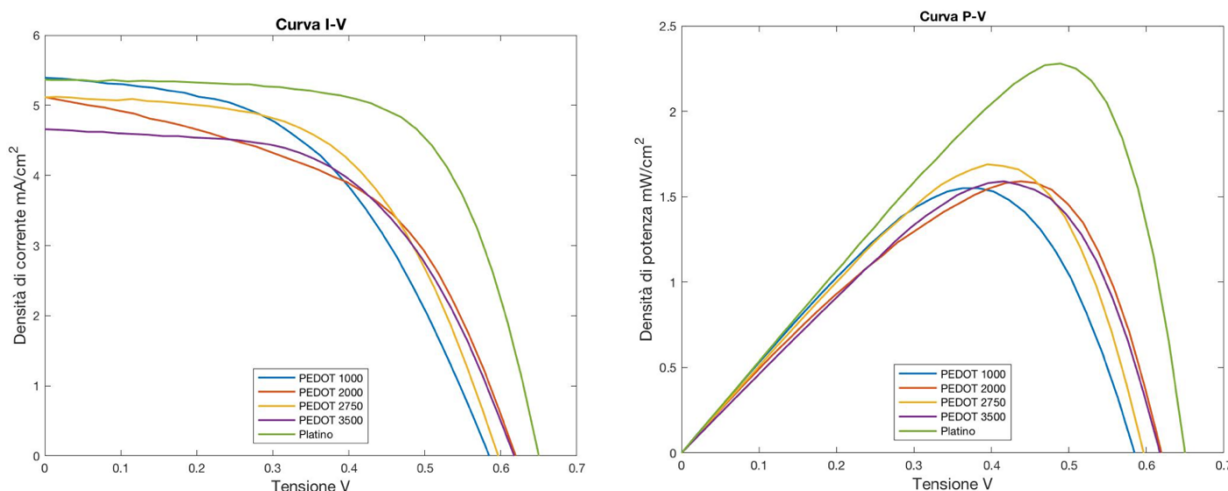


Figura 5.1 Caratteristica I-V e P-V delle DSSC con massima efficienza.

Il fill factor e l'efficienza risultano inferiori per le celle con controlettrodo di PEDOT:PSS a causa delle resistenze interne individuate nel grafico dalla pendenza della curva:

- la resistenza in serie è individuata dalla pendenza del tratto verticale;
- la resistenza in parallelo è individuata dalla pendenza del tratto orizzontale.

Tabella 5.1 Valori dei parametri fotovoltaici delle DSSC con massima efficienza.

	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
	mV	mA/cm^2	%	%
PEDOT 1000	583	5.40	49.30	1.55
PEDOT 2000	618	5.14	49.91	1.59
PEDOT 2750	595	5.12	55.60	1.69
PEDOT 3500	616	4.63	55.59	1.59
Platino	656	5.33	65.71	2.30

Se la misura della caratteristica I-V è ripetuta più volte, nel caso di controlettrodo in platino non si notano differenze rilevanti, a parte una lieve diminuzione della tensione dovuta al riscaldamento del dispositivo. Nel caso del PEDOT:PSS invece la curva presenta notevoli differenze: durante le prime misure si ottengono valori di fill factor molto bassi a causa delle elevate resistenze interne che migliorano con l'uso del dispositivo. Quando la cella non è illuminata il mediatore redox potrebbe essere intrappolato nella matrice porosa del PEDOT:PSS causando l'iniziale innalzamento del valore delle resistenze, non permettendo il corretto trasporto della corrente. Con il funzionamento sono ripristinate le condizioni presenti al momento della fabbricazione della cella. In Figura 5.2 sono riportate le curve I-V di misure consecutive effettuate sulla stessa cella e l'andamento dell'efficienza in funzione del numero di misure.

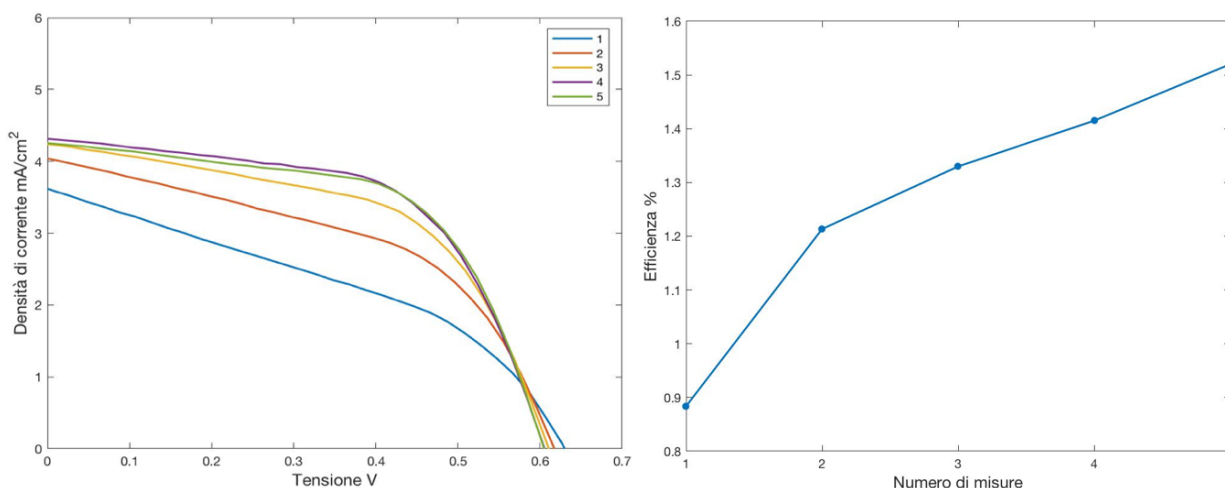


Figura 5.2 Andamento della curva I-V e dell'efficienza in funzione del numero di misure.

Per confrontare le prestazioni delle DSSC con spessori diversi di PEDOT:PSS è stata calcolata la media dell'efficienza misurata sui diversi campioni realizzati perché i risultati variano tra i campioni e in funzione del numero di misure in modo più evidente rispetto a quanto risulta dai dispositivi che utilizzano il platino.

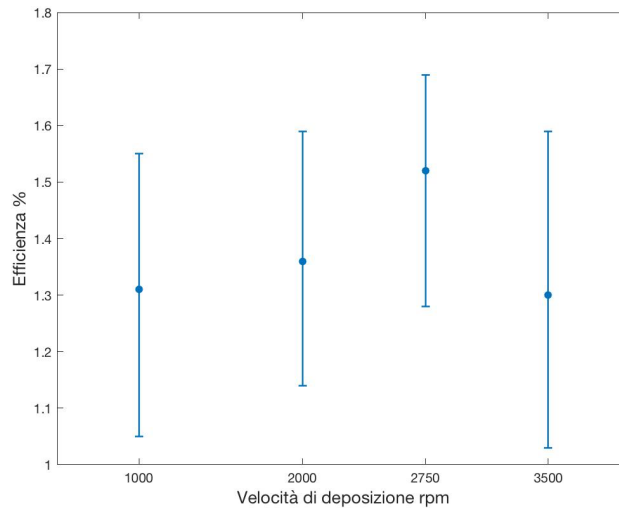


Figura 5.3 Valore dell'efficienza media in funzione della velocità di deposizione del PEDOT:PSS.

I migliori valori di efficienza sia medi sia massimi sono stati ottenuti per le celle con PEDOT:PSS depositato alla velocità di rotazione di 2750 rpm; per velocità inferiori la maggiore quantità di materiale potrebbe aumentare la resistenza del substrato e di diffusione, per velocità superiori lo spessore ridotto potrebbe non essere sufficiente per l'azione catalitica. La caratteristica I-V è stata misurata anche posizionando tra la lampada e la cella i filtri con densità ottica 0.67 e 0.30, che corrispondono all'irradianza di 670 W/m² e 300 W/m², rispettivamente.

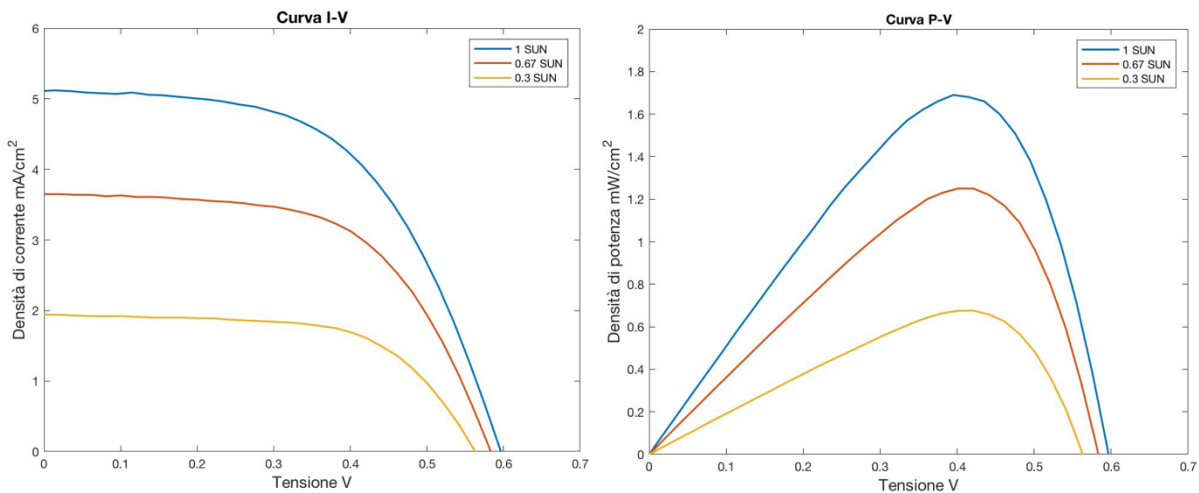


Figura 5.4 Caratteristica I-V e P-V al variare dell'irradianza della cella PEDOT 2750.

Le curve si abbassano perché la corrente dipende principalmente dall'irradianza e, in modo minore, dalla temperatura secondo l'equazione:

$$I_{sc}(G, T_c) = I_{sc}(STC) \frac{G}{G(STC)} (1 + \alpha_{I_{sc}} \Delta T_c)$$

dove $I_{sc}(STC)$ e $G(STC)$ rappresentano la corrente e l'irradianza nelle condizioni standard, corrispondenti a 25 °C e 1000 W/m². G è l'irradianza con cui è illuminata la DSSC, $\alpha_{I_{sc}}$ è il

coefficiente termico della corrente e ΔT_c è la differenza di temperatura tra le condizioni reali e quelle standard.

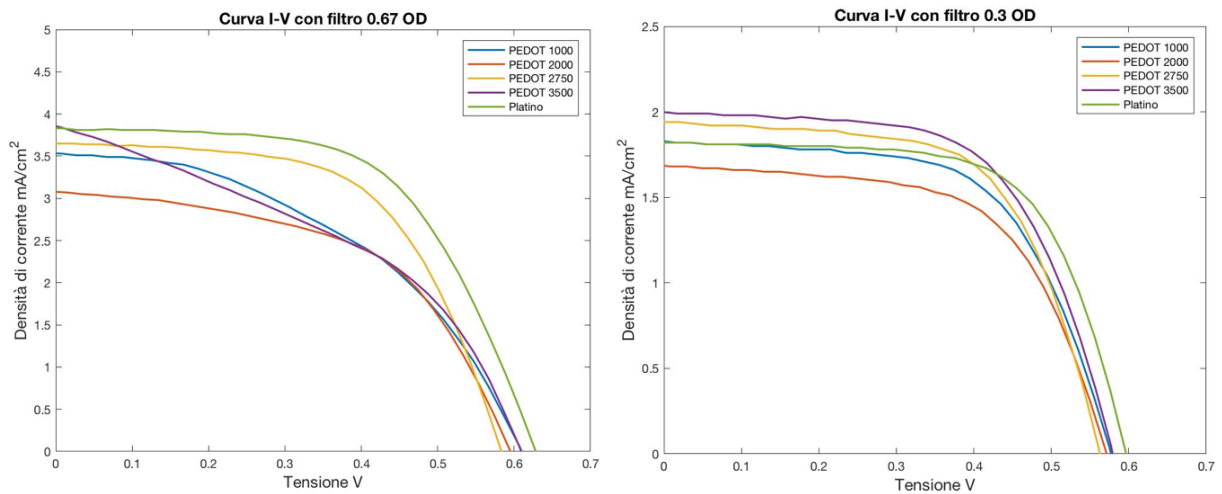


Figura 5.5 Caratteristica I-V per DSSC sottoposto all'irradianza di 670 W/m² e 300 W/m².

Quando l'illuminazione è di 300 W/m² la differenza di pendenza tra le caratteristiche I-V è meno evidente.

Nei grafici sono riportati gli andamenti dei parametri fotovoltaici al variare dell'irradianza.

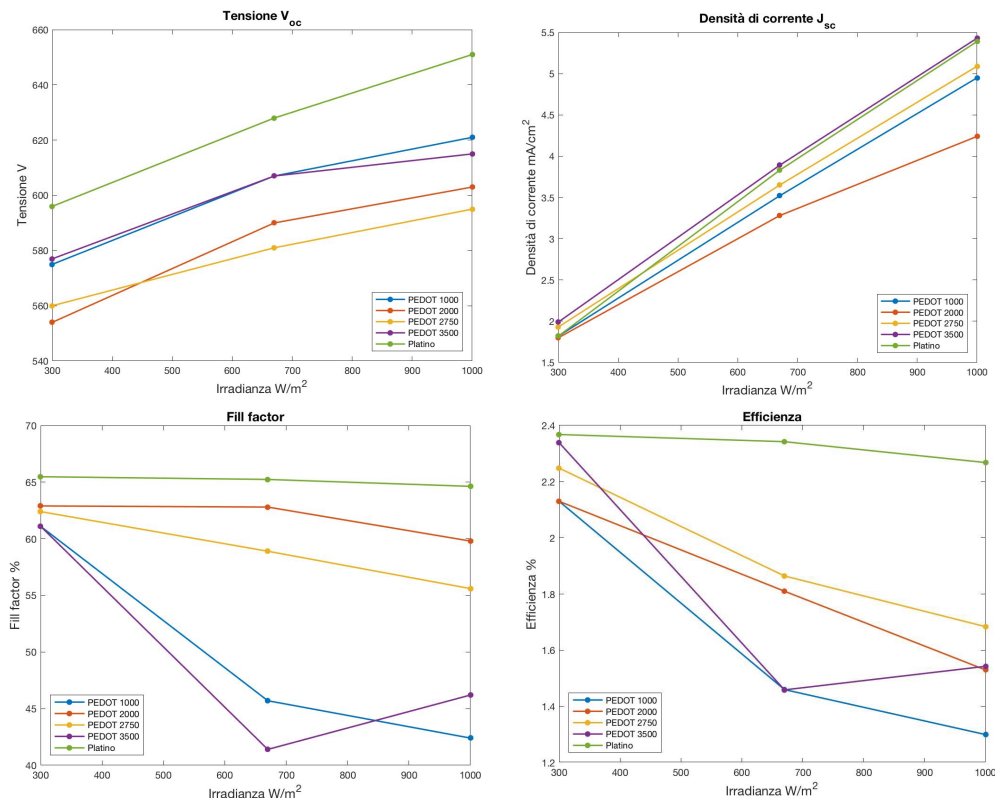


Figura 5.6 Parametri fotovoltaici al variare dell'irradianza: V_{oc} , J_{sc} , FF, η .

La tensione e la corrente diminuiscono per valori minori di irradianza, mentre l'efficienza aumenta grazie al maggiore valore di fill factor, dovuto alle minori resistenze interne. L'incremento dell'efficienza risulta più marcato nelle celle con catalizzatore PEDOT:PSS perché, nel caso di elevata potenza incidente, la reazione di rigenerazione dell'elettrolita non è sufficientemente veloce.

Tabella 5.2 Parametri fotovoltaici per ogni tipologia di cella esposti all'illuminazione di 1000 W/m² (1 sun), 670 W/m² e 300 W/m².

	Sun	V _{oc}	J _{sc}	FF	η
	-	mV	mA/cm ²	%	%
PEDOT 1000	1	621	4.95	42.4	1.30
	0.67	607	3.52	45.7	1.46
	0.3	575	1.82	61.1	2.13
PEDOT 2000	1	603	4.24	59.8	1.53
	0.67	590	3.28	62.8	1.81
	0.3	564	1.80	62.9	2.13
PEDOT 2750	1	595	5.09	55.6	1.68
	0.67	581	3.65	58.9	1.86
	0.3	560	1.93	62.4	2.25
PEDOT 3500	1	615	5.43	46.2	1.54
	0.67	607	3.89	41.4	1.46
	0.3	577	1.99	61.1	2.34
Platino	1	651	5.39	64.63	2.27
	0.67	628	3.83	65.24	2.34
	0.3	596	1.82	65.48	2.37

5.2.2 Simulazione dell'illuminazione interna

Le condizioni di illuminazione in un ambiente interno sono molto differenti dall'irradianza solare esterna perché l'intensità della luce è inferiore e lo spettro della radiazione è diverso. Perciò, le stesse celle sono state misurate anche simulando la luce in un ambiente interno, utilizzando una sorgente luminosa che emette 80 lux. È stato misurato che 100 000 ÷ 110 000 lux corrispondono a 1000 W/m² [93].

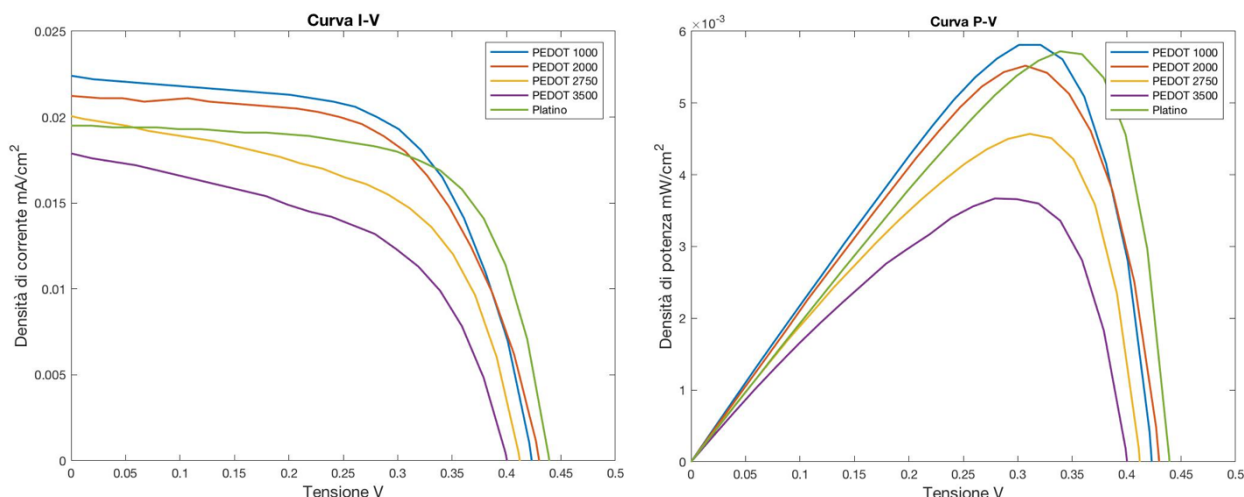


Figura 5.7 Curve I-V e P-V delle DSSC esposte all'illuminamento di 80 lux.

La potenza generata è naturalmente molto inferiore in confronto ai risultati ottenuti per la simulazione dell'illuminazione esterna, ma migliora il fill factor e quindi l'efficienza di conversione.

Tabella 5.3 Parametri fotovoltaici per ogni tipologia di cella esposta all'illuminazione di 80 lux.

	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
	mV	mA/cm ²	%	%
PEDOT 1000	421	0.022	61.58	7.84
PEDOT 2000	427	0.021	60.80	7.50
PEDOT 2750	411	0.020	55.80	6.31
PEDOT 3500	420	0.018	59.57	6.19
Platino	439	0.019	67.03	7.69

Confrontando le prestazioni delle celle solari con il PEDOT:PSS al controlettrodo è chiara la dipendenza della corrente e della potenza generata dallo spessore del catalizzatore: questi parametri aumentano per spessori di PEDOT:PSS crescenti e la massima corrente di cortocircuito è ottenuta con la cella solare PEDOT 1000.

È possibile osservare lo stesso andamento per l'efficienza: in Figura 5.8 sono riportati i valori dell'efficienza in funzione della velocità di deposizione del PEDOT:PSS.

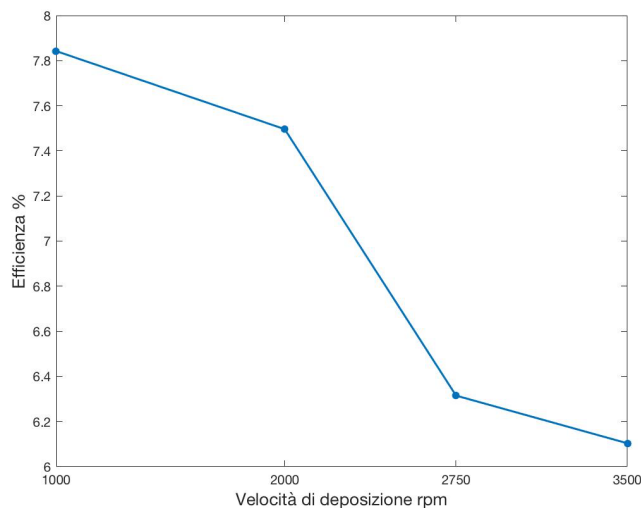


Figura 5.8 Andamento dell'efficienza massima in funzione della velocità di deposizione del PEDOT:PSS.

5.3 Misure d'invecchiamento

I parametri fotovoltaici sono stati monitorati nel tempo per verificare la stabilità delle DSSC. In Figura 5.9 sono riportati i valori dell'efficienza normalizzata rispetto al valore misurato dopo 24 h dalla chiusura della cella.

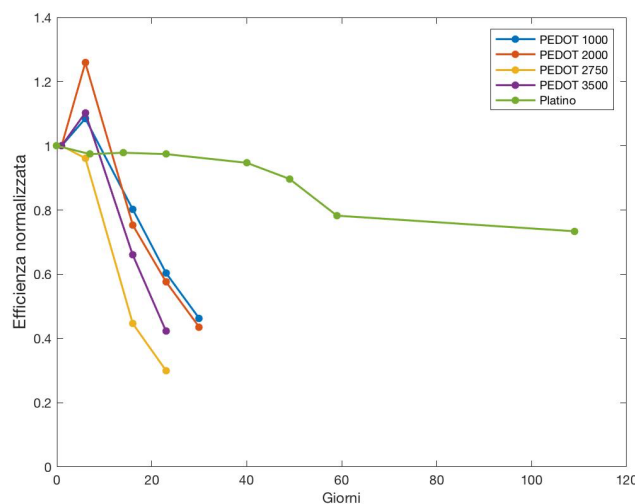


Figura 5.9 Valori dell'efficienza in funzione dal numero di giorni trascorsi dalla fabbricazione della DSSC.

La presenza del PEDOT:PSS rende la cella meno stabile, infatti in un mese l'efficienza si riduce del 60%, mentre il platino riporta elevati valori di efficienza anche dopo 3 mesi. Inizialmente le celle PEDOT:PSS presentano un andamento crescente dell'efficienza, ma poi la velocità di decadimento è maggiore rispetto alla riduzione che presenta il platino.

Si può anche notare che nel caso del PEDOT:PSS la vita della cella dipende fortemente dal funzionamento. Sono stati comparati i valori di efficienza di due celle costruite contemporaneamente ma misurate con diversa frequenza: la cella 1 è stata misurata ogni settimana, la cella 2 dopo 24 h, 23 e 66 giorni.

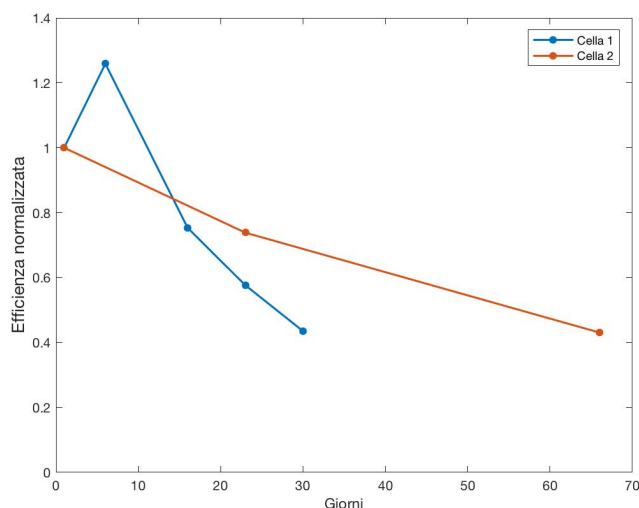


Figura 5.10 Confronto invecchiamento delle celle PEDOT:PSS misurate con diversa frequenza.

La cella 2 non presenta l'incremento di efficienza iniziale, ma la pendenza della curva è inferiore rispetto alla cella che viene misurata più frequentemente. La degradazione della cella in questo caso potrebbe essere dovuta alla sigillatura non ermetica.

5.4 Caratterizzazione elettrochimica

5.4.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (CV) è un importante mezzo per analizzare il funzionamento del controlettrodo. La misura viene effettuata su celle simmetriche, cioè costituite da due elettrodi su cui è depositato lo stesso catalizzatore, per valutare il processo di ossido-riduzione della coppia redox dell'elettrolita e la qualità degli scambi elettronici con il substrato rivestito dal catalizzatore. La voltammetria ciclica consiste nell'applicare una differenza di potenziale con velocità costante e invertire la direzione quando è stata raggiunta la tensione minima o massima ($|V_{oc}|$).

Tabella 5.4 Principali parametri impostati sul software EcLab.

Tensione iniziale	V	0
Tensione massima	V	0.7
Tensione minima	V	-0.7

Velocità di scansione	V/s	0.005
Numero di segmenti	-	4
Intervallo di campionamento	V	0.001
Tempo di attesa	s	2
Sensibilità	A/V	0.001

Quando è applicata una differenza di potenziale avvengono le reazioni tra elettrolita ed elettrodo: per valori di corrente positivi avviene la reazione di ossidazione, mentre quando la corrente è negativa il mediatore redox è ridotto.

Il valore massimo di densità di corrente misurato corrisponde alla densità di corrente limite (J_{lim}) che è proporzionale alla costante di diffusione (D) del mediatore redox:

$$D = \frac{1}{2} \frac{d}{nF c_i} J_{lim}$$

dove d è la distanza tra i due elettrodi, n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione, F è la costante di Faraday, c_i è la concentrazione iniziale di I_3^- [94].

In Figura 5.11 sono riportati i grafici di tutte le tipologie di DSSC e sono confrontati i valori della densità di corrente al variare della tensione di una cella con PEDOT:PSS e una con platino.

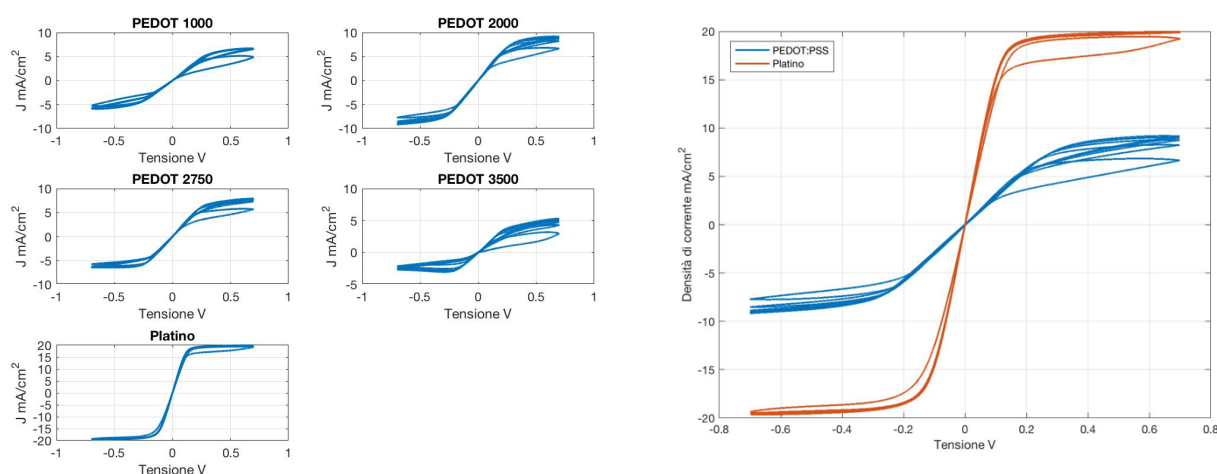


Figura 5.11 Voltammetria ciclica e confronto tra le celle simmetriche platino e PEDOT:PSS.

La minore pendenza della curva è dovuta alla minore velocità di reazione che può essere attribuita alla formazione di catene di PEDOT che riducono la velocità di riduzione dello ione I_3^- .

Nel primo ciclo la densità di corrente è minore di quella limite, mentre per le misure successive le curve si sovrappongono. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla difficoltà di diffusione degli ioni nel PEDOT:PSS e a fenomeni irreversibili che possono causare la più rapida degradazione della DSSC durante il funzionamento; tali irreversibilità sono dovute a processi elettrochimici che possono essere complessi, coinvolgendo isomerizzazione, dissociazione e deposizione [33].

La corrente aumenta per le celle simmetriche con velocità di deposizione intermedia, questo risultato potrebbe essere attribuito a una migliore distribuzione del PEDOT:PSS sulla superficie che aumenta la diffusione degli ioni. La bassa corrente limite della PEDOT 3500 può essere attribuita al ridotto spessore del catalizzatore che causa il rallentamento del trasferimento di carica. Questo andamento è simile a quello riportato in letteratura [95].

Tabella 5.5 Valori della densità di corrente limite e del coefficiente di diffusione.

	Densità di corrente limite	Coefficiente di diffusione
	mA/cm ²	cm ² /s
PEDOT 1000	6.70	2.17E-06
PEDOT 2000	9.20	2.98E-06
PEDOT 2750	7.92	2.56E-06
PEDOT 3500	5.32	1.72E-06
Platino	19.96	6.46E-06

La densità di corrente limite del PEDOT:PSS è molto minore di quella del platino, ma comunque superiore di quella ottenuta da una DSSC illuminata.

Il minore coefficiente di diffusione della coppia redox può essere dovuto alla maggiore porosità del PEDOT:PSS.

5.4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica utile per lo studio della cinetica del trasporto di carica, della ricombinazione tra elettroni e lacune e per valutare l'attività elettrocatalitica del contro elettrodo.

La misura consiste nell'applicazione di una piccola perturbazione sinusoidale alla tensione a una certa frequenza di pulsazione. La risposta è la corrente generata sinusoidale, con fase e ampiezza diverse dal segnale applicato e viene misurata in funzione della modulazione della frequenza. L'impedenza è una funzione di trasferimento tra la perturbazione applicata e la risposta misurata. La misura viene modellizzata con un circuito elettrico equivalente costituito da un insieme di resistenze e capacitori in serie e in parallelo che rappresentano i diversi fenomeni resistivi e capacitivi delle interfacce e delle reazioni. I parametri elettrochimici individuabili in una cella simmetrica sono:

- la resistenza in serie (R_s), dovuta alla resistenza del substrato conduttivo e ai cavi elettrici;
- la resistenza al trasferimento di carica al contro elettrodo (R_{CT}), che determina la velocità di riduzione degli ioni I_3^- ;
- la resistenza alla diffusione degli ioni nell'elettrolita (Z_w).

Tabella 5.6 Principali parametri di misura EIS impostati sul software EcLab.

Tensione iniziale	V	V _{oc}
Tensione di perturbazione	mV	10
Frequenza massima	kHz	600
Frequenza minima	mHz	100
Numero di punti per decade di frequenza	-	10
Numero di misure per frequenza	-	2
Tempo di attesa	s	2
Intervallo di tensione	V	-1÷1

La misura può essere effettuata sia per le celle simmetriche sia per le celle DSSC. I dati sono rappresentati sul diagramma di Nyquist e assumono la forma di un semicerchio per ciascun fenomeno elettrochimico interfacciale. Se il processo richiede diverse reazioni avvenute a delle frequenze diverse, il grafico ottenuto sarà costituito da più semicerchi in serie.

Circuito equivalente

La cella elettrochimica può essere modellizzata con un circuito elettrico equivalente che comprende un insieme di resistenze e capacitori [96]:

- l'impedenza del resistore (o resistenza) è un numero reale dato dall'equazione:

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

- L'impedenza del capacitore è un numero complesso calcolato secondo l'equazione:

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

- L'interfaccia porosa è rappresentata dall'impedenza di un capacitore fittizio per considerare la differenza dal comportamento del capacitore ideale:

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

dove Q è detto prefattore dell'elemento a fase costante (CPE) e β è l'indice del CPE il cui valore è compreso tra 0 e 1 (se $\beta = 1$ il CPE si comporta come un capacitore ideale).

- La diffusione del mediatore redox è rappresentata dall'elemento di Warburg:

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

dove W è il parametro Warburg. L'elemento di Warburg è un caso particolare di CPE con $Q=1/W$ e $\beta = 1/2$.

La resistenza di diffusione è calcolata secondo l'equazione:

$$R_d = \frac{Z_W(\omega, t)}{\sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right)}$$

dove ω_d è la frequenza caratteristica di diffusione.

Generalmente, nei grafici di Nyquist delle DSSC sono rappresentati tre semicerchi:

- il punto in cui inizia il grafico sulla sinistra ($\text{Im}(Z) = 0$) rappresenta il valore della resistenza in serie dovuta alla resistenza del substrato e dei cavi elettrici (R_1).
- Il primo semicerchio, che corrisponde alle alte frequenze, rappresenta il valore della resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra contro elettrodo e elettrolita (R_2).
- Il secondo semicerchio rappresenta il valore della resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia tra fotoelettrodo, colorante e elettrolita. Deve essere elevata perché si riferisce alla resistenza delle reazioni di ricombinazione elettrone/lacuna (R_3).
- Il terzo semicerchio rappresenta il valore della resistenza alla diffusione del mediatore redox (R_d).

In Figura 5.12 è rappresentato il grafico dell'impedenza misurata sulle DSSC e il circuito elettrico equivalente che approssima le curve.

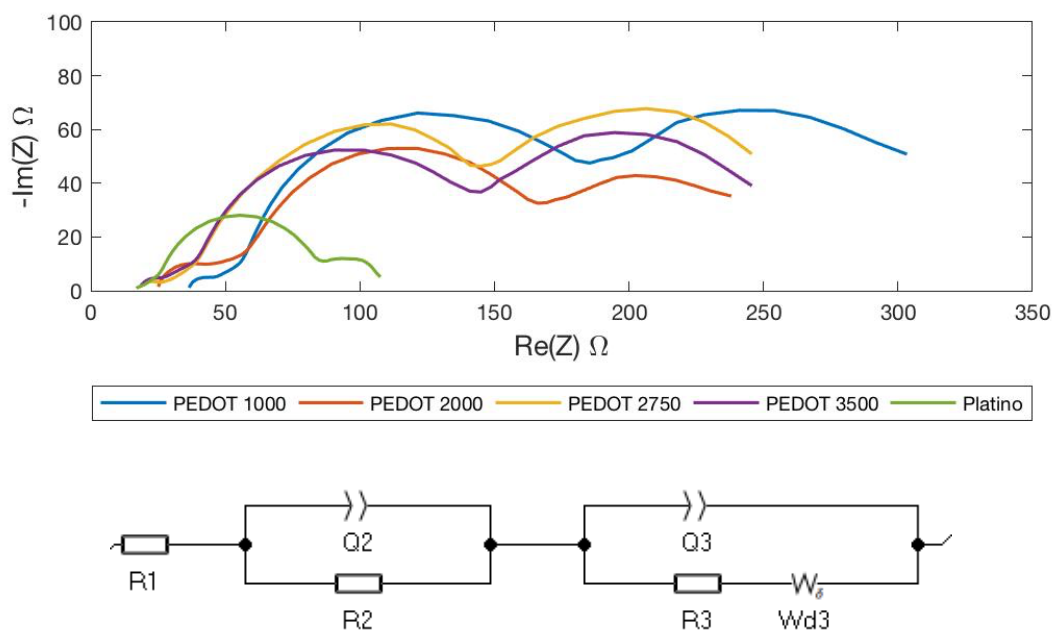


Figura 5.12 Grafico delle misure EIS effettuate sulle DSSC e circuito elettrico equivalente.

I valori di resistenza calcolati per le DSSC dal software sono riportati in Tabella 5.7.

Tabella 5.7 Valori delle resistenze del circuito elettrico equivalente.

	R_1	R_2	Q_2	R_3	Q_3	R_d	t_d
	Ω	Ω	Fs^{a-1}	Ω	Fs^{a-1}	Ω	s
PEDOT 1000	36.2	7.4	1.11E-06	161.9	4.29E-03	131.8	0.051
PEDOT 2000	24.7	10.2	4.27E-06	120.3	6.84E-03	114.1	0.038
PEDOT 2750	16.7	8.7	1.06E-05	145	8.5E-05	123.5	0.029
PEDOT 3500	17.9	9.2	4.04E-06	112.7	4.78E-03	116.7	0.042
Platino	13.15	2.36	9.50E-04	38.08	1.61E-04	25.28	0.893

Tutte le resistenze del platino sono inferiori a quelle del PEDOT:PSS, mentre per quanto riguarda il confronto tra i diversi spessori di PEDOT:PSS depositato, si nota che la resistenza del substrato e quella di diffusione aumentano con lo spessore, mentre la resistenza al trasferimento di carica tra contro elettrodo ed elettrolita presenta andamento inverso.

La cella PEDOT 1000 presenta un'elevata resistenza R_3 che riduce i fenomeni di ricombinazione, ma l'elevato valore delle resistenze R_1 e R_d peggiorano le prestazioni della DSSC.

L'andamento delle curve delle altre celle è simile e gli errori di misura delle resistenze rendono difficile il confronto. Si può comunque notare che la PEDOT 3500 presenta bassi valori delle resistenze R_1 e R_d , essendo minore lo spessore del catalizzatore, ma è bassa anche la resistenza R_3 , presentando maggiore ricombinazione all'interfaccia tra fotoelettrodo ed elettrolita. Le migliori prestazioni fotovoltaiche delle celle PEDOT 2000 e PEDOT 2750 sono dovute alla contemporanea presenza di un'elevata resistenza R_3 e di bassi valori delle resistenze R_1 e R_d .

Tra il primo e il secondo semicerchio è presente un tratto lineare inclinato di 45° che potrebbe essere attribuito a fenomeni diffusivi non voluti, a causa dell'elevata porosità del catalizzatore. La stessa misura può essere effettuata su celle simmetriche: in Figura 5.13(a) sono confrontate le diverse tipologie di celle, nelle Figure 5.13(b) e 5.13(c) sono riportate le curve di una cella PEDOT:PSS e una platino.

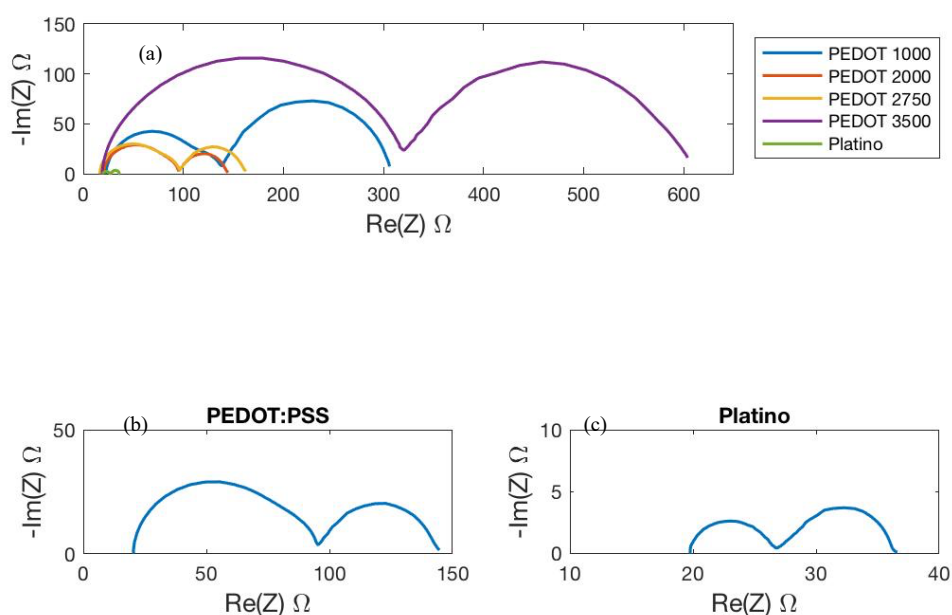


Figura 5.13 Grafico delle misure EIS effettuate su celle simmetriche.

Normalmente i grafici EIS delle celle simmetriche presentano due semicerchi in quanto le resistenze di trasferimento di carica all'interfaccia dei due elettrodi sono sommate nell'unica resistenza R_2 , essendo in questo caso costituite dallo stesso materiale.

Per la cella simmetrica di platino, infatti, i semicerchi sono due, quindi il circuito elettrico di riferimento utilizzato è quello rappresentato in Figura 5.14.

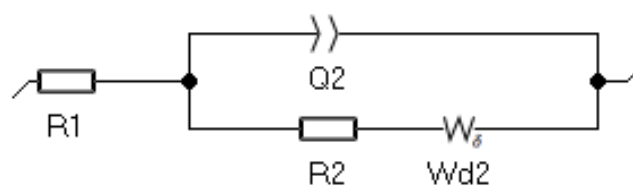


Figura 5.14 Circuito elettrico equivalente della cella simmetrica di platino.

Invece, le celle simmetriche con il PEDOT:PSS presentano tre semicerchi, perciò le curve vengono approssimate con lo stesso circuito equivalente riportato in Figura 5.12. In questo caso, però, il secondo semicerchio, che corrisponde alla resistenza R_3 , è meno evidente e non può essere attribuito alla resistenza di trasferimento di carica con l'elettrodo, ma ad altri fenomeni resistivi all'interfaccia. Questa resistenza potrebbe essere dovuta al movimento dei controioni introdotti durante la polimerizzazione del PEDOT:PSS per compensare le cariche positive della matrice polimerica [97].

I valori di resistenza calcolati per le celle simmetriche dal software sono riportati in Tabella 5.8.

Tabella 5.8 Valori delle resistenze del circuito elettrico equivalente.

	R_1	R_2	Q_2	R_3	Q_3	R_d	t_d
	Ω	Ω	F_S^{a-1}	Ω	F_S^{a-1}	Ω	s
PEDOT 1000	22.67	81.27	1.06E-06	24.78	1.59E-05	174.9	1.638
PEDOT 2000	20.34	54.02	1.27E-06	18.24	1.56E-05	50.08	0.929
PEDOT 2750	16.55	55.24	1.33E-06	20.97	1.64E-05	67.14	1.119
PEDOT 3500	18.29	291.40	2.68E-06	0	1.26E-03	297.9	0.541
Platino	19.57	7.05	8.26E-06			9.44	0.455

Come osservato per le DSSC, anche in questo caso la curva d'impedenza delle celle platino è molto inferiore a quelle PEDOT:PSS.

Le celle simmetriche PEDOT:PSS sono state misurate anche dopo la voltammetria ciclica per osservare come cambiano le resistenze con il funzionamento.

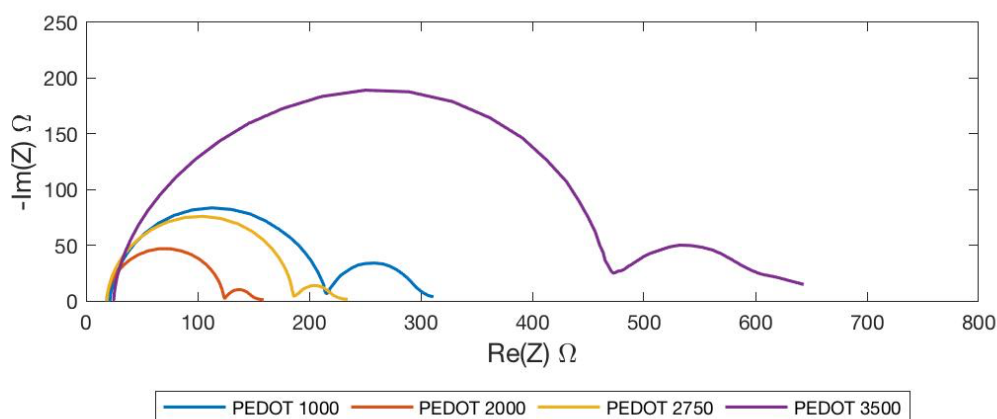


Figura 5.15 Grafico delle misure EIS per le celle con il PEDOT:PSS dopo misura CV.

In questo caso non è più visibile la deformazione del primo semicerchio, quindi può essere rappresentato con il circuito equivalente rappresentato in Figura 5.14.

Tabella 5.9 Valori delle resistenze del circuito elettrico equivalente.

	R_1	R_2^*	Q_2	R_d	t_d
	Ω	Ω	Fs^{a-1}	Ω	s
PEDOT 1000	21.31	188.4	1.38E-06	86.13	1.307
PEDOT 2000	18.39	104.1	1.53E-06	27.19	0.955
PEDOT 2750	18.60	165.9	1.23E-06	36.86	0.917
PEDOT 3500	24.31	442.8	2.06E-06	133.40	1.057

La resistenza R_2^* è molto maggiore della resistenza all'interfaccia tra controlettrodo ed elettrolita della misura precedente e potrebbe essere la somma delle resistenze R_2 e R_3 sovrapposte. Tale aumento potrebbe essere dovuto alla degradazione dell'interfaccia, osservata durante i test d'invecchiamento delle celle e della perdita delle prestazioni fotovoltaiche.

La resistenza di diffusione è circa la metà di quella misurata prima della voltammetria ciclica. Il miglioramento della diffusione potrebbe indicare un'iniziale difficoltà nel trasporto degli ioni fuori dalla superficie del PEDOT:PSS.

Anche nel caso di celle simmetriche i minori valori di resistenza e quindi le migliori prestazioni sono ottenute per le celle con spessore intermedio PEDOT 2000 e PEDOT 2750, che conferma i risultati fotovoltaici.

5.4.3 Voltammetria a scansione lineare

È misurata la densità di corrente in funzione della differenza di potenziale che viene fatto variare linearmente tra il valore minimo e quello massimo (V_{oc}) per mezzo della voltammetria a scansione lineare.

Nel grafico Tafel viene rappresentato il logaritmo della corrente in funzione della tensione.

Tracciando la tangente in corrispondenza del ginocchio della curva è possibile ricavare il valore della densità di corrente scambiata (J_0), inversamente proporzionale alla resistenza di trasferimento di carica tra elettrolita e controelettrodo.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFJ_0}$$

dove R è la costante dei gas, T è la temperatura in kelvin, n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F la costante di Faraday.

Tabella 5.10 Principali parametri impostati sul software EcLab.

Tensione iniziale	V	-0.7
Tensione finale	V	0.7
Numero di segmenti	-	1
Velocità di scansione	V/s	0.01
Tempo di attesa	s	2

Le misure della voltammetria lineare sono rappresentate sul grafico Tafel in Figura 5.16.

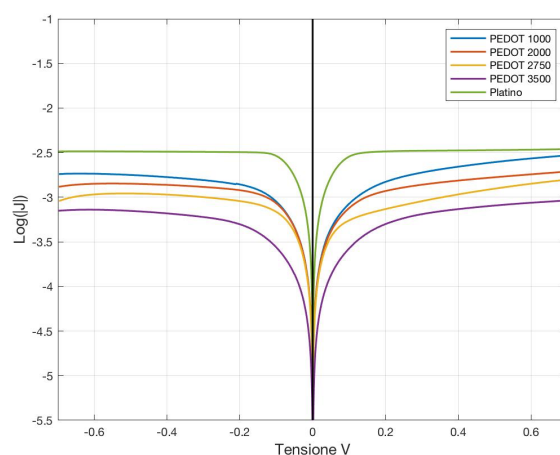


Figura 5.16 Grafico Tafel.

In Tabella 5.11 sono riportati i valori della densità di corrente di scambio e della resistenza all'interfaccia tra controelettrodo ed elettrolita.

Tabella 5.11 Corrente di scambio e resistenza al controelettrodo.

	J_0	R_{ct}
	mA/cm ²	Ω
PEDOT 1000	2.41	20.88
PEDOT 2000	1.96	25.69
PEDOT 2750	1.67	30.19
PEDOT 3500	0.61	83.15
Platino	7.28	6.92

La resistenza R_{ct} dovrebbe assumere valori pari alla metà della resistenza R_2 misurata tramite EIS. Questa relazione è verificata per le celle PEDOT 2000, PEDOT 2750 e platino.

5.5 Misurazioni UV-visibile e calcolo dei coefficienti di trasmissione

5.5.1 Misura U-V visibile del contro elettrodo

La trasmittanza è stata misurata prima che il contro elettrodo venisse assemblato in una DSSC e successivamente quando la cella risultava degradata.

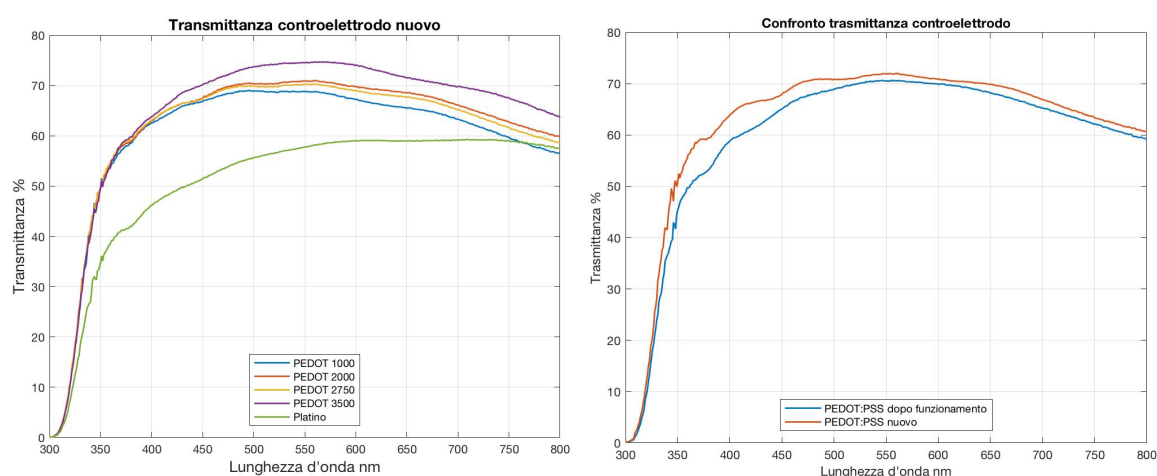


Figura 5.17 Trasmittanza dei contro elettrodi prima della fabbricazione della cella e confronto tra un contro elettrodo nuovo e quello di una cella degradata.

La trasmittanza del platino è inferiore a quella del PEDOT:PSS che però durante il funzionamento diventa meno trasparente. È possibile che il PSS si separi dal PEDOT e, avendo colorazione più scura, aumenti l'assorbimento della luce per le lunghezze d'onda più basse; potrebbe anche essere dovuto alla rottura dei legami doppi della molecola del PEDOT che causano una variazione nello spettro di assorbimento. In entrambi i casi verrebbe giustificata la riduzione dell'efficienza dovuta alla riduzione della conducibilità elettrica.

5.5.2 Misura U-V visibile della DSSC

È possibile applicare le DSSC su superfici vetrate esterne grazie alla loro caratteristica di trasparenza. Sono stati, quindi, valutati anche i parametri ottici della DSSC per determinare la componente di luce che viene trasmessa all'interno dell'edificio.

I valori misurati sono riportati in Figura 5.18.

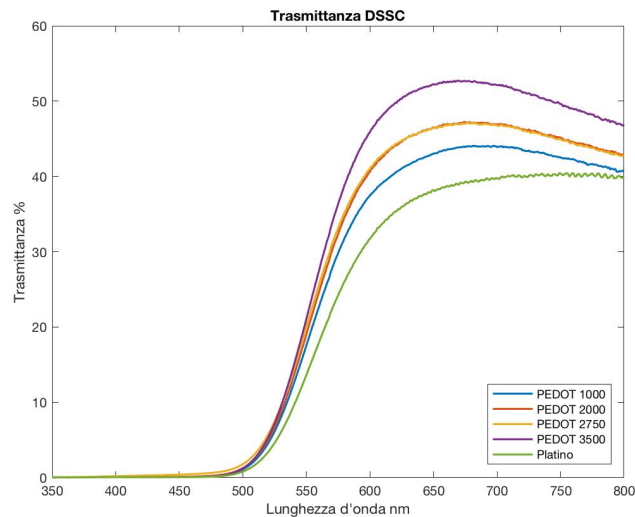


Figura 5.18 Valore della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda.

Conoscendo la distribuzione della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda è possibile determinare il coefficiente di trasmissione della luce visibile come riportato dalla normativa EN 410 [98].

Il fattore di trasmissione della luce nel visibile τ_v dipende dalla distribuzione spettrale della luce. La normativa fa riferimento alla distribuzione dell'illuminante standard D65 riportato dal CIE che riproduce quella della luce diurna.

$$\tau_v = \frac{\sum_{\lambda=380}^{780} D_{\lambda} \tau(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380}^{780} D_{\lambda} V(\lambda) \Delta\lambda}$$

dove:

D_{λ} è la distribuzione spettrale con riferimento all'illuminante D₆₅;

$\tau(\lambda)$ è il fattore di trasmissione dell'elemento trasparente per ogni lunghezza d'onda;

$V(\lambda)$ è l'efficienza spettrale per la visione fototipica per l'osservatore standard;

$\Delta\lambda$ è l'intervallo di lunghezza d'onda.

I valori della distribuzione e dell'efficienza spettrale sono riportati nella norma per intervalli di lunghezza d'onda di 10 nm, $\tau(\lambda)$ è misurata con lo spettrofotometro.

Tabella 5.12 Valori dell'efficienza spettrale, della distribuzione spettrale e della trasmittanza al variare della lunghezza d'onda.

Lunghezza d'onda	Efficienza spettrale	Distribuzione spettrale	T(λ) 1000	T(λ) 2000	T(λ) 2750	T(λ) 3500	T(λ) Platino	T(λ) Vetro
nm	-	-	-	-	-	-	-	-
380	0.00004	49.98	0.08	0.05	0.11	0.06	0.06	87.91
390	0.00012	54.65	0.09	0.06	0.16	0.07	0.06	88.88
400	0.00040	82.75	0.09	0.07	0.19	0.07	0.07	89.68
410	0.00120	91.49	0.09	0.07	0.23	0.06	0.06	89.81
420	0.00400	93.43	0.09	0.08	0.27	0.06	0.06	89.61

Lunghezza d'onda	Efficienza spettrale	Distribuzione spettrale	T(λ) 1000	T(λ) 2000	T(λ) 2750	T(λ) 3500	T(λ) Platino	T(λ) Vetro
430	0.01160	86.68	0.09	0.09	0.31	0.07	0.06	89.75
440	0.02300	104.87	0.09	0.10	0.36	0.07	0.06	89.63
450	0.03800	117.01	0.10	0.12	0.41	0.07	0.07	89.92
460	0.06000	117.81	0.11	0.14	0.48	0.09	0.07	90.11
470	0.09100	114.86	0.15	0.20	0.56	0.12	0.10	90.15
480	0.13900	115.92	0.24	0.32	0.72	0.22	0.17	90.15
490	0.20800	108.81	0.49	0.61	1.06	0.51	0.36	90.09
500	0.32300	109.35	1.10	1.28	1.80	1.22	0.81	90.07
510	0.50300	107.80	2.37	2.63	3.25	2.71	1.75	90.27
520	0.71000	104.79	4.60	5.03	5.77	5.37	3.43	90.18
530	0.86200	107.69	7.99	8.68	9.54	9.46	6.03	90.22
540	0.95400	104.41	12.46	13.47	14.44	14.82	9.51	90.11
550	0.99500	104.05	17.56	19.00	20.03	21.10	13.62	89.94
560	0.99500	100.00	22.71	24.67	25.60	27.51	17.98	89.74
570	0.95200	96.33	27.66	30.04	30.95	33.67	22.28	89.89
580	0.87000	95.79	31.82	34.60	35.26	38.85	26.07	89.83
590	0.75700	88.69	35.01	38.04	38.53	42.88	29.21	89.59
600	0.63100	90.01	37.45	40.63	41.01	45.87	31.71	89.31
610	0.50300	89.60	39.15	42.62	42.94	48.15	33.78	89.07
620	0.38100	87.70	40.49	44.11	44.31	49.79	35.32	88.91
630	0.26500	83.29	41.51	45.22	45.22	50.91	36.46	88.53
640	0.17500	83.70	42.33	45.85	45.91	51.71	37.35	88.33
650	0.10700	80.03	43.03	46.55	46.47	52.24	38.20	88.01
660	0.06100	80.21	43.50	46.78	46.74	52.47	38.68	87.75
670	0.03200	82.28	43.86	47.06	46.94	52.72	38.91	87.50
680	0.01700	78.28	43.97	47.11	47.08	52.55	39.42	87.25
690	0.00820	69.72	44.00	47.01	46.93	52.34	39.49	86.89
700	0.00410	71.61	43.88	46.81	46.74	52.11	39.75	86.63
710	0.00210	74.35	43.82	46.71	46.63	51.79	39.98	86.55
720	0.00105	61.60	43.44	46.21	46.02	51.11	39.86	85.91
730	0.00053	69.89	43.24	46.10	45.82	50.81	40.28	85.59
740	0.00025	75.09	42.88	45.48	45.31	50.10	40.29	85.19
750	0.00013	63.59	42.52	45.16	44.93	49.61	40.36	85.04
760	0.00007	46.42	42.29	44.57	44.49	48.95	40.42	84.76
770	0.00003	66.81	41.79	44.22	44.08	48.40	40.37	84.54

I fattori globali di trasmissione della luce sono riportati in Tabella 5.13.

Tabella 5.13 Valori dei coefficienti di trasmissione per le diverse tipologie di celle.

	DSSC 1000	DSSC 2000	DSSC 2750	DSSC 3500	DSSC Platino	Vetro trasparente
Trasmittanza %	17.35	18.85	19.54	21.03	14.14	89.77

I valori ottenuti per le DSSC sono molto inferiori rispetto a quelli relativi al vetro trasparente a causa della presenza del PEDOT:PSS o del platino e del colorante che riducono la quantità di luce trasmessa.

6 Definizione delle caratteristiche necessarie allo studio di fattibilità

6.1 Introduzione

Per la valutazione dell'applicazione dei moduli fotoelettrochimici, alle finestre o all'interno del locale, è necessario considerare l'alterazione delle caratteristiche dell'edificio. La sostituzione di una porzione delle finestre con le DSSC ha un forte impatto sull'illuminazione dell'ambiente in quanto la quantità di luce trasmessa all'interno del locale viene ridotta notevolmente causando un incremento del fabbisogno elettrico per l'illuminazione artificiale.

Le celle operano anche da schermatura riducendo gli apporti solari, con l'effetto di aumentare la domanda di energia termica per il riscaldamento e ridurre quella per il raffrescamento.

Inoltre, la produzione di energia elettrica del sistema installato contribuisce all'alimentazione di alcuni sistemi del locale, riducendo i consumi di elettricità.

Per determinare il fabbisogno energetico totale, dato dalla somma dell'energia necessaria per il riscaldamento, il raffrescamento e l'illuminazione e di quella prodotta dall'impianto è necessario conoscere i parametri che caratterizzano le condizioni climatiche del sito, le proprietà termiche e ottiche dell'edificio, le caratteristiche dell'impianto di illuminazione e del sistema di generazione fotovoltaica installato.

6.2 Caratteristiche climatiche del sito

Il locale oggetto dello studio di fattibilità è un ufficio situato a Torino (45.070 N, 7.687 E), classificato nella zona climatica E. I dati climatici e l'irradianza solare giornaliera media mensile sono ottenuti dal sito Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS), software di calcolo online implementato dal Joint Reseach Center. L'irradianza globale è valutata su una superficie inclinata di 90° rispetto all'orizzontale per i diversi orientamenti, ottenuti impostando l'angolo di azimut pari a 0° in direzione Sud, 180° Nord, 90° Ovest e -90° Est.

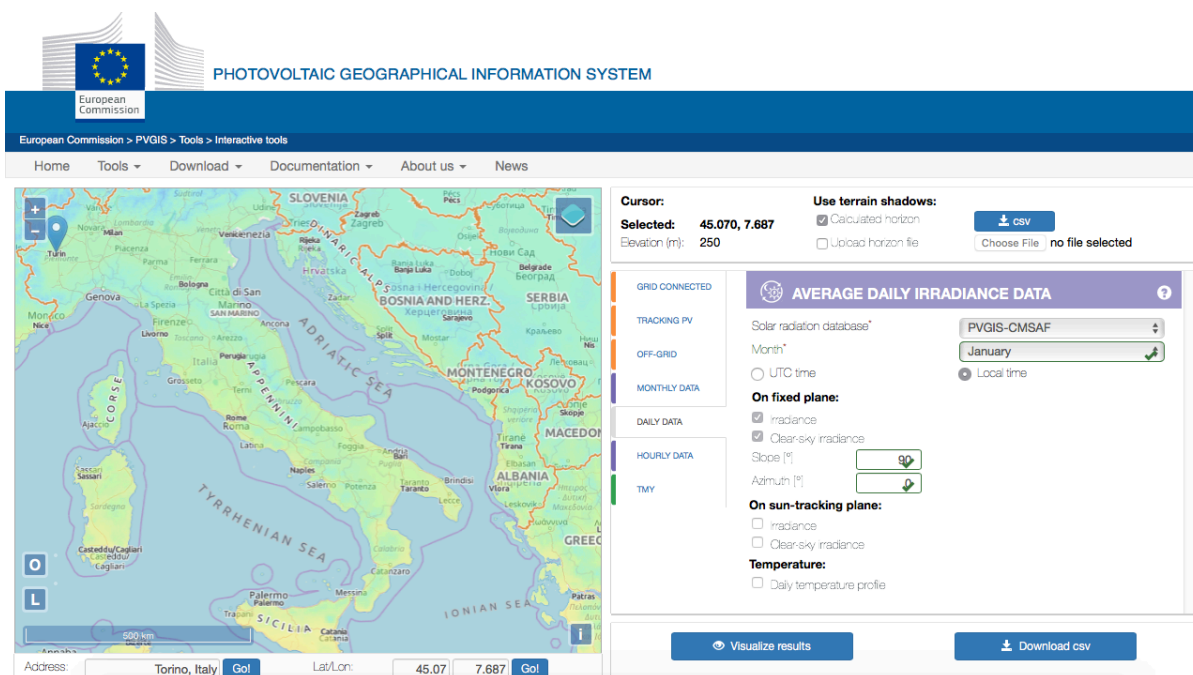


Figura 6.1 Interfaccia del sito PVGIS per il calcolo dell'irradianza.

I valori dell'irradianza media mensile e della temperatura media sono riportati in Tabella 6.1.

Tabella 6.1 Valori dell'irradianza e della temperatura media mensile per Torino [99].

	Irradianza media mensile				Temperatura media mensile
	NORD	SUD	OVEST	EST	
	W/m ²				
Gennaio	18	113	56	54	4.6
Febbraio	24	133	89	88	5.5
Marzo	39	153	131	133	10.4
Aprile	49	173	138	137	14.7
Maggio	71	165	163	167	18.2
Giugno	85	155	167	177	22.2
Luglio	78	170	171	183	25.1
Agosto	56	184	168	168	24.7
Settembre	39	168	131	130	20.7
Ottobre	31	157	91	91	15.1
Novembre	19	143	58	57	10.2
Dicembre	15	142	50	48	5.3

Poiché il rendimento dei moduli integrati nelle finestre aumenta con il decrescere dell'irradianza, per il calcolo della producibilità è necessaria una stima più accurata della media mensile. Perciò, per ogni orientamento i dati orari di ogni mese sono stati suddivisi in quattro gruppi in funzione del valore dell'irradianza ed è stato calcolato il loro valore medio.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 6.2.

Tabella 6.2 Irraggiamento medio giornaliero per ogni mese e ogni orientamento.

SUD					
Mese	N ore	Irradianza media	Mese	N ore	Irradianza media
-	h	W/m ²	-	h	W/m ²
Gennaio	16	0.0	Luglio	10	0.0
	2	199.0		8	94.5
	4	375.5		6	380.5
	2	463.5			
Febbraio	14	0.0	Agosto	11	0.0
	2	110.0		6	103.2
	4	355.5		4	361.0
	4	553.8		3	474.3
Marzo	12	0.0	Settembre	12	0.0
	4	103.5		4	103.1
	3	353.0		4	355.0
	5	534.8		4	520.0
Aprile	12	0.0	Ottobre	14	0.0
	6	117.4		3	158.3
	5	394.0		5	367.8
	1	453.0		2	469.5
Maggio	10	0.0	Novembre	15	0.0
	8	101.0		3	154.7
	6	360.8		6	377.7
Giugno	10	0.0	Dicembre	15	0.0
	8	88.2		2	186.5
	6	340.8		5	376.8
				2	458.0
OVEST					
Mese	N ore	Irradianza media	Mese	N ore	Irradianza media
-	h	W/m ²	-	h	W/m ²
Gennaio	16	0.0	Luglio	10	0.0
	7	100.0		8	83.6
	1	256.0		2	349.0
				4	558.0
Febbraio	15	0.0	Agosto	11	0.0
	6	96.8		8	101.1
	3	338.3		1	361.0
				4	521.0
Marzo	13	0.0	Settembre	12	0.0
	7	101.3		7	75.0
	3	401.0		2	306.5
	1	487.0		3	472.0
Aprile	11	0.0	Ottobre	14	0.0
	8	84.0		6	70.5

	3	322.3		4	296.0
	2	466.5			
Maggio	9	0.0	Novembre	15	0.0
	9	102.0		8	102.1
	4	357.0		1	252.0
	2	407.0			
Giugno	10	0.0	Dicembre	16	0.0
	8	90.3		8	111.0
	3	357.7			
	3	511.0			
EST					
Mese	N ore	Irradianza media	Mese	N ore	Irradianza media
-	h	W/m ²	-	h	W/m ²
Gennaio	16	0.0	Luglio	10	0.0
	7	103.7		7	68.3
	1	259.0		3	306.7
				4	554.8
Febbraio	14	0.0	Agosto	10	0.0
	7	83.0		9	88.2
	3	345.0		2	403.0
				3	548.3
Marzo	12	0.0	Settembre	12	0.0
	8	87.0		8	98.3
	2	375.0		2	400.0
	2	473.0		2	487.0
Aprile	12	0.0	Ottobre	14	0
	7	90.7		7	92.3
	4	378.0		3	316.3
	1	479.0			
Maggio	10	0.0	Novembre	16	0.0
	9	101.6		7	106.3
	2	373.0		1	256.0
	3	491.7			
Giugno	10	0.0	Dicembre	16	0.0
	9	111.0		8	114.3
	2	398.0			
	3	516.0			
NORD					
Mese	N ore	Irradianza media	Mese	N ore	Irradianza media
-	h	W/m ²	-	h	W/m ²
Gennaio	16	0.0	Luglio	10	0.0
	8	38.8		14	98.6
Febbraio	15	0.0	Agosto	10	0.0
	9	47.1		14	73.9

Marzo	13	0.0	Settembre	12	0.0
	11	63.4		12	58.3
Aprile	11	0.0	Ottobre	14	0.0
	13	68.4		10	55.8
Maggio	10	0.0	Novembre	16	0.0
	14	90.4		8	41.5
Giugno	10	0.0	Dicembre	16	0.0
	14	108.4		8	34.6

6.3 Caratteristiche dell'edificio

L'ufficio è composto da due stanze separate da un divisore costituito da vetromattoni.

È occupato tutti i giorni feriali per 8 ore, dalle 9:00 alle 17:00, per un totale annuo di 254 giorni e 2032 ore.

Le caratteristiche geometriche dell'edificio sono riportate nella Tabella 6.3.

Tabella 6.3 Caratteristiche geometriche dell'edificio in esame.

Edificio					
Lunghezza	m	7.0	Superficie pavimento	m ²	42.0
Profondità	m	6.0	Superficie pareti	m ²	67.5
Altezza	m	3.0	Superficie totale	m ²	202.8
Finestra					
Numero	-	3	Superficie finestra	m ²	8.6
Lunghezza	m	1.6	Superficie vetrata	m ²	7.4
Altezza	m	1.8			
Larghezza telaio	m	0.05			
Divisore					
Lunghezza	m	6.4	Superficie laterale	m ²	38.4
Spessore	m	0.08			
Altezza	m	3.0			
Porta					
Lunghezza	m	0.9	Superficie	m ²	1,9
Altezza	m	2.1			
Larghezza telaio	m	0.12			

La pianta del locale è rappresentata in Figura 6.2.

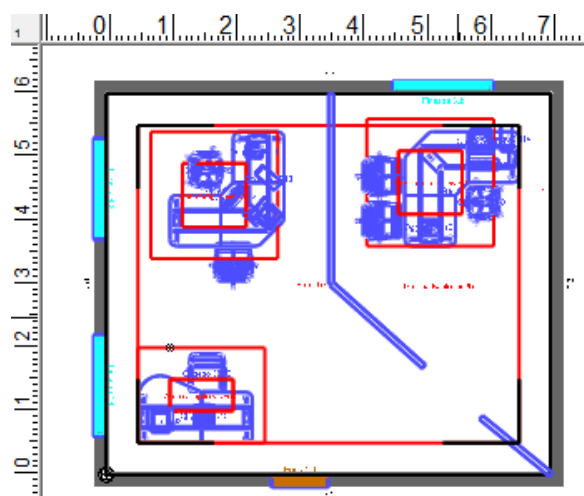


Figura 6.2 Pianta dell’ufficio. In rosso sono delimitate le zone del compito visivo, quelle adiacenti e la superficie utile.

6.3.1 Proprietà termiche

Il D.M. “requisiti minimi” impone dei valori limite per la trasmittanza termica massima delle strutture opache dell’involucro edilizio soggetto a riqualificazione. In Tabella 6.4 sono riportati i limiti per la zona climatica E [100].

Tabella 6.4 Valore massimo di trasmittanza termica previsto dalla norma per elementi opachi.

		Pareti verticali	Copertura	Pavimento
Trasmittanza termica	W/m ² K	0.30	0.26	0.31

Per l’analisi del fabbisogno energetico per il riscaldamento e il raffrescamento dell’edificio sono stati considerati questi valori di trasmittanza termica. La stratigrafia considerata per le chiusure verticali opache è la seguente.

Tabella 6.5 Stratigrafia pareti adiacenti all’ambiente esterno.

	Spessore	Densità	Calore specifico	Conducibilità termica	Resistenza
	cm	kg/m ³	J/kg°C	W/m°C	m ² °C/W
Strato liminare interno					0.13
Intonaco	2.0	600	840	0.290	
Blocco in laterizio forato	12.0	1200	840	0.360	

	Spessore	Densità	Calore specifico	Conducibilità termica	Resistenza
	cm	kg/m ³	J/kg°C	W/m°C	m ² °C/W
Intercapedine d'aria	4.0	1.3	1000		0.16
Isolante	8.0	50	1250	0.034	
Mattone pieno	12.0	1800	840	0.800	
Intonaco	2.0	600	840	0.290	
Strato liminare esterno					0.04

6.3.2 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche dell'edificio sono riportate in Tabella 6.6.

Tabella 6.6 Proprietà ottiche dell'edificio.

Edificio		
Fattore di riflessione pareti	-	0.60
Fattore di riflessione pavimento	-	0.23
Fattore di riflessione soffitto	-	0.70
Divisore		
Fattore di riflessione	-	0.56
Fattore di trasmissione	-	0.40
Porta		
Fattore di riflessione	-	0.78

La superficie utile, sulla quale viene calcolato l'illuminamento medio, è posta all'altezza di 0.75 m da terra e alla distanza di 0.5 m dalle pareti. La zona di compito visivo, intesa come l'area in cui l'osservatore deve correttamente distinguere gli elementi visivi per svolgere il proprio compito, ha superficie di 1 m² in corrispondenza delle tre scrivanie e la zona immediatamente circostante si estende per ulteriori 0.5 m intorno alla zona del compito visivo.

6.4 Caratteristiche dell'edificio con DSSC integrate

Le DSSC sono state sostituite a parte delle finestre, occupando circa il 20% della loro superficie e utilizzate in sostituzione dei vetromattoni che costituiscono il divisore interno.

Le principali variazioni dei parametri geometrici sono riportate nella Tabella 6.7.

Tabella 6.7 Caratteristiche geometriche dell'edificio modificate a causa dell'introduzione dei moduli DSSC.

Finestra					
Altezza vetro	m	1.4	Superficie finestra trasparente	m ²	6.4
Altezza DSSC	m	0.4	Superficie finestra con DSSC	m ²	2.2
			Superficie vetrata trasparente	m ²	5.6
			Superficie vetrata con DSSC	m ²	1.8
Divisore					
Spessore	m	0.04			

Le proprietà ottiche del divisore con DSSC sono state ottenute dalla misura del fattore di trasmissione effettuata in laboratorio.

Tabella 6.8 Proprietà ottiche del divisore.

	Fattore di trasmissione	Fattore di riflessione
	%	%
PEDOT 1000	17.4	19.0
PEDOT 2000	18.9	20.6
PEDOT 2750	19.5	21.3
PEDOT 3500	21.0	22.9
Platino	14.1	15.4

6.4.1 Caratteristiche ottiche e termiche della finestra

Per la simulazione delle proprietà ottiche delle finestre con e senza l'integrazione le DSSC è stato utilizzato il software di calcolo WINDOW6.3. Il programma per il calcolo degli indici di prestazione termica e ottica della finestra è stato sviluppato dal Berkeley Lab e il metodo di analisi si basa sulle procedure sviluppate dal National Fenestration Rating Council (NFRC) in accordo con lo standard ISO 15099 [101].

La condizione standard di riferimento selezionata è la NFRC 100-2010 [102].

Le finestre con installati i pannelli di DSSC devono essere costituite tramite vetri rinforzati per una maggiore sicurezza e protezione dell'unità di produzione fotoelettrochimica.

La finestra di riferimento è stata progettata con doppio vetro e intercapedine contenente aria nel mezzo; nella camera d'aria è possibile inserire i moduli DSSC.

Per il calcolo delle proprietà della finestra è necessario conoscere gli spessori e le proprietà ottiche e termiche degli elementi che la costituiscono.

Tabella 6.9 Proprietà ottiche e termiche degli elementi che costituiscono la parte vetrata della finestra.

	Spessore	Trasmittanza visibile	Conducibilità termica
	mm	%	W/(mK)
Vetro chiaro	5.7	88.4	0.9
Aria	12	100	0.024
PEDOT 1000	4	17.35	0.9
PEDOT 2000	4	18.85	0.9
PEDOT 2750	4	19.54	0.9
PEDOT 3500	4	21.03	0.9
Platino	4	14.14	0.9

L'interfaccia del software di calcolo che rappresenta la struttura della finestra considerata è riportata in Figura 6.3.

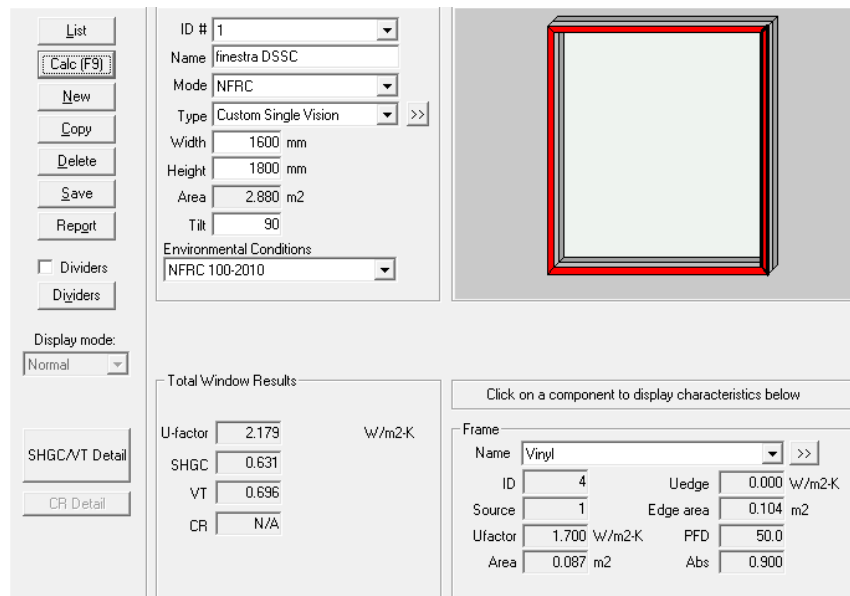


Figura 6.3 Interfaccia WINDOW6.3 per la progettazione dell'elemento trasparente e del telaio.

Nelle Figure 6.4 e 6.5 sono riportate le configurazioni impostate nel programma per il vetro di riferimento e per la DSSC inserita all'interno della finestra.

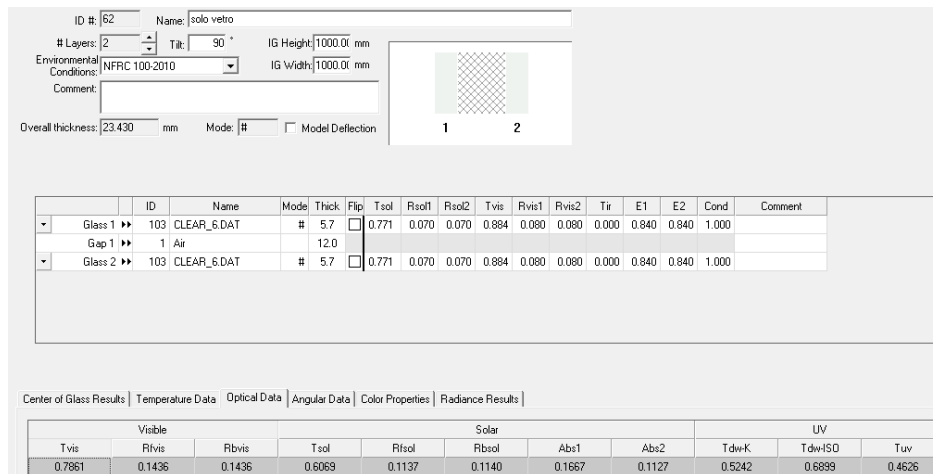


Figura 6.4 Interfaccia WINDOW6.3 per la progettazione della finestra a doppio vetro senza DSSC.

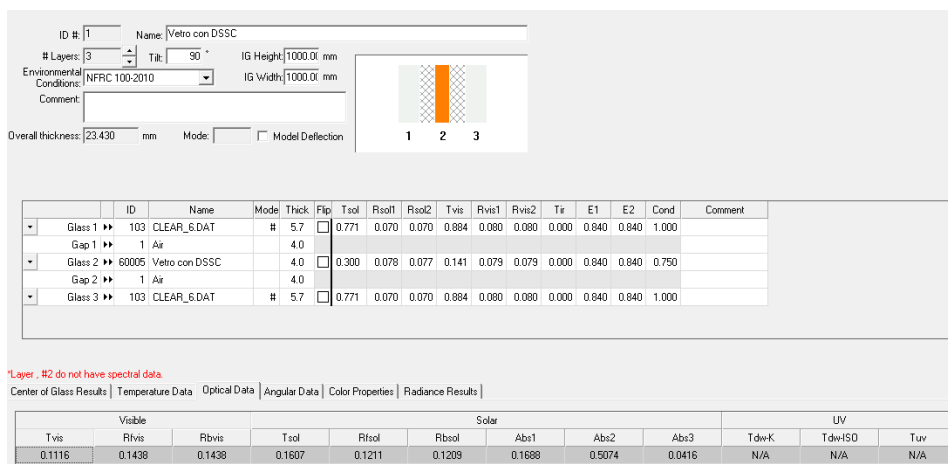


Figura 6.5 Interfaccia WINDOW6.3 per la progettazione della finestra a triplo vetro con DSSC.

I risultati di calcolo sono riportati in Tabella 6.10.

Tabella 6.10 Proprietà ottiche e termiche dalla finestra per le diverse configurazioni.

	Trasmittanza visibile	Fattore di riflessione	Trasmittanza termica	Fattore solare normale
	%	%	W/(m ² K)	-
Finestra con vetro	78.6	14.0	2.18	0.704
Finestra con PEDOT 1000	13.8	15.1	1.54	0.425
Finestra con PEDOT 2000	15	16.4	1.54	0.426
Finestra con PEDOT 2750	15.4	16.8	1.54	0.427
Finestra con PEDOT 3500	16.6	18.1	1.55	0.428
Finestra con Platino	11.2	15.4	1.53	0.423

6.5 Caratteristiche del sistema d'illuminazione

In un ufficio l'illuminamento mantenuto richiesto dalla norma è di 500 lux sui piani di compito visivo, e di 200 lux nelle zone circostanti. Il sistema di illuminazione scelto è costituito da pannelli piatti a LED rettangolari da incasso di dimensioni 1200 mm x 600 mm x 0.0 mm. Sono composti da policarbonato ottico per garantire una distribuzione della luce uniforme ed è possibile l'interconnessione con un sistema di regolazione della temperatura e dell'intensità della luce tra 2700 K e 6500 K [103].

Le principali caratteristiche sono riportate in Tabella 6.11, mentre in Figura 6.6 è mostrata la curva di distribuzione della luminosità (CDL): è la rappresentazione bidimensionale attraverso due piani verticali, in direzione trasversale e longitudinale rispetto al dispositivo che irradia il suo flusso luminoso in tutte le direzioni.

Tabella 6.11 Caratteristiche dell'impianto luminoso.

Potenza elettrica	W	54
Flusso luminoso unitario	lm	5950
Efficienza luminosa	lm/W	110.19
Numero lampade per luminaria	-	1
Indice di resa cromatica	-	80
Temperatura del colore	K	4000
Durata media	h	50000

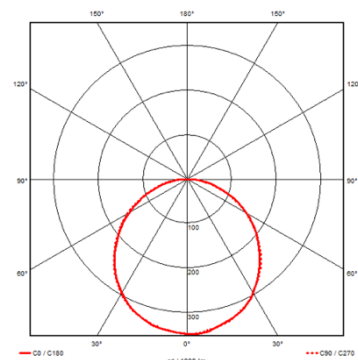


Figura 6.6 CDL [103].

6.6 Caratteristiche dell'impianto di generazione dell'energia elettrica

La produzione di energia elettrica da parte delle DSSC, specialmente all'interno degli edifici, non può raggiungere valori elevati a causa della bassa irradianza. Per aumentare la potenza prodotta è possibile connettere in serie o in parallelo più celle di dimensioni maggiori rispetto ai prototipi prodotti in laboratorio.

Alcune possibili applicazioni di questo sistema sono:

- parziale alimentazione del sistema elettrico del locale;
- alimentazione di piccoli dispositivi come carica batteria per cellulari, cordless, router, lampade LED;
- alimentazione di sensori e attuatori di impianti domotici come:
 - i sistemi per la regolazione automatica delle valvole termostatiche che, con una centralina wireless, gestiscono la temperatura dell'ambiente controllando i

comandi elettronici installati sulle valvole dei singoli radiatori in funzione della temperatura rilevata dai sensori.

- I sistemi per la gestione dell'impianto d'illuminazione che, tramite sensori di luminosità e presenza, permettono di risparmiare energia elettrica accendendo e spegnendo automaticamente le luci in base alla presenza di persone e riducendo l'emissione luminosa degli apparecchi quando la luce naturale è sufficiente.
- I sistemi per la regolazione automatica o programmata dell'ombreggiamento mediante l'impiego di attuatori elettromeccanici che, comandati da sistemi di controllo, posizionano gli elementi schermanti secondo le condizioni ambientali rilevate.
- I sistemi di sicurezza ed emergenza come sistemi antifurto e di videosorveglianza, rilevatori di fumo o di gas.

Di seguito sono descritti i passaggi che, a partire dalla cella, portano alla costruzione di pannelli di maggiori dimensioni con le relative modifiche che dovranno essere apportate ai parametri fotovoltaici.

6.6.1 Aumento delle dimensioni delle DSSC

Per la commercializzazione su larga scala sono richieste DSSC di maggiori dimensioni, ma i valori dei parametri fotovoltaici misurati in laboratorio per prototipi più piccoli non possono essere ripetuti in quanto l'efficienza risulterebbe sovrastimata.

In Tabella 6.12 sono riportate le variazioni relative percentuali dei valori ottenuti aumentando la superficie attiva della cella da 1x1 cm² a 1x20 cm², mantenendo costante una dimensione per limitare i fattori che influenzano l'efficienza. Le misure sono state effettuate sotto un irraggiamento di 750 W/m² e alla temperatura di 25 °C.

Tabella 6.12 Variazione percentuale dei parametri fotovoltaici in funzione della dimensione della cella [104].

Area attiva	ΔJ_{sc}	ΔV_{oc}	ΔFF	$\Delta \eta$	ΔR_s	ΔR_{sh}
cm ²	%	%	%	%	%	%
1x1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1x2	-0.82	1.32	-1.61	-1.30	-7.69	-31.62
1x5	-1.64	-1.32	-3.23	-6.49	-23.08	-32.84
1x10	-5.74	-5.26	-11.29	-20.78	-53.85	-60.96
1x20	-21.31	-3.95	-14.52	-35.06	-90.00	-95.17

I principali parametri caratteristici della cella presentano andamento circa costante per dimensioni contenute, ma per lunghezze maggiori di 5 cm si evidenzia una diminuzione dell'efficienza dovuta ai valori più bassi della densità di corrente e del fill factor.

Il potenziale fotovoltaico non risulta dipendere dall'area attiva della cella.

Il FF dipende principalmente dalle resistenze in serie interne alla cella (R_s) e dalla resistenza shunt (R_{sh}) che diminuiscono con l'aumentare delle dimensioni della cella. Le resistenze in serie devono essere contenute a bassi valori, mentre la resistenza shunt dovrebbe assumere valori elevati per impedire perdite di corrente dovute alla ricombinazione degli elettroni con le lacune che causano un incremento della corrente shunt.

Bisogna inoltre considerare che la resistenza in serie aumenta con l'aumentare della quantità di elettrolita e che l'efficienza è ulteriormente limitata dalla presenza di resistenze aggiuntive dovute alle connessioni metalliche necessarie per raccogliere la corrente: se i contatti non sono ottimali si aggiungono resistenze parassite che influenzano negativamente i valori di corrente e FF.

I parametri misurati sulle DSSC di area attiva $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ sono stati ricalcolati per celle di dimensioni $1 \times 28 \text{ cm}^2$ mediante i fattori di correzione riportati in Tabella 6.13.

Tabella 6.13 Fattori di correzione da moltiplicare ai corrispondenti parametri fotovoltaici all'aumentare dell'area attiva della cella da $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ a $1 \times 28 \text{ cm}^2$ [105].

ΔJ_{sc}	ΔV_{oc}	ΔFF	$\Delta \eta$
-	-	-	-
0.94	1	0.85	0.83

Sono state ricalcolate le grandezze fotovoltaiche per tutte le celle, esposte ai diversi livelli di irradianza.

Nelle Tabelle 6.14 e 6.15 sono confrontati i valori di questi parametri riferiti a misure effettuate sotto un'illuminazione di 1000 W/m^2 e di 500 lux .

Tabella 6.14 Confronto dei valori dei parametri fotovoltaici per DSSC con area attiva di $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ e $1 \times 28 \text{ cm}^2$ sottoposti all'irradianza di 1000 W/m^2 .

	0.5x0.5	1x28	0.5x0.5	1x28	0.5x0.5	1x28	0.5x0.5	1x28
	V_{oc}		J_{sc}		FF		η	
	mV		mA/cm^2		%		%	
PEDOT 1000	604	604	5.29	4.99	52.85	45.14	1.69	1.40
PEDOT 2000	618	618	5.14	4.85	49.91	42.63	1.59	1.31
PEDOT 2750	595	595	5.12	4.83	55.6	47.49	1.69	1.40
PEDOT 3500	616	616	4.63	4.37	55.59	47.48	1.59	1.31
Platino	636	636	5.53	5.22	66.17	56.52	2.33	1.92

Tabella 6.15 Confronto dei valori dei parametri fotovoltaici per DSSC con area attiva di $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ e $1 \times 28 \text{ cm}^2$ sottoposti all'irradianza di 500 lux.

	0.5x0.5	1x28	0.5x0.5	1x28	0.5x0.5	1x28	0.5x0.5	1x28
	V_{oc}		J_{sc}		FF		η	
	mV		mA/cm^2		%		%	
PEDOT 1000	421	531	0.123	0.116	61.58	52.60	7.84	6.48
PEDOT 2000	427	527	0.120	0.113	60.80	51.93	7.50	6.19
PEDOT 2750	411	508	0.097	0.091	64.53	55.12	6.15	5.08
PEDOT 3500	420	520	0.103	0.097	59.57	50.88	6.19	5.11
Platino	439	539	0.109	0.103	67.03	57.25	7.69	6.34

6.6.2 Sviluppo dei moduli

Per la commercializzazione delle DSSC è necessario connetterle in moduli per fornire la potenza richiesta.

Con l'aumento delle dimensioni delle celle il cambiamento più significativo è dovuto alle perdite ohmiche sullo strato conduttivo di TCO, limitate mantenendo la profondità della cella inferiore a 1 cm.

Per ottenere valori di corrente e fill factor non molto inferiori a quelli ottenuti su celle di piccole dimensioni è possibile interconnettere più celle in serie o in parallelo.

È necessario, però, aggiungere uno strato isolante tra ogni coppia di cella per impedire il trasporto di massa, in caso contrario la coppia redox si separa attraverso un processo chiamato fotoforesi, provocando un lento decadimento delle caratteristiche elettriche. L'area attiva è in questo caso minore dell'area totale del modulo con effetto negativo sulla resistenza in serie data dalla somma di più resistenze, le principali sono:

- la resistenza di trasferimento di carica tra l'elettrolita e il contro-elettrodo (R_{CT}) inversamente proporzionale all'area dell'interfaccia;
- la resistenza del substrato TCO (R_{TCO}) che dipende dal percorso degli elettroni all'interno della cella;
- la resistenza alla diffusione degli ioni triioduro (R_{EL}) proporzionale allo spessore dell'elettrolita e inversamente proporzionale all'area attiva della cella.

Le resistenze R_{CT} e R_{EL} aumentano con il quadrato del numero di celle connesse in serie.

Inoltre, la potenza prodotta per unità di area reale diminuisce con il diminuire dell'area attiva.

Sono stati studiati quattro tipi di configurazioni, che possono essere distinte in:

- connessione Z: consiste nella connessione del foto-elettrodo con il contro-elettrodo per mezzo di un materiale conduttivo, spesso argento. È necessaria una barriera isolante di materiale polimerico o ceramico per proteggere il conduttore dall'azione dello iodio contenuto nell'elettrolita. Ogni cella nel modulo forma un compartimento singolo per cui i fenomeni di trasporto di massa tra celle vicine devono essere evitati. Il vantaggio di questo tipo di configurazione è l'elevato potenziale fotoelettrico, lo svantaggio è una

bassa area attiva ed efficienza dovuta ai tre strati consecutivi di isolante, conduttore e isolante.

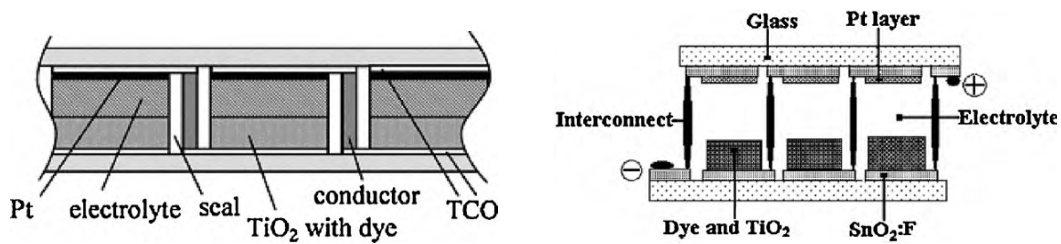


Figura 6.7 Struttura dei moduli con connessione Z [106].

- Connessione W: non sono richiesti i morsetti per la connessione in quanto le singole celle sono poste in modo tale da ottenere l'alternanza di catodo ed anodo sulle due facce. È necessaria solo la separazione con materiale isolante tra due celle per evitare i fenomeni di trasporto di massa dell'elettrolita. È di facile fabbricazione e il FF è maggiore di quello ottenibile con la connessione Z, ma, poiché i due elettrodi producono una potenza diversa a causa della minore trasmittanza e dell'assorbimento da parte degli ioni triioduro della luce incidente sul contro elettrodo, l'efficienza è ridotta di circa l'80% ed è difficile l'accoppiamento della corrente di due celle adiacenti.

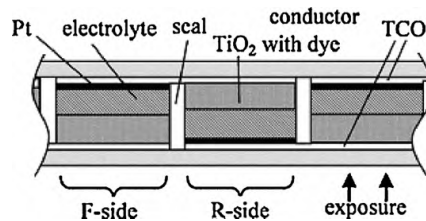


Figura 6.8 Struttura dei moduli con connessione W [106].

- Connessione in serie monolitica: il termine monolitico fa riferimento alla deposizione progressiva degli strati di materiale sull'elettrodo. A differenza delle configurazioni precedenti viene usato solo un substrato di vetro FTO che agisce come catalizzatore della reazione redox e come connettore in serie tra le celle. Gli elettrodi e il materiale isolante sono solitamente depositati con il processo di *screen printing* e il contro-elettrodo di platino può essere sostituito da materiale meno costoso come la grafite porosa. L'isolamento elettrico è necessario per impedire il contatto diretto tra gli elettrodi, ma deve essere poroso per permettere il trasporto ionico. Il rapporto tra area attiva e area totale della cella è molto elevato, ma la densità di corrente e il FF sono modesti a causa delle elevate resistenze in serie. Questo tipo di connessione viene utilizzato specialmente per la produzione di moduli DSSC flessibili con processo *roll-to-roll* in quanto non sono richiesti dei separatori rigidi per mantenere lo spessore della cella costante.

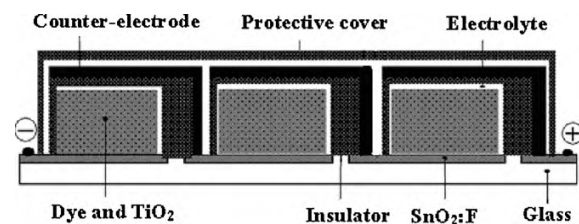


Figura 6.9 Struttura dei moduli con connessione in serie monolitica [106].

- Connessione in parallelo: è un'alternativa alle configurazioni precedenti che richiedono un buon isolamento e una buona connessione in serie tra le celle, causando difficoltà nella produzione, alte resistenze in serie e quindi bassa efficienza. Sui due substrati sono serigrafati dei contatti disposti a griglia (simile alla connessione delle tecnologie in silicio), evitando l'interconnessione tra fotoelettrodo e controelettrodo. Sono utilizzati metalli con bassa resistività come Ag, Cu, Ni, Al rivestiti con uno strato di materiale polimerico o vetroceramico per la protezione dalla corrosione dello iodio. Il FF è elevato, ma l'area attiva è ridotta dalla presenza dei conduttori.

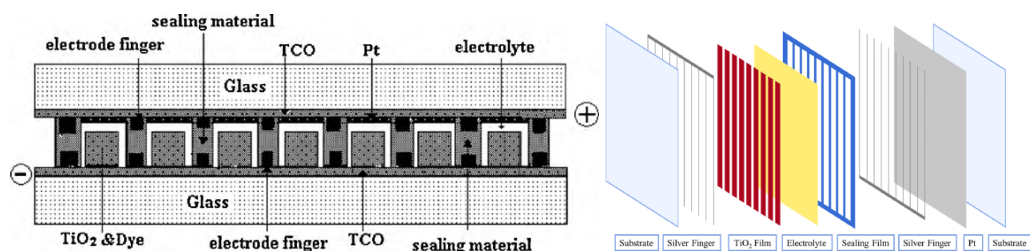


Figura 6.10 Struttura dei moduli con connessione in parallelo [106, 107].

6.6.3 Configurazione dei moduli e loro caratteristica fotovoltaica

A causa della bassa tensione in uscita delle DSSC è conveniente utilizzare delle celle di dimensioni ridotte connesse in serie. Oltre ad assicurare un livello di tensione sufficiente, questa configurazione garantisce un'area attiva e un'efficienza discreta.

Le celle possono avere forma quadrata o rettangolare come mostrato in Figura 6.10 ma generalmente si preferisce la configurazione a strisce perché:

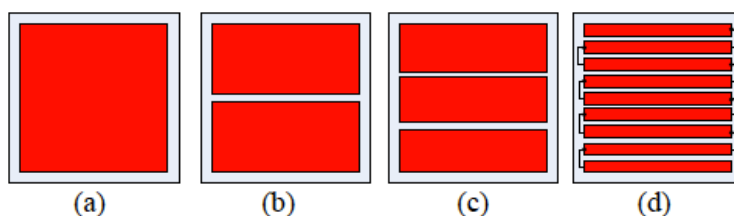


Figura 6.11 Configurazione dei moduli con connessione in serie [108].

- garantiscono una maggiore flessibilità di applicazione per quanto riguarda il numero di celle che compongono un modulo rispetto alle celle quadrate e permettono di ottenere un'area attiva maggiore riducendo lo spazio inutilizzato tra una cella e l'altra.

- Offrono migliori prestazioni grazie alla minore distanza percorsa dagli elettroni per raggiungere le connessioni metalliche che, avendo una resistenza molto minore di quella interna alla cella, assicurano l'efficace trasporto della corrente in tutti il dispositivo. Se si aumentano le dimensioni di una cella quadrata la resistenza del substrato TCO aumenta con il conseguente aumento della resistenza in serie e riduzione del fill factor.
- È di più semplice produzione rispetto a quelle quadrate.

Le interconnessioni tra le celle vengono poste all'estremità delle strisce come rappresentato in Figura 6.10 (d).

Il modulo considerato in questo studio ha dimensioni 20x30 cm², in laboratorio è stata misurata l'area attiva che risulta pari al 56% dell'area totale. Il modulo sarà quindi composto da 12 celle connesse in serie di dimensioni 1x28 cm².

È necessario ricalcolare i parametri fotovoltaici del modulo secondo le equazioni:

$$V_{oc,mod} = \sum_{\text{celle serie}} V_{oc,cella}$$

$$I_{sc,mod} = \min \{I_{sc,cella}\}$$

$$\eta_{mod} = \frac{V_{oc,mod} I_{sc,cella} FF}{PA_{tot}}$$

Nelle Tabelle 6.16 e 6.17 sono confrontati i parametri fotovoltaici caratteristici della cella e del modulo esposti all'irradianza di 1000 W/m² e di 500 lux.

Tabella 6.16 Confronto dei parametri fotovoltaici della cella e del modulo esposti all'irradianza di 1000W/m².

	V _{oc}		I _{sc}		FF		η	
	mV		mA		%		%	
	Cella	Modulo	Cella	Modulo	Cella	Modulo	Cella	Modulo
PEDOT 1000	604	7248	139.79	139.79	45.1	45.1	1.40	0.76
PEDOT 2000	618	7416	135.82	135.82	42.6	42.6	1.31	0.72
PEDOT 2750	595	7140	135.29	135.29	47.5	47.5	1.40	0.76
PEDOT 3500	616	7392	122.35	122.35	47.5	47.5	1.31	0.72
Platino	636	7632	146.13	146.13	56.5	56.5	1.92	1.05

Tabella 6.17 Confronto dei parametri fotovoltaici della cella e del modulo esposti all'irradianza di 500 lux.

	V _{oc}		I _{sc}		FF		η	
	mV		mA		%		%	
	Cella	Modulo	Cella	Modulo	Cella	Modulo	Cella	Modulo
PEDOT 1000	531	6372	3.25	3.25	52.6	52.6	6.48	3.63
PEDOT 2000	527	6324	3.17	3.17	51.9	51.9	6.19	3.47
PEDOT 2750	508	6096	2.54	2.54	55.1	55.1	5.08	2.85
PEDOT 3500	520	6240	2.71	2.71	50.9	50.9	5.11	2.86
Platino	539	6468	2.88	2.88	57.3	57.3	6.35	3.55

La riduzione dell'efficienza è causata dalla riduzione dell'area attiva.

6.6.4 Sviluppo dei pannelli

I pannelli sono costituiti da più moduli connessi in serie o in parallelo in base al valore di tensione e corrente richiesto dal carico. Il sistema viene dimensionato considerando il valore medio dell'irradianza durante l'anno che risulta essere pari a 300 W/m² sull'esterno delle finestre, e di 1000 lux sulle pareti poste all'interno dell'edificio.

Per l'applicazione alle finestre si realizza un pannello composto da 10 moduli, di dimensioni 150 cm x 40 cm connesso a un inverter che con il sistema MPPT (*maximum power point tracking*) permette di lavorare alla massima potenza al variare dell'irraggiamento. Poiché i valori di tensione che si possono ottenere non sono molto elevati, il pannello è accoppiato al microinverter Enphase M250 che, ottimizzato per la gestione di impianti fotovoltaici a bassa potenza, richiede in ingresso una tensione compresa tra 16 V e 48 V e ha rendimento del 95.7%. All'interno dell'edificio la potenza in ingresso può essere considerata costante nel tempo, perciò è possibile connettere i pannelli direttamente al carico.

Le due pareti del divisorio di dimensioni maggiori forniscono parte dell'energia richiesta dall'impianto d'illuminazione, mentre la terza alimenta la centralina del sistema elettronico di regolazione termica dell'impianto di climatizzazione che richiede in ingresso la tensione di 12 V in corrente continua per la potenza di 0.6 W durante il funzionamento e 0.1 W quando è in stand-by.

Nella Tabella 6.18 sono riportati i valori della tensione e della corrente nel punto di massima potenza riferiti al pannello installato sulla superficie della finestra esposto all'irraggiamento di 300 W/m² e 1000 lux.

Tabella 6.18 Tensione e corrente massima prodotti da un pannello installato sulla finestra ed esposto all'irradianza di 300 W/m² e 1000 lux.

	Numero moduli		300 W/m ²		1000 lux	
	In serie	In parallelo	V _{max}	I _{max}	V _{max}	I _{max}
	-	-	V	mA	V	mA
PEDOT 1000	5	2	24.36	97.77	24.36	12.99
PEDOT 2000			23.69	95.13	23.69	12.67
PEDOT 2750			24.11	102.0	24.11	10.17
PEDOT 3500			24.40	105.17	24.40	10.82
Platino			25.03	96.2	25.03	11.52

I risultati ottenuti dalla connessione di più pannelli sono riportati nella Tabella 6.19 per ogni parete del divisorio.

Tabella 6.19 Tensione e corrente massima prodotti da un pannello installato nell'ambiente interno ed esposto all'irradianza di 1000 lux.

		Parete 1	Parete 2	Parete 3	
Superficie disponibile	m ²	9	6	4.2	
Numero di moduli in serie	-	50	50	2	
Numero di moduli in parallelo	-	3	2	35	
PEDOT 1000	V _{max}	V	223.02	223.02	31.22
	I _{max}	mA	14.64	9.76	48.79
PEDOT 2000	V _{max}	V	221.34	221.34	31.00
	I _{max}	mA	14.10	9.40	47.00
PEDOT 2750	V _{max}	V	213.4	213.4	29.87
	I _{max}	mA	12.00	8	40.02
PEDOT 3500	V _{max}	V	218.4	218.4	30.58
	I _{max}	mA	11.80	7.87	39.34
Platino	V _{max}	V	226.4	226.4	31.69
	I _{max}	mA	14.13	9.42	47.11

7 Fabbisogno dell'illuminazione naturale e artificiale

7.1 Introduzione

I moduli che sostituiscono parte delle finestre causano la riduzione della luce incidente in ingresso perché presentano proprietà ottiche differenti.

L'assorbimento della luce da parte della vetrata provoca la riduzione dell'illuminazione naturale nell'edificio con il conseguente aumento del numero di ore in cui è richiesto l'ausilio del sistema di illuminazione artificiale. Al diminuire del coefficiente di trasmissione aumenta il fabbisogno di energia elettrica per l'illuminazione.

7.2 Normativa di riferimento

Nella norma UNI EN 12464-1 "Illuminazione dei luoghi di lavoro" sono indicate le caratteristiche di illuminazione richieste all'interno dei luoghi di lavoro [109].

Per una corretta illuminazione è necessario tenere in considerazione le esigenze di comfort visivo e della necessità di svolgere compiti visivi anche in circostanze difficili e protratte nel tempo.

I requisiti richiesti sono:

- livello adeguato di illuminamento (E_m): in zone occupate in continuazione l'illuminamento mantenuto - che tiene conto del calo di flusso luminoso dovuto all'invecchiamento e all'usura delle lampade - non deve essere inferiore a 200 lux e tale valore deve essere aumentato in funzione della difficoltà, dell'accuratezza e della produttività richiesta.

I valori raccomandati dalla norma nelle zone del compito visivo per gli uffici sono indicati in Tabella 7.1.

Tabella 7.1 Valori minimi di illuminamento nella zona di compito visivo [109].

Tipo di compito visivo	Illuminamento
	lx
Archiviazione, copiatura	300
Scrittura, dattilografia, lettura, elaborazione dati	500
Disegno tecnico	750
Postazioni CAD	500
Sale conferenze e riunioni	500
Ricezione	300

Sulla superficie immediatamente circostante alla zona del compito visivo i valori di illuminamento possono essere inferiori ma non minori dei limiti indicati in Tabella 7.2 per fornire una distribuzione delle luminanze ben equilibrata.

Tabella 7.2 Valori minimi di illuminamento nelle zone circostanti al compito visivo [109].

Illuminamento lx	
Zona di compito visivo	Zona circostante
≥ 750	500
500	300
300	200
≤ 200	Uguale al compito visivo
Uniformità ≥ 0.7	Uniformità ≥ 0.5

L'illuminamento medio delle pareti deve essere superiore a 75 lux, quello del soffitto deve essere maggiore di 50 lux, mentre l'indice di uniformità non deve essere inferiore a 0.1.

- Sufficiente uniformità di illuminamento: l'area del compito visivo deve essere illuminata in modo uniforme. Il rapporto fra fattore di luce diurna minimo e massimo deve essere superiore a 0.1, mentre il rapporto tra l'illuminamento minimo e quello medio deve rispettare i valori indicati dalla norma.

Tabella 7.3 Valori minimi di uniformità dell'illuminazione [109].

Tipo di compito visivo	U ₀
	-
Archiviazione, copiatura	0.40
Scrittura, dattilografia, lettura, elaborazione dati	0.60
Disegno tecnico	0.70
Postazioni CAD	0.60
Sale conferenze e riunioni	0.60
Ricezione	0.60
Archivi	0.40

- Buona distribuzione delle luminanze: è necessaria per evitare zone con un livello di luminanza troppo basso e forti contrasti che possono determinare abbagliamento, e affaticamento visivo. Il livello di contrasto è definito dal rapporto tra la differenza della misura di luminanza in due punti distinti del locale e la luminanza minore.

$$C = \frac{L_{max} - L_{min}}{L_{min}}$$

Tabella 7.4 Valori limite del contrasto [110].

C < 3	tra oggetto e piano di lavoro
C < 10	tra oggetto e ambiente circostante
C < 20	tra sorgente e fondo
C < 40	tra due punti qualunque nel campo normale della vista

Questa caratteristica varia con la direzione di osservazione ed è influenzata dall'illuminamento e dai fattori di riflessioni delle pareti del locale che variano in base al colore.

I valori dei fattori di riflessione consigliati dalla norma sono riportati in Tabella 7.5.

Tabella 7.5 Valori consigliati dei fattori di riflessione in un edificio [109].

Soffitto	-	0.6-0.9
Pareti	-	0.3-0.8
Piani di lavoro	-	0.2-0.6
Pavimento	-	0.1-0.5

- Assenza di abbagliamento molesto: l'abbagliamento è la sensazione visiva che provoca una diminuzione dell'efficienza del compito visivo e fastidio, a causa dell'errata distribuzione di luminanza. È valutato tramite l'indice UGR (*unified glare rating*) introdotto dalla normativa CIE 117:1995 "Discomfort glare in interior lighting". Varia in funzione della posizione dell'osservatore, della luminanza del singolo apparecchio, dello sfondo in cui sono collocati i corpi luminosi e della dimensione dell'installazione e dell'ambiente. È un numero puro che varia da 10 (nessun abbagliamento) a 30 (abbagliamento elevato).

Tabella 7.6 Valori massimi dell'indice UGR nelle zone circostanti al compito visivo [109].

Tipo di compito visivo	UGR
	-
Archiviazione, copiatura	19
Scrittura, dattilografia, lettura, elaborazione dati	19
Disegno tecnico	16
Postazioni CAD	19
Sale conferenze e riunioni	19
Ricezione	22
Archivi	25

Per evitare tale fenomeno è necessario posizionare in modo corretto le postazioni di lavoro e le finestre ed è inoltre possibile utilizzare apparecchi con luminanze limitate e schermature sulle superfici vetrate.

- Buona qualità del colore: le due principali caratteristiche sono l'apparenza del colore e la resa cromatica. L'apparenza del colore è definita dalla temperatura (T_{cp}) che dovrebbe avere un corpo nero affinché la sua radiazione luminosa appaia cromaticamente vicina alla radiazione considerata, la tonalità può essere calda (minore di 3300 K), intermedia (da 3300 K a 5300 K) o fredda (maggiore di 5300 K). L'indice di resa cromatica delle sorgenti e degli ambienti (R_a) indica la qualità del colore restituito da una lampada rispetto a una sorgente luminosa di riferimento. Il valore massimo è 100 e il livello minimo richiesto dalla norma è pari a 80.
- Equilibrio del modellato: indica il rapporto ottimale tra l'illuminazione direzionale e quella diffusa. È calcolato come il rapporto tra l'illuminamento cilindrico e orizzontale in un determinato punto e il suo valore deve essere compreso tra 0.3 e 0.6. L'illuminamento cilindrico è calcolato mediante la media degli illuminamenti sui piani verticali che ruotano attorno al punto considerato. Per garantire il riconoscimento visuale, la norma prevede un valore di 150 lux cilindrici medi per ambienti che richiedono un buon riconoscimento visuale (scuole, uffici, sale riunioni), e 50 lux cilindrici medi per gli altri ambienti. È calcolato per tutta l'area del locale in piani ad altezze da pavimento di 1.2 m per persone sedute e 1.6 m per persone in piedi. L'uniformità dell'illuminamento cilindrico non deve essere minore di 0.1.
- Adeguato illuminamento di postazioni munite di videoterminali: le attrezzature munite di videoterminali possono produrre delle riflessioni che causano abbagliamento molesto. I limiti della luminanza media degli apparecchi che producono riflessi sono riportati in Tabella 7.7.

Tabella 7.7 Valori limite della luminanza degli schermi per evitare l'abbagliamento molesto [109].

Classe degli schermi		elevata luminanza ($L > 200 \text{ cd/m}^2$)	media luminanza ($L \leq 200 \text{ cd/m}^2$)
Schermo piatto per esigenze normali (uffici, scuole)	cd/m^2	≤ 3000	≤ 1500
Schermo piatto per elevate esigenze (CAD, ispezione colori)	cd/m^2	≤ 1500	≤ 1000

7.3 Sorgenti luminose

Le caratteristiche principali di un apparecchio illuminante sono:

- l'efficienza luminosa: è il rapporto tra il flusso luminoso di una sorgente, che rappresenta la quantità di luce emessa nell'unità di tempo, e la potenza elettrica assorbita. È espressa in lumen/watt.
- La resa cromatica.
- La tonalità della luce, definita in funzione dalla temperatura, espressa in kelvin.
- La durata.
- La distribuzione spaziale dell'intensità luminosa.

Le principali sorgenti luminose sono:

- lampada alogena: nel bulbo di vetro è presente un filamento di tungsteno attraverso il quale circola la corrente elettrica e la luce viene prodotta per il suo riscaldamento. Oltre al filamento è presente un gas inerte che ne ritarda l'evaporazione e un gas di un elemento alogeno (iodio, bromo, kripton, xeno) utile per prolungare la durata della lampada e migliorare la qualità della luce. È caratterizzata da un'ottima qualità del colore, ma l'efficienza luminosa non è molto elevata.
- Lampada fluorescente tubolare: la superficie interna del tubo è ricoperta da materiale fluorescente e contiene un gas nobile e una piccola quantità di mercurio liquido. Gli atomi di mercurio, eccitati dal passaggio della corrente, emettono radiazioni nell'ultravioletto trasformate in luce visibile dal contatto con il materiale fluorescente. Presenta una buona efficienza luminosa, ma un'inferiore resa cromatica e necessita dell'alimentatore.
- Lampada fluorescente compatta (CFL): è di dimensioni ridotte rispetto alla tubolare ed è formata da uno o più tubi corti e ricurvi. Ha una buona efficienza energetica e una buona durata.
- LED: è un diodo a giunzione p-n formato da uno strato di materiale semiconduttore drogato che emette fotoni quando sottoposto a una tensione diretta che riduce la barriera di potenziale della giunzione. Presenta numerosi vantaggi quali: l'elevata durata di vita che riduce i costi di manutenzione, l'assenza di sostanze pericolose che ne facilita lo smaltimento, accensione immediata a freddo, flessibilità d'installazione. La resa cromatica e l'efficienza luminosa sono comparabili con i valori delle lampade fluorescenti, ma, a differenza di queste, sviluppano pochissimo calore dovuto alle perdite Joule durante il funzionamento. Inoltre, richiedono correnti molto ridotte permettendo il facile accoppiamento con i sistemi alimentati da fonti rinnovabili. Il principale svantaggio è l'elevato costo iniziale.

Tabella 7.8 Principali caratteristiche delle diverse tipologie di lampade.

Tipo di lampada	Efficienza luminosa	Temperatura di colore	Indice di resa cromatica	Durata media
	lm/W	K	-	h
Alogena	15 ÷ 25	2900 ÷ 3200	100	2000 ÷ 4000
Fluorescente tubolare	50 ÷ 120	2700 ÷ 6500	60 ÷ 90	10000 ÷ 24000
Fluorescente compatta	70 ÷ 90	2700 ÷ 6000	80 ÷ 90	6000 ÷ 15000
LED	40 ÷ 130	3000 ÷ 9000	60 ÷ 97	30000 ÷ 50000

7.4 Illuminazione naturale

Per lo studio dell'illuminamento naturale sarebbe necessario considerare le finestre come sorgenti luminose e calcolare punto per punto i valori dell'illuminamento, ma normalmente si fa riferimento a un metodo semplificato che consiste nel calcolo dell'indice del fattore di luce diurna.

Il fattore di luce diurna (FLD) è definito come il rapporto tra l'illuminamento orizzontale interno dovuto alle sole sorgenti di luce naturale (E_{in}) e quello esterno misurato su un piano orizzontale non esposto a irraggiamento solare diretto e privo di ostruzioni in cielo (E_{out}):

$$FLD = \frac{E_{in}}{E_{out}} \cdot 100$$

Per determinare la distribuzione dell'illuminazione naturale negli interni e gli effetti dovuti alla direzionalità della luce è necessario conoscere la distribuzione di luminanze per ogni punto della calotta emisferica. Tale dato è difficile da definire in quanto varia con lo spazio e nel tempo, si può però fare riferimento a dei modelli per le condizioni standard.

Il modello di cielo coperto standard definito dalla Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), corrisponde alla situazione di un'atmosfera limpida e secca con cielo completamente coperto da nuvole chiare che impediscono la percezione diretta del sole. Per ogni punto del cielo la luminanza dipende dal valore che assume allo zenit ed è calcolata secondo l'equazione di Moon e Spencer [111]:

$$L_p = L_z \left[\frac{1 + 2 \sin(z_s)}{3} \right]$$

dove:

L_p è la luminanza nel punto considerato sulla volta celeste;

L_z è la luminanza allo zenit;

z_s è l'angolo zenitale che individua l'altezza del sole in gradi.

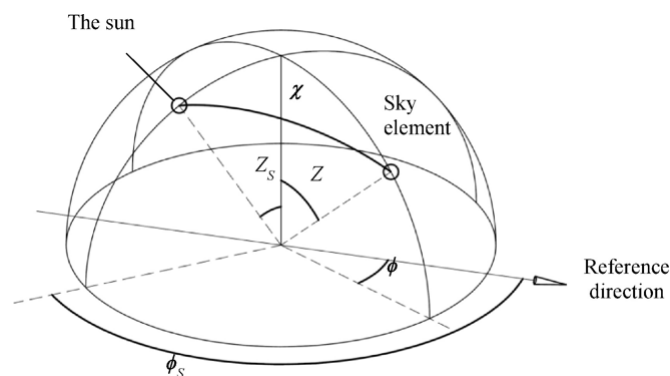


Figura 7.1 Rappresentazione della volta celeste con l'indicazione dell'angolo zenitale [112].

Il modello di cielo sereno standard CIE segue il moto apparente del sole prevedendo una distribuzione di luminanza variabile nel tempo. La luminanza nel punto considerato sulla volta celeste è espressa in funzione della distanza angolare dal sole e dallo zenit e dall'altezza del sole sull'orizzontale.

Il fattore di luce diurna può essere definito solo nelle condizioni rappresentate dal modello cielo coperto standard in quanto, in caso di adozione del modello cielo sereno standard, l'illuminamento interno non dipenderebbe unicamente da quello esterno ma anche dalla posizione del sole e non potrebbe essere descritto in regime stazionario perché la distribuzione della luce non sarebbe costante nel tempo.

I principali metodi di calcolo del FLD sono:

- modello di calcolo puntuale che tiene conto di tre componenti della luce incidente su un punto di valutazione:
 - componente diretta proveniente da sorgenti primarie esterne: sole e volta celeste (*sky component*);
 - componente riflessa da ostruzioni e superfici esterne (*externally reflected component*);
 - componente riflessa dalle superfici interne (*internally reflected component*).

La somma di questi tre valori espressi in percentuale, moltiplicata per opportuni coefficienti correttivi che dipendono dal grado di pulizia dell'elemento trasparente, dal fattore di trasmissione del vetro e dal rapporto tra la superficie trasparente e l'area della finestra, fornisce il FLD.

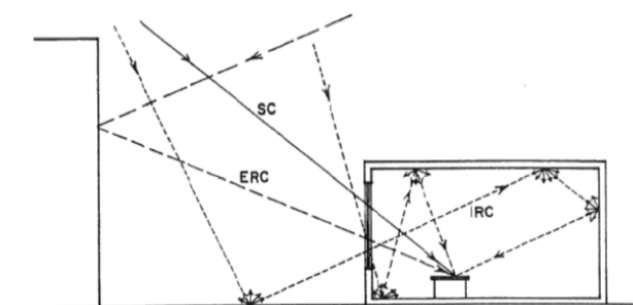


Figura 7.2 Rappresentazione delle tre componenti di luce incidente in un punto [113].

- Modello in scala: consente di prevedere le condizioni di illuminazione naturale in spazi confinati, misurando direttamente le grandezze fotometriche, sotto un cielo reale o artificiale. È efficace specialmente per sistemi con geometrie complesse.
- Metodo del flusso totale: è possibile calcolare il valore medio del fattore di luce diurna in modo approssimato, non tenendo conto, ad esempio, della geometria della finestra e del locale e della posizione della finestra.

$$FLD = \frac{\varepsilon \Psi A_v \tau}{(1 - \rho_m) A_{tot}}$$

dove:

A_v è l'area vetrata;

τ è il coefficiente di trasmissione del vetro, adimensionale;

ρ_m è il coefficiente adimensionale medio di riflessione delle superfici interne del locale, compresa la finestra:

$$\rho_m = \frac{\sum \rho_i A_i}{A_{tot}}$$

A_{tot} è l'area totale delle superfici interne dell'ambiente;

ε è il fattore finestra, rapporto tra flusso luminoso esterno sul piano verticale dell'elemento trasparente e quello su un piano orizzontale esterno. Tiene conto delle ostruzioni esterne e della riflessione sul terreno (albedo).

Ψ è il coefficiente adimensionale di riduzione del fattore finestra, dovuto all'arretramento della superficie della finestra rispetto al profilo esterno della facciata.

Il coefficiente di riduzione del fattore finestra Ψ può essere ricavato dal grafico rappresentato in Figura 7.3 noti i rapporti dell'altezza della finestra (h_f) e della luce netta della finestra (L) con lo spessore dello stipite (p).

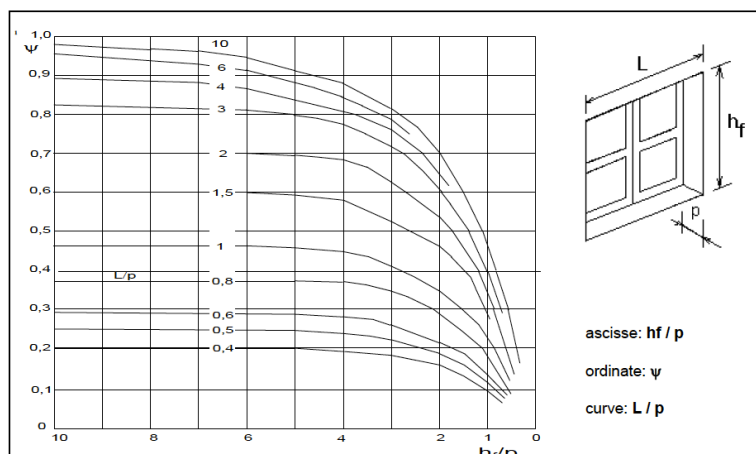


Figura 7.3 Valore del coefficiente di riduzione del fattore finestra in funzione dei rapporti L/p e h_f/p [114].

Il valore del fattore finestra ε può essere ricavato dalla Figura 7.4, nota l'altezza della finestra dal piano stradale, l'altezza delle ostruzioni e la larghezza della strada.

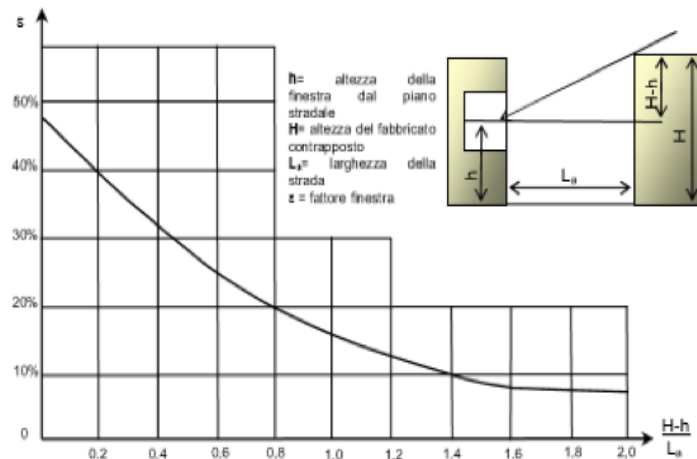


Figura 7.4 Valore del fattore finestra al variare della distanza e dell'altezza delle ostruzioni esterne [114].

In caso di ostruzione orizzontale nella parte superiore e ostruzione frontale è possibile calcolare il fattore finestra con la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{\sin \alpha_2 - \sin \alpha}{2}$$

dove α è l'angolo formato tra il piano orizzontale e la retta passante per la base della finestra e tangente all'ostacolo esterno (0° in assenza di ostruzioni) e α_2 è l'angolo che si forma tra il piano orizzontale e la retta passante per la base della finestra e l'estremo dell'ostacolo superiore.

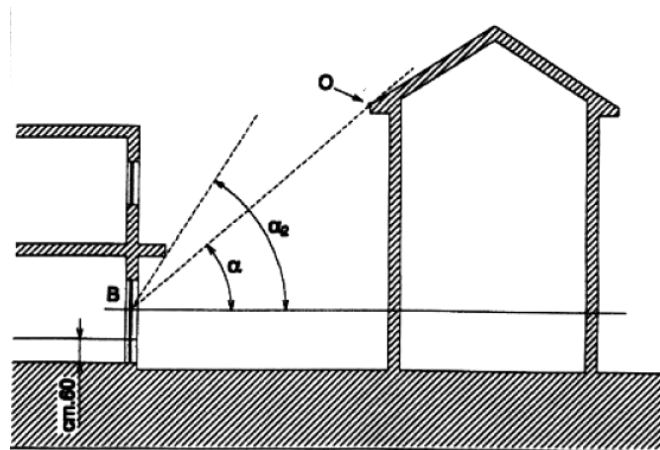


Figura 7.5 Angoli di ostruzione dovuti alla presenza di ostacoli verticali e orizzontali [115].

I valori limite del fattore di luce diurno prescritti dalla norma in base alla destinazione d'uso del locale sono riportati in Tabella 7.9.

Tabella 7.9 Valore minimo del fattore di luce diurna richiesto [116].

Funzione	FLD _m		
	≥ 1	≥ 2	≥ 3
Edilizia residenziale (D.M. 5/5/75)	Locali di abitazione (edifici esistenti)	Locali di abitazione (nuove costruzioni)	
Edilizia scolastica (D.M. 18/12/75)	Uffici, scale, servizi igienici	Palestre, refettori	Ambienti ad uso didattico
Edilizia ospedaliera (Circ. Min. LL. PP. n. 13011, 22/11/74)	Uffici, scale, servizi igienici	Palestre, refettori	Ambienti di degenza, diagnostica, laboratori
Usi diversi da abitativi, scolastici, ospedalieri	Spazi per attività plurime	Spazi per attività principale e postazioni fisse di lavoro	

Noto il fattore di luce diurna è possibile calcolare l'illuminamento esterno necessario a garantire l'illuminazione richiesta sul piano di lavoro, espresso in lux:

$$E_{out} = \frac{E_{in}}{FLD} * 100$$

Dal diagramma di Dresler rappresentato in Figura 7.6 è possibile valutare la percentuale di tempo tra le 9:00 e le 17:00 in cui la luce naturale è sufficiente per l'illuminamento dell'ambiente interno a una data latitudine.

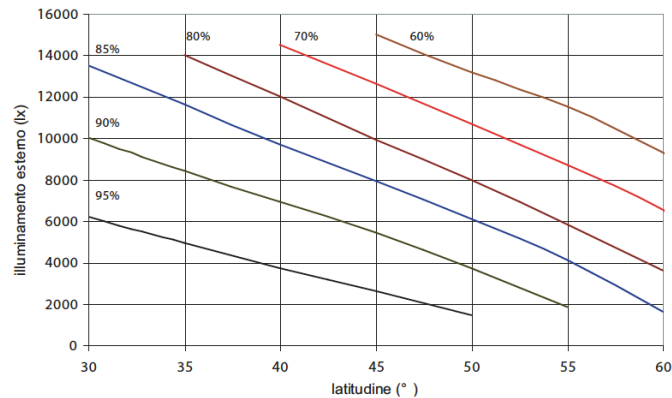


Figura 7.6 Diagramma di Dresler: percentuale di tempo in cui l'illuminazione naturale è sufficiente in funzione dell'illuminamento esterno e della latitudine [117].

Tuttavia, questi grafici non riportano i dati per valori di illuminamento esterno superiori a 15000 lux, per cui oltre a questo valore la percentuale di tempo in cui è sufficiente la luce naturale è considerata pari a 0%.

7.5 Illuminazione artificiale

Il fabbisogno di illuminazione artificiale può essere calcolato con metodi puntuali o con il metodo del flusso totale, di più semplice applicazione ma meno preciso.

Tra i metodi puntuali vengono utilizzati:

- metodo *ray-tracing*: determina l'illuminamento generato dalla sorgente punto per punto tenendo conto della componente diretta e di quella riflessa dalle pareti, seguendo a ritroso l'ipotetico percorso di alcuni raggi luminosi che dall'occhio dell'osservatore vanno a colpire le sorgenti luminose.
- Metodo *radiosity*: determina le radianze nell'ambiente (flusso luminoso emesso per unità di area) ipotizzando un comportamento perfettamente diffondente di tutti gli elementi. Le superfici sono suddivise in modo discreto tramite *mesh* 3D e il calcolo di energia scambiata avviene tra una singola *mesh* e tutte le altre.

Il metodo del flusso totale mette in relazione il flusso totale uniforme emesso dalla sorgente con l'illuminamento medio uniforme su una superficie:

$$\phi_{tot} = \frac{EA}{F_m F_u}$$

in cui:

ϕ_{tot} è il flusso totale emesso dalla sorgente luminosa;

E è l'illuminamento medio richiesto sulla superficie in cui viene svolto il compito visivo;

A è l'area della superficie sulla quale è richiesto l'illuminamento E;

F_m è il fattore di manutenzione che tiene conto del diminuire delle prestazioni delle luminarie a causa dell'invecchiamento e dello sporco, in modo da garantire l'illuminamento medio richiesto per tutta la durata dell'impianto. I valori possono essere ricavati dall'ultima colonna di Tabella 7.13, suddivisi in tre classi a seconda della frequenza della pulizia: buono, medio, scarso.

F_u è il fattore di utilizzazione, ottenuto dal rapporto tra il flusso incidente sul piano utile e il flusso totale emesso. Dipende dalla geometria del locale, dalle caratteristiche delle pareti e degli apparecchi illuminanti.

Per il calcolo del fattore di utilizzazione è necessario valutare l'indice del locale che descrive la geometria dell'ambiente:

$$i = \frac{ab}{(a+b)h} \quad \text{per illuminazione diretta, semidiretta o mista}$$
$$i = \frac{ab}{(a+b)h'} \quad \text{per illuminazione indiretta o semidiretta}$$

dove a e b sono le dimensioni della superficie del locale, h è la distanza delle luminarie dalla superficie utile e h' rappresenta la distanza del soffitto dalla superficie utile. Tutte le dimensioni sono espresse in metri.

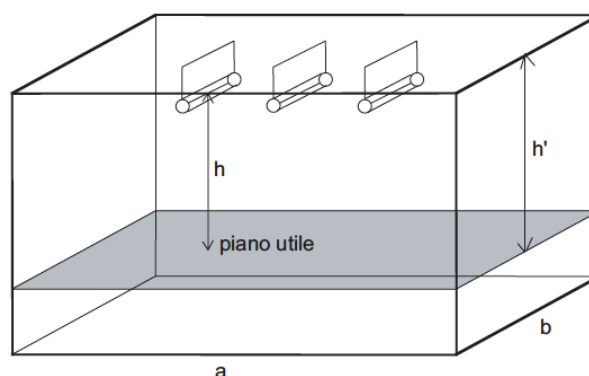


Figura 7.7 Parametri geometrici necessari per la determinazione dell'indice del locale [117].

Noto l'indice del locale è possibile definire la classe del locale dalla Tabella 7.10.

Tabella 7.10 Classe del locale in funzione del valore dell'indice del locale [110].

Classe del locale	Indice del locale	Classe del locale	Indice del locale
A	4.50 – 6.00	F	1.38 – 1.75
B	3.50 – 4.50	G	1.12 – 1.38
C	2.75 – 3.50	H	0.90 – 1.12
D	2.25 – 2.75	I	0.70 – 0.90
E	1.75 – 2.25	J	0.50 – 0.70

I principali valori di riflessione dei colori delle pareti sono riportati in Tabella 7.11.

Tabella 7.11 Fattori di riflessione delle pareti in funzione del colore [110].

Tinta	Coefficiente di riflessione	Tinta	Coefficiente di riflessione
Bianco	0.90-0.75	Azzurro	0.45-0.40
Avorio	0.85-0.80	Grigio	0.40-0.15
Crema	0.80-0.70	Grigio scuro, marrone	0.15-0.05
Giallo	0.70-0.60	Blu, verde e rosso	0.10-0.05
Rosa	0.60-0.45	Nero	0.04-0.01

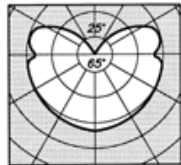
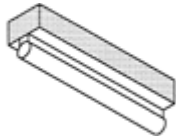
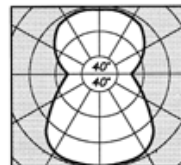
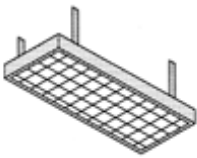
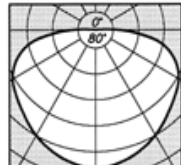
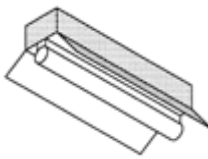
Gli apparecchi illuminanti si possono distinguere per il diverso sistema di illuminazione in funzione della percentuale di flusso luminoso diretto verso il basso.

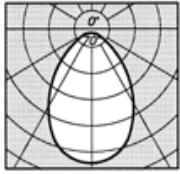

Tabella 7.12 Classificazione dell'illuminazione in funzione della percentuale di flusso diretto verso il basso [117].

Tipo di illuminazione	Frazione di flusso rivolto verso il basso
Diretta	>90
Semidiretta	60-90
Mista	40-60
Semi-indiretta	10-40
Indiretta	<10

Noti l'indice del locale, i fattori di riflessione delle pareti interne e la tipologia di luminarie che si vogliono installare è possibile ricavare il valore del fattore di utilizzazione da alcune tabelle di cui è riportato un esempio.

Tabella 7.13 Coefficiente di utilizzazione per alcune tipologie di luminarie [117].

Curva fotometrica	Indice locale	Coefficiente di utilizzazione								Fattore di manutenzione		
		J	I	H	G	F	E	D	C	0.8	0.7	0.6
Illuminazione semidiretta 	J	0.28	0.22	0.18	0.26	0.21	0.18	0.20	0.17	Plafoniera nuda o con coppa diffondente 		
	I	0.35	0.29	0.25	0.33	0.27	0.24	0.26	0.24			
	H	0.39	0.33	0.30	0.37	0.32	0.28	0.30	0.27			
	G	0.45	0.38	0.33	0.40	0.36	0.32	0.33	0.30			
	F	0.49	0.42	0.37	0.43	0.39	0.34	0.37	0.33			
	E	0.56	0.50	0.44	0.49	0.44	0.40	0.42	0.38			
	D	0.60	0.55	0.50	0.53	0.48	0.44	0.47	0.44			
	C	0.64	0.59	0.54	0.56	0.51	0.47	0.50	0.47			
	B	0.68	0.62	0.59	0.61	0.56	0.53	0.54	0.52			
	A	0.70	0.65	0.62	0.65	0.62	0.60	0.58	0.57	0.8	0.7	0.6
Illuminazione mista 	J	0.26	0.23	0.21	0.23	0.21	0.19	0.19	0.17	Diffusore 		
	I	0.32	0.29	0.27	0.28	0.26	0.24	0.23	0.21			
	H	0.37	0.33	0.31	0.31	0.29	0.27	0.26	0.24			
	G	0.40	0.36	0.34	0.34	0.31	0.30	0.28	0.26			
	F	0.42	0.39	0.36	0.36	0.33	0.32	0.30	0.28			
	E	0.46	0.43	0.40	0.41	0.38	0.35	0.32	0.30			
	D	0.50	0.46	0.43	0.44	0.40	0.39	0.34	0.33			
	C	0.52	0.48	0.45	0.46	0.44	0.41	0.37	0.36			
	B	0.55	0.52	0.49	0.48	0.46	0.45	0.39	0.38			
	A	0.57	0.54	0.51	0.49	0.47	0.46	0.42	0.41	0.75	0.7	0.65
Illuminazione diretta 	J	0.38	0.32	0.28	0.37	0.32	0.28	0.31	0.28	Riflettore a fascio largo 		
	I	0.46	0.42	0.38	0.46	0.41	0.38	0.41	0.38			
	H	0.50	0.46	0.43	0.50	0.46	0.43	0.46	0.43			
	G	0.54	0.50	0.48	0.53	0.50	0.47	0.49	0.47			
	F	0.58	0.54	0.51	0.56	0.53	0.50	0.52	0.50			
	E	0.62	0.59	0.56	0.60	0.58	0.56	0.58	0.56			
	D	0.67	0.64	0.61	0.65	0.63	0.61	0.62	0.61			
	C	0.69	0.66	0.63	0.67	0.65	0.63	0.64	0.62			

Curva fotometrica	Indice locale	Coefficiente di utilizzazione								Fattore di manutenzione			
Illuminazione diretta 	B	0.72	0.70	0.67	0.70	0.68	0.66	0.67	0.66	Riflettore a fascio medio 	0.75	0.65	0.55
	A	0.74	0.71	0.69	0.72	0.70	0.68	0.69	0.67				
	J	0.35	0.32	0.30	0.35	0.32	0.30	0.32	0.30				
	I	0.43	0.39	0.37	0.42	0.39	0.37	0.39	0.37				
	H	0.48	0.45	0.42	0.47	0.44	0.42	0.43	0.41				
	G	0.53	0.50	0.47	0.52	0.49	0.47	0.48	0.46				
	F	0.57	0.53	0.50	0.55	0.52	0.50	0.52	0.50				
	E	0.61	0.57	0.55	0.59	0.57	0.54	0.56	0.54				
	D	0.64	0.61	0.59	0.62	0.60	0.58	0.59	0.57				
	C	0.66	0.63	0.61	0.63	0.61	0.60	0.61	0.59				
	B	0.68	0.66	0.63	0.66	0.64	0.63	0.63	0.62				
A	0.69	0.67	0.66	0.67	0.66	0.64	0.65	0.63	0.75	0.65	0.55		
Fattore di riflessione pareti		50%	30%	10%	50%	30%	10%	30%	10%				
Fattore di riflessione soffitto		75%			50%			30%					

Il numero di apparecchi che sarà necessario installare è pari a:

$$N = \frac{\phi_{tot}}{n \Phi_{lum}}$$

dove:

ϕ_{tot} è il flusso luminoso totale emesso;

N è il numero di lampade per luminaria;

Φ_{lum} è il flusso unitario nominale della luminaria.

7.5.1 Fabbisogno elettrico

Nota il dimensionamento illuminotecnico è possibile calcolare il consumo elettrico annuo:

$$E = P_{L,TOT} h_a$$

$P_{L,TOT}$ è la potenza totale installata, pari al prodotto della potenza nominale di ogni luminaria per il numero di apparecchi installati, h_a è il numero di ore in cui l'illuminamento è attivo, calcolato come frazione di tempo di lavoro annuale (h_{tot}), pari a 8 ore nei giorni feriali.

$$h_a = h_{tot}(1 - F_l)$$

F_l è la frazione di tempo in cui la luce naturale è sufficiente a mantenere l'illuminazione richiesta, si può ricavare dal diagramma di Dresler (Figura 7.6).

7.6 Calcolo del fabbisogno elettrico per l'illuminazione dell'edificio

Per il calcolo del fattore di luce diurna si ipotizza che il locale sia nella posizione ottimale, con le finestre prive di schermature orizzontali o verticali, per cui il fattore finestra ϵ e quello di riduzione ψ sono massimi.

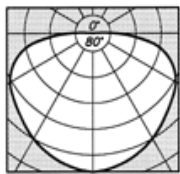
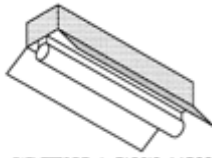
Tabella 7.14 Parametri per il calcolo del fattore di luce diurna e dell'illuminamento esterno e risultati.

		Vetro	PEDOT 1000	PEDOT 2000	PEDOT 2750	PEDOT 3500	Platino
Fattore finestra	-	0.48					
Fattore di riduzione	-	1					
Coefficiente di riflessione	-	0.51	0.47	0.47	0.48	0.48	0.46
FLD _m	-	2.9	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Illuminamento esterno	lx	17797	19911	19788	19734	19611	20188

Essendo l'illuminamento esterno richiesto maggiore di 15 000 lux, si assume la percentuale di tempo in cui non è necessaria la luce artificiale pari a 0% in tutti i casi studiati.

Per valutare il numero di apparecchi necessari per rispettare i valori di illuminamento richiesti è necessario in primo luogo calcolare il fattore di utilizzazione delle lampade: l'indice del locale, pari a 1.44, corrisponde alla classe F. Facendo riferimento a una luminaria che emette luce principalmente diretta, essendo i pannelli LED fissati al soffitto, dalla Tabella 7.15 è possibile ricavare il valore del coefficiente di utilizzazione pari a 0.58.

Tabella 7.15 Individuazione del coefficiente di utilizzazione [117].

Curva fotometrica	Indice locale	Coefficiente di utilizzazione								Fattore di manutenzione		
Illuminazione diretta d= h 	J	0.38	0.32	0.28	0.37	0.32	0.28	0.31	0.28	Riflettore a fascio largo 		
	I	0.46	0.42	0.38	0.46	0.41	0.38	0.41	0.38			
	H	0.50	0.46	0.43	0.50	0.46	0.43	0.46	0.43			
	G	0.54	0.50	0.48	0.53	0.50	0.47	0.49	0.47			
	F	0.58	0.54	0.51	0.56	0.53	0.50	0.52	0.50			
	E	0.62	0.59	0.56	0.60	0.58	0.56	0.58	0.56			
	D	0.67	0.64	0.61	0.65	0.63	0.61	0.62	0.61			
	C	0.69	0.66	0.63	0.67	0.65	0.63	0.64	0.62			
	B	0.72	0.70	0.67	0.70	0.68	0.66	0.67	0.66			
	A	0.74	0.71	0.69	0.72	0.70	0.68	0.69	0.67			

Il numero di lampade necessarie può essere ora ricavato mediante i parametri riportati in Tabella 7.16.

Tabella 7.16 Parametri necessari al calcolo del numero di luminarie e risultato.

Illuminamento richiesto	lx	500
Distanza tra lampada e piano di lavoro	m	2.25
Indice del locale	-	1.44
Fattore di utilizzazione	-	0.58
Fattore di manutenzione	-	0.75
Flusso luminoso unitario	lm	5950
Numero di lampade necessarie	-	8

La potenza totale installata è di 432 W e il consumo di energia elettrica annuo dovuto all'illuminazione è calcolato come il prodotto della potenza installata per il numero di ore in cui l'illuminazione è attiva. Dato che dal diagramma di Dresler si ricava che la luce artificiale è necessaria per tutto il tempo in cui l'ufficio è occupato, il numero di ore in cui le luminarie sono accese in un anno è pari a 2023 h.

Il fabbisogno di energia elettrica in un anno è pari a 878 kWh che equivale all'energia specifica di 21 kWh/m².

7.7 Simulazione dell'illuminazione naturale

I modelli di calcolo del fattore di luce diurna e del flusso totale sono dei metodi approssimativi soprattutto per lo studio di locali, come quello che si sta considerando, che al loro interno presentano una geometria complessa.

Per ottenere una valutazione puntuale dei valori precedentemente calcolati si è utilizzato il software di simulazione ReluxPro, rilasciato dall'azienda Relux Informatic AG, in grado di determinare i parametri di illuminamento naturale ed artificiale all'interno di un edificio, considerando la localizzazione dell'edificio, l'orientamento e la posizione delle superfici vetrate.

Nel programma è necessario impostare:

- le dimensioni dell'edificio e la sua geometria interna;
- la localizzazione del sito per mezzo delle coordinate di latitudine e longitudine;
- i parametri ottici delle superfici interne.

Nella Figura 7.8 è riportata la vista del locale in tre dimensioni.



Figura 7.8 Vista del locale in 3D.

Impostando l'orientamento, la data e l'orario è possibile determinare l'illuminamento naturale all'interno dell'edificio, sia sulla superficie utile, sia sui singoli piani di compito visivo.

È inoltre possibile selezionare due differenti modelli di calcolo delle luminanze della volta celeste: cielo coperto standard e cielo sereno standard CIE.

A titolo d'esempio si riportano in Tabella 7.17 i risultati della simulazione della sola luce naturale per il giorno 15 marzo alle 9:00, 12:00 e 17:00 con due finestre esposte a Sud e la terza a Ovest.

Tabella 7.17 Illuminamento sulle aree del compito visivo ottenuto dalle simulazioni con ReluxPro.

			Vetro di riferimento			PEDOT 3500		
			9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00
Superficie utile	Minimo	lx	26	102	80	24	61	57
	Medio		1320	5270	2130	877	1460	1550
	Massimo		17400	37700	12700	16800	9610	12400
Area compito visivo 1	Minimo	lx	995	682	186	400	377	116
	Medio		7560	11300	496	1780	2950	307
	Massimo		17700	36600	740	4150	8570	480
Area compito visivo 2	Minimo	lx	240	366	935	147	238	668
	Medio		352	530	6200	244	355	5880
	Massimo		504	803	11900	374	565	11600
Area compito visivo 3	Minimo	lx	587	1440	639	333	786	330
	Medio		814	18100	2900	496	4560	872
	Massimo		1200	37100	10400	793	9050	2720
Superficie utile 500 lux		%	40	59	59	17	35	26

Nelle Figure 7.9, 7.10 e 7.11 sono rappresentate i livelli di illuminamento medio all'interno della stanza alle ore 9:00, 12:00 e 17:00, mentre in Figura 7.12 è rappresentata la distribuzione della luminanza alle ore 12:00.

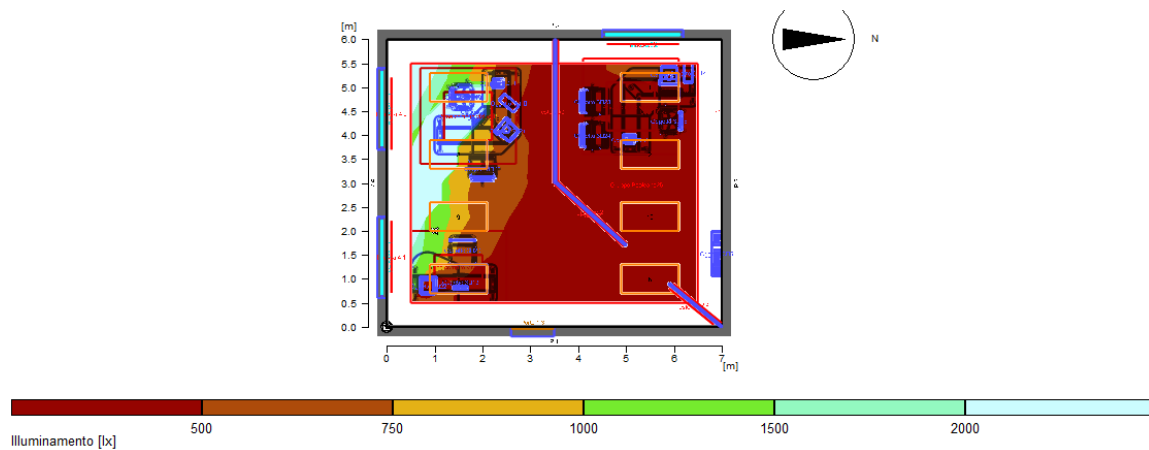


Figura 7.9 Illuminamento naturale ore 9:00.

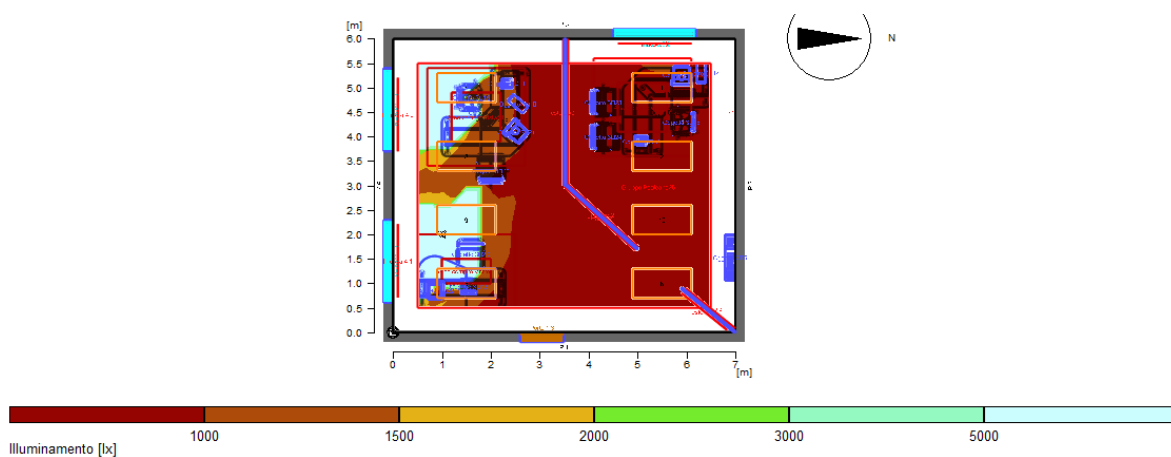


Figura 7.10 Illuminamento naturale ore 12:00.

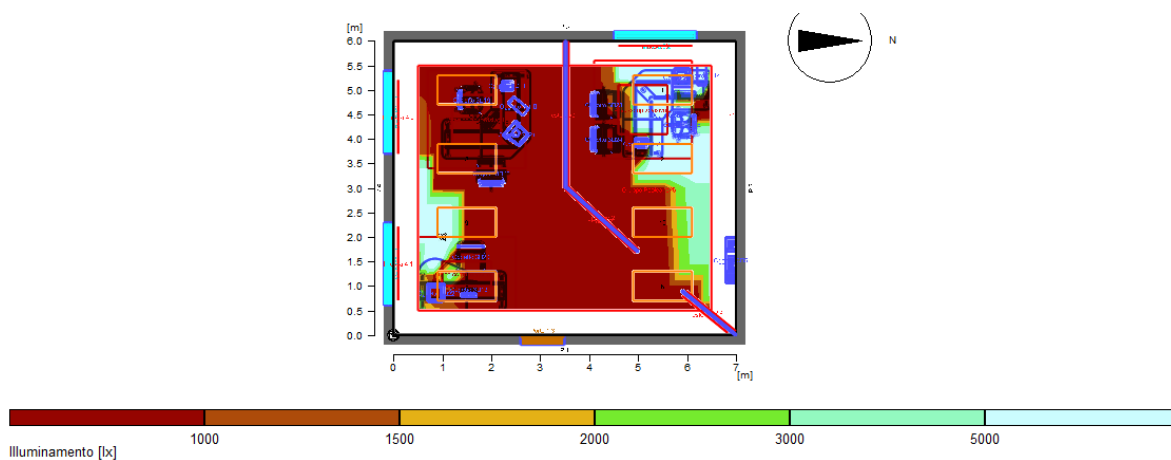


Figura 7.11 Illuminamento naturale ore 17:00.



Figura 7.12 Distribuzione luminanza ore 12:00.

È possibile, inoltre, ricalcolare il valore del fattore di luce diurna.

Tabella 7.18 Valore del fattore di luce diurna calcolato con ReluxPro.

		Vetro di riferimento	DSSC 1000	DSSC 2000	DSSC 2750	DSSC 3500	DSSC Platino
FLD _m	-	2.5	2.30	2.31	2.31	2.32	2.28
Uniformità	-	0.11					
Illuminamento esterno	lx	20000	21739	21645	21645	21551	21929

La rappresentazione grafica è riportata nelle Figure 7.13 e 7.14.

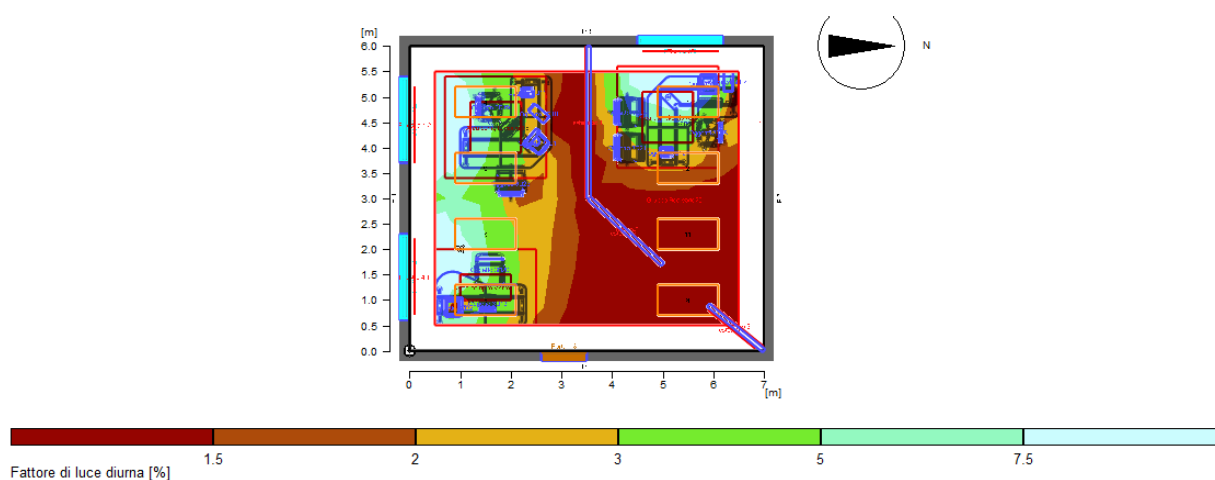


Figura 7.13 Distribuzione del FLD senza DSSC.

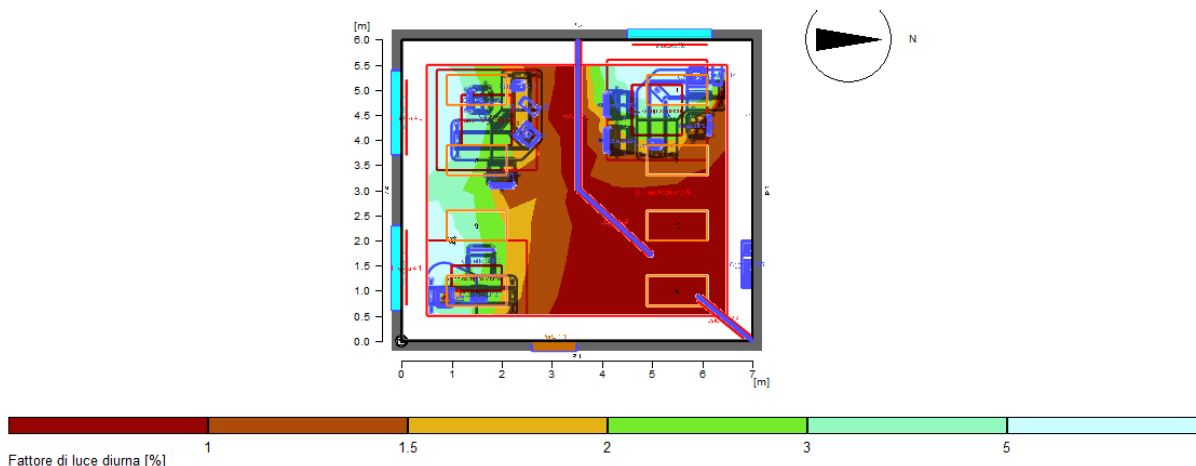


Figura 7.14 Distribuzione del FLD con DSSC.

Si nota come il calcolo precedentemente svolto fosse solamente un'approssimazione. Anche in questo caso, comunque, il valore richiesto dalla norma (FLD superiore al 2% negli spazi per attività principale ed attorno alle postazioni fisse di lavoro) viene rispettato con ogni tipologia di finestra studiata.

ReluxPro è inoltre in grado di simulare il consumo annuo di energia elettrica considerando gli apporti solari esterni che permettono di non mantenere le luci accese durante tutto il giorno e di non accendere tutte le luci contemporaneamente, ma solo un numero sufficiente a soddisfare la richiesta di illuminazione. È necessario impostare, oltre ai valori di illuminamento e FLD, l'orario di occupazione dell'edificio e la probabilità di presenza del sole.

Con questa valutazione il consumo di energia annuo si riduce a 340 kWh nel caso in cui non siano installati i pannelli, a 385 kWh in presenza delle DSSC, che corrisponde a un aumento del consumo del 13%.

Con la stessa applicazione è anche possibile analizzare altri parametri che assicurano il benessere visivo, quali l'abbagliamento, l'uniformità dell'illuminamento, il modellato. Questi valori dipendono dalla posizione dell'osservatore, dalla posizione del sole e dall'orientamento delle finestre.

A titolo di esempio, sono riportati in Tabella 7.19 i risultati della simulazione riferita al 15 marzo alle ore 12:00, in cui l'irradianza solare è prossima ai valori massimi, e al 15 gennaio alle ore 9:00, quando l'irradianza è minima.

Tabella 7.19 Valori di illuminamento cilindrico, uniformità e modellato.

		Marzo			Gennaio		
		Vetro	DSSC 3500	DSSC Platino	Vetro	DSSC 3500	DSSC Platino
UGR	-	10					
Illuminamento cilindrico 1.2 m	lx	3970	1640	1480	997	932	927
Uniformità 1.2 m	-	0.1	0.18	0.21	0.20	0.23	0.24
Modellato 1.2 m	-	0.59	0.45	0.41	0.46	0.60	0.59

		Marzo			Gennaio		
		Vetro	DSSC 3500	DSSC Platino	Vetro	DSSC 3500	DSSC Platino
Illuminamento cilindrico 1.6 m	lx	1170	1150	1140	957	734	719
Uniformità 1.6 m	-	0.23	0.22	0.22	0.22	0.26	0.27
Modellato 1.6 m	-	0.34	0.32	0.32	0.44	0.47	0.46

Tutti i valori rispettano i limiti che garantiscono il comfort visivo.

8 Fabbisogno energetico per il riscaldamento e il raffrescamento

8.1 Introduzione

Per l'analisi di fattibilità dell'applicazione alle finestre delle celle sensibilizzate a colorante è necessario considerare la variazione della richiesta di energia termica per la climatizzazione. La trasmittanza energetica solare delle DSSC è inferiore a quella del vetro, perciò gli apporti solari gratuiti diminuiscono determinando la variazione del fabbisogno di calore.

8.2 Normativa

La norma UNI EN ISO 13790:2008 [118] fornisce i criteri per la valutazione della prestazione globale dell'edificio per mezzo di metodi di calcolo del fabbisogno energetico per il riscaldamento e il raffrescamento.

I parametri che vengono calcolati sono:

- lo scambio termico per trasmissione tra l'ambiente climatizzato e l'ambiente esterno dovuto alla differenza tra la temperatura della zona climatizzata e quella esterna.
- Lo scambio termico per ventilazione dovuto alla differenza tra la temperatura della zona climatizzata e quella dell'aria in ingresso.
- Lo scambio termico per trasmissione e ventilazione tra zone adiacenti interne all'edificio.
- L'apporto termico dovuto al calore dissipato o assorbito da sorgenti di calore interne che comprendono: il calore metabolico degli occupanti e quello dissipato dai dispositivi di illuminazione, il calore dissipato o assorbito dagli impianti di acqua calda, di rete, reflua e dagli impianti di riscaldamento, raffrescamento e ventilazione, il calore proveniente o diretto a processi e prodotti.
- L'apporto termico solare attraverso le finestre e tramite l'assorbimento degli elementi edilizi opachi che dipende dalla radiazione solare incidente, dall'orientamento delle aree di captazione, dalla presenza di sistemi ombreggianti permanenti o mobili, dalla trasmittanza e dall'assorbimento solare degli elementi dell'edificio.
- L'accumulo o il rilascio di calore della massa dell'edificio. La quantità netta del calore accumulato e rilasciato diventa trascurabile nel bilancio energetico su lungo periodo (mese).
- Il fabbisogno termico annuale per il riscaldamento e il raffrescamento.

Sono state sviluppate due principali tipologie di metodi di calcolo:

- metodi quasi stazionari: sono utilizzati per i calcoli riferiti a un intervallo di tempo sufficientemente lungo (mese, stagione) per consentire l'approssimazione degli effetti

dinamici con un fattore di utilizzazione determinato empiricamente. I risultati su base annuale sono corretti, mentre quelli riferiti ai periodi prossimi all'inizio o alla fine della stagione di riscaldamento o raffrescamento possono presentare elevati errori.

- Metodi dinamici: sono utilizzati per passi di tempo brevi tenendo in considerazione l'accumulo e il rilascio di calore della massa dell'edifici.

Per ogni metodo di calcolo è necessario identificare i confini costituiti da tutti gli elementi edilizi che separano l'ambiente climatizzato dall'esterno. La suddivisione dell'edificio in diverse zone termiche non è richiesta qualora siano verificate tutte le condizioni elencate:

- le temperature di regolazione degli ambienti climatizzati non differiscono di oltre 4 K;
- gli ambienti sono serviti dallo stesso impianto di riscaldamento e raffrescamento;
- l'80% degli ambienti è servito dallo stesso impianto di ventilazione, se presente;
- la quantità di aria di ventilazione negli ambienti non differisce di oltre un fattore 4 all'interno dell'80% degli ambienti.

Di seguito sono riportate le indicazioni per il calcolo del fabbisogno energetico conforme al metodo di calcolo quasi stazionario, mensile e riferito a una singola zona termica.

La temperatura di regolazione per il riscaldamento ($T_{in,H,set}$) riferita a una singola zona è data dall'equazione:

$$T_{in,H,set} = \frac{\sum_s A_{f,s} T_{in,s,H,set}}{\sum_s A_{f,s}}$$

dove:

$T_{in,s,H,set}$ è la temperatura media di regolazione per il riscaldamento dell'ambiente s ;

$A_{f,s}$ è l'area del pavimento climatizzata dell'ambiente s ;

La temperatura di regolazione per il raffrescamento ($T_{in,C,set}$) è data dall'equazione:

$$T_{in,C,set} = \frac{\sum_s A_{f,s} T_{in,s,C,set}}{\sum_s A_{f,s}}$$

dove:

$T_{in,s,C,set}$ è la temperatura media di regolazione per il raffrescamento dell'ambiente s .

La temperatura media di regolazione è calcolata su dati mensili, mentre l'area del pavimento climatizzata è la superficie all'interno del contorno dell'edificio.

8.2.1 Fabbisogno di energia termica per il riscaldamento e il raffrescamento

In condizioni di riscaldamento continuo, il fabbisogno di energia termica dell'edificio ($Q_{H,nd,cont}$) è calcolato, per ogni mese, secondo l'equazione:

$$Q_{H,nd,cont} = Q_{H,ht} - \eta_{H,gn} Q_{H,gn}$$

dove:

$Q_{H,ht}$ è lo scambio termico totale durante il riscaldamento;

$Q_{H,gn}$ è l'apporto termico totale durante il riscaldamento;

$\eta_{H,gn}$ è il fattore di utilizzazione degli apporti termici, adimensionale.

In condizioni di raffrescamento continuo, il fabbisogno di energia termica ($Q_{C,nd,cont}$) è dato dall'equazione:

$$Q_{C,nd,cont} = Q_{C,gn} - \eta_{C,is}Q_{C,ht}$$

dove:

$Q_{C,ht}$ è lo scambio termico totale durante il raffrescamento;

$Q_{H,gn}$ è l'apporto termico totale durante il raffrescamento;

$\eta_{H,gn}$ è il fattore di utilizzazione delle dispersioni termiche, adimensionale.

Nel caso di riscaldamento intermittente il fabbisogno di energia termica ($Q_{H,nd,int}$) è calcolato come:

$$Q_{H,nd,int} = a_{H,rid}Q_{H,nd,cont}$$

dove:

$a_{H,rid}$ è il fattore adimensionale di riduzione per il riscaldamento intermittente dato dall'equazione:

$$a_{H,rid} = 1 - b_{H,rid} \left(\frac{\tau_{H,0}}{\tau} \right) \gamma_H (1 - f_{H,hr})$$

in cui:

$f_{H,hr}$ è la frazione del numero di ore alla settimana in cui il riscaldamento funziona a regime;

$b_{H,rid}$ è un fattore adimensionale di correlazione empirico pari a 3;

$\gamma_H = \frac{Q_{H,gn}}{Q_{H,ht}}$ è il rapporto di bilancio termico;

$\tau_{H,0}$ è una costante di tempo di riferimento ricavata dalla Tabella 8.1;

τ è la costante di tempo in funzione dell'inerzia termica dell'edificio, espressa in ore:

$$\tau = \frac{C_m}{3600(H_{tr} + H_{ve})}$$

con C_m capacità termica dell'edificio calcolata come la sommatoria del prodotto tra l'area dell'elemento j (A_j) e la capacità termica per unità di area dell'elemento edilizio j (k_j):

$$C_m = \sum_j k_j A_j$$

Tabella 8.1 Parametri numerici adimensionali di riferimento per l'inerzia termica nella stagione di riscaldamento [118].

Tipo di metodo	$a_{H,0}$	$\tau_{H,0}$
	-	h
Metodo di calcolo mensile	1.0	15
Metodo di calcolo stagionale	0.8	30

In alternativa la capacità termica dell'edificio può essere calcolata utilizzando dei valori tabulati in funzione della struttura dell'edificio in esame.

Tabella 8.2 Valori della capacità termica in base alla classificazione dell'inerzia termica dell'edificio [118].

Inerzia dell'edificio	Capacità termica
	J/K
Molto leggera	80 000 x A _f
Leggera	110 000 x A _f
Media	165 000 x A _f
Pesante	260 000 x A _f
Molto pesante	370 000 x A _f

In modo analogo è possibile calcolare il fabbisogno termico per il raffrescamento intermittente:

$$Q_{C,nd,int} = a_{C,rid} Q_{C,nd,cont}$$

$a_{C,rid}$ è il fattore adimensionale di riduzione per il raffrescamento intermittente dato dall'equazione:

$$a_{C,rid} = 1 - b_{C,rid} \left(\frac{\tau_{C,0}}{\tau} \right) \gamma_C (1 - f_{C,day})$$

$f_{C,day}$ è la frazione del numero di giorni alla settimana con funzionamento a regime;

$b_{C,rid}$ è un fattore adimensionale di correlazione empirico pari a 3;

$\gamma_C = \frac{Q_{C,gn}}{Q_{C,ht}}$ è il rapporto di bilancio termico per il raffrescamento;

τ è la costante di tempo, espressa in ore;

$\tau_{C,0}$ è una costante di tempo di riferimento ricavata dalla Tabella 8.3.

Tabella 8.3 Parametri numerici adimensionali di riferimento per l'inerzia termica nella stagione di raffrescamento [118].

Tipo di metodo	$a_{C,0}$	$\tau_{C,0}$
	-	h
Metodo di calcolo mensile	1.0	15
Metodo di calcolo stagionale	0.8	30

Durata delle stagioni di riscaldamento e di raffrescamento

Il numero di mesi effettivi della durata della stagione di riscaldamento (L_H) è:

$$L_H = \sum_{m=1}^{12} f_{H,m}$$

$f_{H,m}$ è la frazione del mese m compresa nella stagione di riscaldamento, determinata sulla base del rapporto tra il fabbisogno termico per il riscaldamento e quello totale:

$$f_H = \frac{Q_{H,nd}}{Q_{H,nd} + Q_{C,nd} + Q_{V,pre-heat} + Q_{V,pre-cool}}$$

dove:

$Q_{H,nd}$ e $Q_{C,nd}$ rappresentano il fabbisogno mensile di energia per il riscaldamento e il raffrescamento;

$Q_{V,pre-heat}$ è il fabbisogno di energia termica per il pre-riscaldamento dell'aria di ventilazione;

$Q_{V,pre-cool}$ è il fabbisogno termico per il pre-raffrescamento dell'aria di ventilazione.

In modo simile è possibile calcolare la durata della stagione di raffrescamento (L_C):

$$L_C = \sum_{m=1}^{12} f_{C,m}$$

dove:

$f_{C,m}$ è la frazione del mese che fa parte della stagione di raffrescamento data dall'equazione:

$$f_C = \frac{Q_{C,nd}}{Q_{H,nd} + Q_{C,nd}}$$

Scambio termico totale e apporti termici

Per ciascun mese lo scambio termico totale (Q_{ht}) è calcolato con l'equazione:

$$Q_{ht} = Q_{tr} + Q_{ve}$$

dove:

Q_{tr} è lo scambio termico totale per trasmissione;

Q_{ve} è lo scambio termico totale per ventilazione.

Gli apporti termici totali sono dati dall'equazione:

$$Q_{gn} = Q_{int} + Q_{sol}$$

dove:

Q_{int} è il contributo degli apporti termici interni;

Q_{sol} è il contributo degli apporti solari.

Sono riportate le procedure di calcolo delle grandezze che contribuiscono allo scambio termico totale e agli apporti termici.

Scambio termico per trasmissione

Energia scambiata per trasmissione del calore attraverso le componenti edilizie opache e trasparenti. Può assumere valori negativi nel caso in cui la temperatura esterna sia maggiore di quella dell'ambiente climatizzato.

$$\begin{aligned} Q_{tr} &= H_{tr}(T_{in,H,set} - T_e)t && \text{per la stagione di riscaldamento} \\ Q_{tr} &= H_{tr}(T_{in,C,set} - T_e)t && \text{per la stagione di raffrescamento} \end{aligned}$$

dove:

$T_{in,H,set}$ e $T_{in,C,set}$ sono le temperature di regolazione per il riscaldamento e il raffrescamento;

T_e è la temperatura dell'ambiente esterno;

t è la durata del passo di calcolo;

H_{tr} è il coefficiente globale di scambio termico per trasmissione, espresso in watt al kelvin, calcolato in conformità alla norma UNI EN ISO 13789 [119]:

$$H_{tr} = H_D + H_g + H_U + H_A$$

dove:

H_D è il coefficiente di scambio termico per trasmissione verso l'ambiente esterno;

H_g è il coefficiente di scambio termico per trasmissione verso il terreno;

H_U è il coefficiente di scambio termico per trasmissione verso gli ambienti non climatizzati;

H_A è il coefficiente di scambio termico per trasmissione verso edifici adiacenti.

In generale il coefficiente di scambio termico H_x è calcolato come la sommatoria, estesa a tutti i componenti dell'edificio, di tre termini: la trasmittanza termica dell'involucro edilizio, del ponte termico lineare e del ponte termico puntuale:

$$H_x = b_{tr,x} \left[\sum_i A_i U_i + \sum_k l_k \psi_k + \sum_j \chi_j \right]$$

dove:

A_i è l'area dell'elemento i dell'involucro edilizio;

U_i è la trasmittanza termica dell'elemento i dell'involucro edilizio;

l_k è la lunghezza del ponte termico lineare k ;

ψ_k è la trasmittanza termica lineare del ponte termico k ;

χ_j è la trasmittanza termica del ponte termico puntuale j ;

$b_{tr,x}$ è il fattore di correzione, adimensionale, diverso da uno se la temperatura dell'ambiente adiacente non è uguale a quella esterna; corregge il coefficiente di scambio termico invece della differenza della temperatura ed è diverso per ogni mese.

La trasmittanza termica degli elementi trasparenti in presenza di chiusure oscuranti ($U_{w,corr}$) è ridotta secondo l'equazione:

$$U_{w,corr} = U_{w+shut} f_{shut} + U_w (1 - f_{shut})$$

dove:

U_{w+shut} è la trasmittanza termica della finestra e della chiusura oscurante;

f_{shut} è la frazione adimensionale della differenza cumulata di temperatura quando l'oscurante è chiuso;

U_w è la trasmittanza termica della finestra senza chiusura oscurante.

Scambio termico per ventilazione

Scambio di energia termica attraverso la circolazione dell'aria dovuta all'apertura delle finestre o al funzionamento del sistema di ventilazione:

$$Q_{ve} = H_{ve} (T_{in,H,set} - T_e) t \quad \text{per la stagione di riscaldamento}$$

$$Q_{ve} = H_{ve} (T_{in,C,set} - T_e) t \quad \text{per la stagione di raffrescamento}$$

dove le temperature e il tempo sono definiti come nel punto precedente, mentre H_{ve} è il coefficiente globale di scambio termico per ventilazione calcolato come:

$$H_{ve} = \rho_a c_a \left(\sum_k b_{ve,k} q_{ve,k,mn} \right)$$

dove:

$\rho_a c_a$ è la capacità termica volumica dell'aria pari a 1200 J/(m³K);

$q_{ve,k,mn}$ è la portata d'aria mediata nel tempo del flusso d'aria k . È calcolata secondo l'equazione $q_{ve,k,mn} = q_{ve,k} f_{ve,k,t}$ in cui $q_{ve,k}$ è la portata d'aria e $f_{ve,k,t}$ è la frazione di tempo in cui si verifica il flusso d'aria, espressa in numero di ore al giorno.

$b_{ve,k}$ è il fattore adimensionale di correzione della temperatura del flusso d'aria k se la temperatura è diversa da quella dell'ambiente esterno (pre-riscaldamento, pre-raffrescamento o recupero termico).

Apporti termici interni

Gli apporti termici totali interni (Q_{int}) sono dovuti ai flussi termici prodotti dalle apparecchiature elettriche e dalle persone che occupano il locale:

$$Q_{int} = \left(\sum_k \phi_{int,mn,k} \right) t + \left[\sum_l (1 - b_{tr,l}) \phi_{int,mn,u,l} \right] t$$

dove:

$b_{tr,l}$ è il fattore adimensionale di riduzione per l'ambiente non climatizzato adiacente con sorgente di calore l ;

t è la durata del passo temporale;

$\phi_{int,mn,k}$ è la media nel tempo del flusso termico prodotto dalla sorgente di calore k ;

$\phi_{int,mn,u,l}$ è la media nel tempo del flusso termico prodotto dalla sorgente di calore l nell'ambiente non climatizzato.

I valori del flusso termico prodotto dagli occupanti e dalle apparecchiature per gli uffici sono riportati nella norma.

Tabella 8.4 Apporti termici interni negli uffici indicate nella norma [118].

Giorni	Ore	Uffici	
		Ambienti uso ufficio	Altri vani, corridoi
		W/m ²	W/m ²
Da lunedì al venerdì	Dalle 07:00 alle 17:00	20.0	8.0
	Dalle 17:00 alle 23:00	2.0	1.0
	Dalle 23:00 alle 07:00	2.0	1.0
	Media	9.50	3.92
Sabato e domenica	Dalle 07:00 alle 17:00	2.0	1.0
	Dalle 17:00 alle 23:00	2.0	1.0
	Dalle 23:00 alle 07:00	2.0	1.0
	Media	2.0	1.0
Media		7.4	3.1

Apporti termici solari

Energia termica in ingresso dovuta all'irraggiamento del sole, data dalla somma del flusso termico mediato nel tempo prodotto dalla sorgente di calore nell'ambiente climatizzato e quello prodotto nell'ambiente non climatizzato, corretto dal fattore di riduzione adimensionale.

$$Q_{sol} = \left(\sum_k \phi_{sol,mn,k} \right) t + \left[\sum_l (1 - b_{tr,l}) \phi_{sol,mn,u,l} \right] t$$

Il flusso termico dovuto agli apporti solari ($\phi_{sol,k}$) è valutato attraverso l'equazione:

$$\phi_{sol,k} = F_{sh,ob,k} A_{sol,k} I_{sol,k} - F_{r,k} \phi_{r,k}$$

dove:

$F_{sh,ob,k}$ è il fattore di riduzione dovuto all'ombreggiatura causata da ostacoli esterni, adimensionale;

$A_{sol,k}$ è l'area di captazione efficace, calcolata come:

- per gli elementi trasparenti:

$$A_{sol} = F_{sh,gl} g_{gl} (1 - F_F) A_{w,p}$$

dove:

$F_{sh,gl}$ è il fattore di riduzione adimensionale per l'ombreggiatura dovuta a schermature mobili;

F_F è la frazione di area relativa al telaio data dal rapporto tra l'area proiettata del telaio e quella totale dell'elemento trasparente;

$A_{w,p}$ è l'area totale della finestra;

g_{gl} è il fattore solare che rappresenta la trasmittanza energetica solare dell'elemento trasparente, data dal rapporto mediato nel tempo tra l'energia che passa attraverso la parte trasparente e l'energia incidente, calcolata come:

$$g_{gl} = g_{gl,n} F_w$$

F_w è un fattore di correzione adimensionale pari a 0.90, $g_{gl,n}$ è la trasmittanza energetica solare totale su un piano di incidenza normale.

I valori del fattore solare per le vetrate comuni sono indicati dalla norma.

Tabella 8.5 Fattore solare di riferimento indicato dalla normativa [118].

Tipo di vetrata	g_n
Vetrata singola	0.85
Vetrata doppia	0.75
Vetrata doppia con rivestimento basso-emissivo selettivo	0.67
Vetrata tripla	0.7
Vetrata tripla con due rivestimenti basso-emissivo selettivo	0.5
Doppia finestra	0.75

- Per gli elementi opachi:

$$A_{sol} = \alpha_{s,c} R_{se} U_c A_c$$

$\alpha_{s,c}$ è il coefficiente di assorbimento dell'involucro opaco della radiazione solare, adimensionale;

R_{se} è la resistenza termica superficiale esterna dell'involucro opaco;

U_c è la trasmittanza termica dell'involucro opaco;

A_c è l'area della superficie opaca.

$I_{sol,k}$ è l'irradianza solare;

$F_{r,k}$ è il fattore di forma tra l'elemento edilizio e la volta celeste, pari a 1 se la copertura è orizzontale e non ombreggiata, pari a 0.5 se la parete non ombreggiata è verticale.

$\phi_{r,k}$ è il flusso dovuto all'irraggiamento dall'elemento edilizio verso la volta celeste:

$$\phi_r = R_{se} U_c A_c h_r \Delta T_{er}$$

dove h_r è il coefficiente di scambio termico per irraggiamento esterno, calcolato con l'equazione:

$$h_r = 4\varepsilon\sigma(T_{ss} + 273)^3$$

dove:

ε è l'emissività della radiazione infrarossa della superficie esterna;

σ è la costante di Stefan-Boltzmann pari a 5.67×10^{-8} W/(m²K⁴)

T_{ss} è la media tra la temperatura della superficie e quella della volta celeste, in gradi celsius;

ΔT_{er} è la differenza tra la temperatura dell'aria esterna e la temperatura apparente del cielo, se non sono presenti dati climatici è posta pari a 9 K nelle aree sub-polari, 13 K ai tropici e 11 K nelle zone intermedie.

Parametri dinamici

Il fattore di utilizzazione degli apporti per il riscaldamento ($\eta_{H,gn}$) è calcolato con le equazioni:

$$\begin{aligned} \eta_{H,gn} &= \frac{1-\gamma_H^{a_H}}{1-\gamma_H^{a_H+1}} && \text{se } \gamma_H > 0 \text{ e } \gamma_H \neq 1 \\ \eta_{H,gn} &= \frac{a_H}{a_H+1} && \text{se } \gamma_H = 1 \\ \eta_{H,gn} &= \frac{1}{\gamma_H} && \text{se } \gamma_H < 0 \end{aligned}$$

dove:

γ_H è il rapporto di bilancio termico;

a_H è un parametro numerico adimensionale dato dall'equazione:

$$a_H = a_{H,0} + \frac{\tau}{\tau_{H,0}}$$

$a_{H,0}$ è un parametro numerico adimensionale di riferimento ricavato da Tabella 8.1;

$\tau_{H,0}$ è una costante di tempo di riferimento ricavata da Tabella 8.1, espressa in ore;

τ è la costante di tempo calcolata in ore in funzione dell'inerzia termica dell'edificio.

In modo simile è possibile calcolare il fattore adimensionale di utilizzazione delle dispersioni per il raffrescamento ($\eta_{C,Is}$):

$$\eta_{C,Is} = \frac{1-\gamma_C^{-a_c}}{1-\gamma_C^{-(a_c+1)}} \quad \text{se } \gamma_C > 0 \text{ e } \gamma_C \neq 1$$

$$\eta_{C,Is} = \frac{a_C}{a_C+1} \quad \text{se } \gamma_C = 1$$

$$\eta_{C,Is} = 1 \quad \text{se } \gamma_C < 0$$

dove:

γ_C è il rapporto di bilancio termico per il raffrescamento;

a_C è il parametro numerico adimensionale dato dall'equazione:

$$a_C = a_{C,0} + \frac{\tau}{\tau_{C,0}}$$

$a_{C,0}$ è un parametro numerico adimensionale di riferimento ricavato da Tabella 8.3;

τ è la costante di tempo calcolata in ore in funzione dell'inerzia termica dell'edificio;

$\tau_{C,0}$ è una costante di tempo di riferimento ricavata da Tabella 8.3.

8.3 Calcolo del fabbisogno termico per il riscaldamento e il raffrescamento dell'edificio

Si considera che l'ufficio sia utilizzato dalle 8:00 alle 18:00 dei giorni feriali. Il riscaldamento, il raffrescamento e la ventilazione del locale avvengono in modo intermittente, essendo attivi soltanto durante il periodo di occupazione del locale.

La temperatura di regolazione per il periodo di riscaldamento è 20 °C, per il periodo di raffrescamento è fissata a 26 °C.

Il coefficiente di scambio termico per trasmissione (H_{tr}) è considerato solo per le pareti adiacenti all'ambiente esterno, le altre componenti dell'involucro edilizio si assumono in equilibrio termico e quindi non sono valutate nel calcolo degli scambi per trasmissione.

I ponti termici non sono stati considerati.

Il tasso di ventilazione è pari a 2 ricambi d'aria ogni ora, non si tiene conto delle infiltrazioni d'aria e si suppone che la temperatura dell'aria immessa sia pari a quella esterna (coefficiente $b_{ve}=1$).

Gli apporti solari sono valutati per ogni orientamento dell'edificio, ma non è stato considerato l'extra flusso termico dall'edificio verso la volta celeste. Il fattore solare della finestra con DSSC è stato calcolato come:

$$g_{gl} = \frac{A_{trasparente} * g_{gl,trasparente} + A_{DSSC} * g_{gl,DSSC}}{A_{totale}}$$

Per tenere conto dell'intermittenza del sistema di riscaldamento e raffrescamento è necessario considerare l'inerzia termica: la capacità termica si considera pari a 110 000 x $A_{pavimento}$, che corrisponde a un edificio leggero.

Tabella 8.6 Dati necessari per calcolo del fabbisogno termico.

		Trasparente	1000	2000	2750	3500	Platino
Fattore solare	-	0.63	0.38	0.38	0.38	0.39	0.38
Fattore solare globale	-		0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
Area captazione finestra	m ²	1.75	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
Area parete 1	m ²	18.12	Numero ore di occupazione			h	10
Area parete 2	m ²	12.24	Temperatura riscaldamento			°C	20
Area di captazione opaca 1	m ²	0.07	Temperatura raffrescamento			°C	26
Area di captazione opaca 2	m ²	0.04	Tasso di ventilazione			1/h	2
Superficie climatizzata	m ²	42	Capacità termica volumica aria			J/m ³ K	120 0
Capacità termica involucro	J/K	4260000	Apporti termici interni			W/m ²	20
Resistenza termica esterna	m ² K/W	0.04	Costante di tempo $\tau_{H,0}$			h	15
Fattore di assorbimento	-	0.3	Parametro $a_{H,0}$			-	1
Area finestra	m ²	2.88	Fattore riduzione b_{rid}			-	3
Trasmittanza con DSSC	W/m ² K	2.1	Frazione ore riscaldamento			-	0.3
Fattore finestra	-	0.14	Frazione giorni raffrescamento			-	0.7

Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati di calcolo del fabbisogno energetico per riscaldamento e il raffrescamento riferiti al caso con finestra trasparente e a quello con DSSC 1000 integrata, quando il locale è orientato verso Sud.

Tabella 8.7 Fabbisogno termico per il riscaldamento dell'ufficio senza DSSC.

SUD	$Q_{H,tr}$	$Q_{H,ve}$	$Q_{H,int}$	$Q_{H,sol}$	γ_H	$\eta_{H,gn}$	$Q_{H,nd,cont}$	$a_{H,rid}$	$Q_{H,nd,int}$
Riferimento	kWh	kWh	kWh	kWh	-	-	kWh	-	kWh
Gennaio	330.1	284.6	184.8	303.2	0.79	0.71	269.0	0.79	212.5
Febbraio	280.7	243.6	168.0	382.2	1.05	0.62	182.1	0.73	132.9
Marzo	205.8	177.4	184.8	572.9	1.98	0.42	67.4	0.68	45.8
Aprile	109.9	84.6	159.6	591.8	3.86	0.24	13.7	0.63	8.6
Maggio	38.6	33.3	184.8	681.7	12.06	0.08	0.8	0.30	0.3
Giugno	-45.6	-38.8	176.4	672.6	-	-	0.0	0.30	0.0
Luglio	-109.3	-94.3	184.8	732.1	-	-	0.0	0.30	0.0
Agosto	-100.7	-86.9	184.8	710.8	-	-	0.0	0.30	0.0
Settembre	-14.5	-11.8	168.0	566.7	-	-	0.0	0.30	0.0
Ottobre	105.0	94.7	193.2	464.6	3.29	0.28	17.8	0.58	10.3
Novembre	203.3	172.9	176.4	341.6	1.38	0.53	100.1	0.66	66.1
Dicembre	315.1	234.6	159.6	327.2	0.89	0.68	220.8	0.75	165.6
Totale	1318.2	1093.9	2125.2	6347.4			871.6		642.1

Tabella 8.8 Fabbisogno termico per il riscaldamento dell'ufficio con DSSC.

SUD	$Q_{H,tr}$	$Q_{H,ve}$	$Q_{H,int}$	$Q_{H,sol}$	γ_H	$\eta_{H,gn}$	$Q_{H,nd,cont}$	$a_{H,rid}$	$Q_{H,nd,int}$
PEDOT	kWh	kWh	kWh	kWh	-	-	kWh	-	kWh
Gennaio	311.8	284.6	184.8	240.3	0.71	0.74	281.5	0.81	222.4
Febbraio	265.1	243.6	168.0	302.8	0.93	0.66	196.4	0.78	143.4
Marzo	194.3	177.4	184.8	453.7	1.72	0.46	76.8	0.73	52.2
Aprile	103.8	84.6	159.6	468.7	3.33	0.27	16.2	0.67	10.2
Maggio	36.4	33.3	184.8	539.7	10.39	0.09	1.0	0.34	0.3
Giugno	-43.1	-38.8	176.4	532.4	-	-	0.0	0.30	0.0
Luglio	-103.2	-94.3	184.8	579.5	-	-	0.0	0.30	0.0
Agosto	-95.1	-86.9	184.8	562.8	-	-	0.0	0.30	0.0
Settembre	-13.7	-11.8	168.0	448.8	-	-	0.0	0.30	0.0
Ottobre	99.2	94.7	193.2	368.1	2.90	0.31	20.4	0.62	11.8
Novembre	192.0	172.9	176.4	270.8	1.23	0.57	108.8	0.65	71.8
Dicembre	297.6	234.6	159.6	259.5	0.79	0.71	233.7	0.79	175.3
Totale	1245.0	1093.9	2125.2	5027.2			934.8		687.4

Tabella 8.9 Fabbisogno termico per il raffrescamento dell'ufficio senza DSSC.

SUD	$Q_{C,tr}$	$Q_{C,ve}$	$Q_{C,int}$	$Q_{C,sol}$	γ_H	$\eta_{C,gn}$	$Q_{C,nd,cont}$	$A_{C,rid}$	$Q_{Cnd,int}$
Riferimento	kWh	kWh	kWh	kWh	-	-	kWh	-	kWh
Gennaio	458.7	395.5	184.8	303.2	0.57	0.45	99.4	0.90	89.5
Febbraio	396.9	344.4	168.0	382.2	0.74	0.54	149.8	0.93	139.3
Marzo	334.4	288.3	184.8	572.9	1.22	0.70	323.0	0.87	281.0
Aprile	234.4	180.4	159.6	591.8	1.81	0.80	417.8	0.84	350.9
Maggio	167.2	144.1	184.8	681.7	2.78	0.89	590.3	0.83	489.9
Giugno	78.8	67.0	176.4	672.6	5.82	0.96	708.6	0.75	531.5
Luglio	19.3	16.6	184.8	732.1	25.52	1.00	881.1	0.77	678.4
Agosto	27.9	24.0	184.8	710.8	17.26	0.99	844.1	0.79	666.8
Settembre	109.9	89.0	168.0	566.7	3.69	0.92	550.7	0.85	468.1
Ottobre	233.6	210.6	193.2	464.6	1.48	0.75	322.9	0.91	293.9
Novembre	327.7	278.7	176.4	341.6	0.85	0.59	162.4	0.95	154.3
Dicembre	443.7	330.4	159.6	327.2	0.63	0.49	110.7	0.95	105.2
Totale	2832.3	2369.0	2125.2	6347.4			5160.7		4248.7

Tabella 8.10 Fabbisogno termico per il raffrescamento dell'ufficio con DSSC.

SUD	$Q_{C,tr}$	$Q_{C,ve}$	$Q_{C,int}$	$Q_{C,sol}$	γ_H	$\eta_{C,gn}$	$Q_{C,nd,cont}$	$A_{C,rid}$	$Q_{Cnd,int}$
PEDOT	kWh	kWh	kWh	kWh	-	-	kWh	-	kWh
Gennaio	433.2	395.5	184.8	240.3	0.51	0.42	75.4	0.83	62.6
Febbraio	374.8	344.4	168.0	302.8	0.65	0.50	111.2	0.79	87.9
Marzo	315.8	288.3	184.8	453.7	1.06	0.66	241.9	0.75	181.4
Aprile	221.4	180.4	159.6	468.7	1.56	0.77	319.0	0.71	226.5
Maggio	157.9	144.1	184.8	539.7	2.40	0.86	463.6	0.70	324.5

SUD	Q _{C,tr}	Q _{C,ve}	Q _{C,int}	Q _{C,sol}	γ _H	η _{C,gn}	Q _{C,nd,cont}	A _{C,rid}	Q _{Cnd,int}
PEDOT	kWh	kWh	kWh	kWh	-	-	kWh	-	kWh
Giugno	74.4	67.0	176.4	532.4	5.01	0.95	573.9	0.70	401.8
Luglio	18.2	16.6	184.8	579.5	21.93	1.00	729.6	0.71	518.0
Agosto	26.3	24.0	184.8	562.8	14.85	0.99	697.7	0.72	502.3
Settembre	103.8	89.0	168.0	448.8	3.20	0.91	441.6	0.73	322.4
Ottobre	220.7	210.6	193.2	368.1	1.30	0.72	251.1	0.79	198.3
Novembre	309.5	278.7	176.4	270.8	0.76	0.55	124.1	0.81	100.5
Dicembre	419.0	330.4	159.6	259.5	0.56	0.45	82.6	0.84	69.4
Totale	2675.1	2369.1	2125.2	5027.2			4111.8		2995.7

I risultati ottenuti per ogni configurazione in studio e per ogni orientamento, sono riportati in Tabella 8.11.

Tabella 8.11 Fabbisogno termico per il riscaldamento e raffrescamento per ogni configurazione e per ogni orientamento.

	SUD		NORD		OVEST		EST	
	Q _{H,nd,int}	Q _{C,nd,int}	Q _{H,nd,int}	Q _{C,nd,int}	Q _{H,nd,int}	Q _{C,nd,int}	Q _{H,nd,int}	Q _{C,nd,int}
	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh
Vetro trasparente	642.1	4248.7	835.8	3052.6	559.0	4559.3	945.5	2340.2
PEDOT 1000	687.4	2995.7	861.8	2194.8	610.8	3188.0	956.5	1718.8
PEDOT 2000	687.3	2996.8	861.6	2195.6	610.6	3189.2	956.4	1719.3
PEDOT 2750	687.2	2997.9	861.5	2196.3	610.5	3190.4	956.3	1719.8
PEDOT 3500	687.0	2999.0	861.4	2197.1	610.3	3191.6	956.2	1720.4
Platino	687.7	2993.4	862.0	2193.3	611.0	3185.5	956.7	1717.7

Il fattore solare delle DSSC, dato dalla somma della componente di energia trasmessa, assorbita ed emessa, è notevolmente inferiore a quello del vetro di riferimento.

Poiché gli apporti solari sono proporzionali a questo valore, nel caso siano installate DSSC alle finestre il fabbisogno di energia termica risulta essere maggiore nel caso di riscaldamento, mentre diminuisce notevolmente quando è richiesto il raffrescamento del locale.

Questa energia viene fornita dal sistema di climatizzazione della Mitsubishi Electric con unità interna a cassetta a quattro vie PLA-RP71EA, dotata della funzione del flusso orizzontale, che garantisce un maggiore confort, e di un sensore in grado di rilevare la temperatura, la presenza, la posizione e il numero di persone all'interno del locale. È alimentata da una pompa di calore con coefficiente di prestazione (COP) per il riscaldamento pari a 3.56, mentre il rapporto di efficienza energetica (EER) per il raffrescamento è 3.38.

L'energia elettrica necessaria per coprire la richiesta di calore è calcolata secondo la relazione:

$$P_{H,ass} = \frac{Q_{H,nd,int}}{COP}$$

$$P_{C,ass} = \frac{Q_{C,nd,int}}{EER}$$

In Tabella 8.12 sono riportati i consumi annui di energia elettrica per il riscaldamento e il raffrescamento.

Tabella 8.12 Fabbisogno di energia elettrica per il riscaldamento e il raffrescamento dell'ufficio.

	SUD		NORD		OVEST		EST	
	$P_{H,ass}$	$P_{C,ass}$	$P_{H,ass}$	$P_{C,ass}$	$P_{H,ass}$	$P_{C,ass}$	$P_{H,ass}$	$P_{C,ass}$
	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh	kWh
Vetro trasparente	180.4	1257.0	234.8	903.1	157.0	1348.9	265.6	692.4
PEDOT 1000	193.1	886.3	242.1	649.3	171.6	943.2	268.7	508.5
PEDOT 2000	193.1	886.6	242.0	649.6	171.5	943.5	268.7	508.7
PEDOT 2750	193.0	886.9	242.0	649.8	171.5	943.9	268.6	508.8
PEDOT 3500	193.0	887.3	242.0	650.0	171.4	944.3	268.6	509.0
Platino	193.2	885.6	242.1	648.9	171.6	942.5	268.7	508.2

9 Energia generata dall'impianto

9.1 Introduzione

È necessario stimare la quantità di energia generata ogni anno dalle DSSC che, utilizzata per alimentare alcuni sistemi elettrici del locale, contribuisce alla riduzione del fabbisogno energetico e alla conseguente riduzione dei costi.

Si considera sia l'energia prodotta dalla luce incidente sul fotoelettrodo, sia quella prodotta dalla radiazione che colpisce il controelettrodo.

9.2 Energia generata dalle DSSC integrate nella finestra

Per tenere conto dell'aumento dell'efficienza con la riduzione della potenza incidente sono stati considerati rendimenti diversi in base al valore medio dell'irradianza calcolato su una parte della giornata, come riportato nel paragrafo 6.2.

L'energia prodotta in un periodo della giornata per unità di area può essere calcolata mediante l'equazione:

$$E_{p,giorno} = I_{sol}\eta_{mod}h_{I=cost}$$

dove:

I_{sol} è il valore medio dell'irradianza solare in un certo periodo della giornata;

η_{mod} è il rendimento del modulo esposto all'irradianza I_{sol} ;

$h_{I=cost}$ è il numero di ore in un giorno in cui l'irradianza può essere ritenuta costante e pari a I_{sol} .

Moltiplicando per il numero di giorni del mese la somma dei valori ottenuti per ogni periodo è possibile calcolare la produzione elettrica mensile. Quella annuale è ottenuta sommando l'energia generata ogni mese.

$$E_{p,mese} = g_{mese} \sum_{\text{periodi } I=cost} E_{p,giorno}$$
$$E_{p,anno} = \sum_{\text{mesi}} E_{p,mese}$$

È possibile, infine, calcolare la produzione di energia elettrica totale moltiplicando l'energia generata annualmente per l'area coperta dai pannelli.

In Tabella 9.1 sono riportati i risultati del calcolo per l'orientamento Sud riferiti a ogni tipologia di cella.

Tabella 9.1 Producibilità giornaliera per ogni tipologia di DSSC per l'orientamento in direzione Sud.

SUD	h	I _{sol}	gg	η_{mod}					Energia giornaliera prodotta				
	h	W/m ²	-	%					Wh/(m ² giorno)				
				1000	2000	2750	3500	Pt	1000	2000	2750	3500	Pt
Gennaio	2	199.0	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	3.98	3.94	4.26	4.18	4.50
	4	375.5		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	14.42	14.42	15.32	15.62	16.82
	2	463.5		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	7.32	7.60	7.79	7.51	10.01
Febbraio	2	110.0	28	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	2.20	2.18	2.35	2.31	2.49
	4	355.5		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	13.65	13.65	14.50	14.79	15.93
	4	553.8		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	17.50	18.16	18.61	17.94	23.92
Marzo	4	103.5	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	4.14	4.10	4.43	4.35	4.68
	3	353.0		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	10.17	10.17	10.80	11.01	11.86
	5	534.8		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	21.12	21.93	22.46	21.66	28.88
Aprile	6	117.4	30	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	7.04	6.97	7.54	7.40	7.96
	5	394.0		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	18.91	18.91	20.09	20.49	22.06
	1	453.0		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	3.58	3.71	3.81	3.67	4.89
Maggio	8	101.0	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	8.08	8.00	8.65	8.48	9.13
	6	360.8		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	20.78	20.78	22.08	22.52	24.25
Giugno	8	88.3	30	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	7.06	6.99	7.55	7.41	7.98
	6	340.8		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	19.63	19.63	20.86	21.27	22.90
Luglio	8	94.5	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	7.56	7.48	8.09	7.94	8.54
	6	380.5		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	21.92	21.92	23.29	23.74	25.57
Agosto	6	103.2	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	6.19	6.13	6.62	6.50	6.99
	4	361.0		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	13.86	13.86	14.73	15.02	16.17
	3	474.3		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	11.24	11.67	11.95	11.53	15.37
Settembre	4	103.8	30	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	4.15	4.11	4.44	4.36	4.69
	4	355.0		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	13.63	13.63	14.48	14.77	15.90
	4	520.0		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	16.43	17.06	17.47	16.85	22.46
Ottobre	3	158.3	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	4.75	4.70	5.08	4.99	5.37
	5	367.8		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	17.65	17.65	18.76	19.13	20.60
	2	469.5		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	7.42	7.70	7.89	7.61	10.14
Novembre	3	154.7	30	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	4.64	4.59	4.96	4.87	5.24
	6	377.7		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	21.75	21.75	23.11	23.57	25.38
Dicembre	2	186.5	31	1.00	0.99	1.07	1.05	1.13	3.73	3.69	3.99	3.92	4.21
	5	376.8		0.96	0.96	1.02	1.04	1.12	18.09	18.09	19.22	19.59	21.10
	2	458.0		0.79	0.82	0.84	0.81	1.08	7.24	7.51	7.69	7.42	9.89

I valori di energia prodotta su base mensile sono riportati nella Tabella 9.2 per ogni orientamento.

Tabella 9.2 Producibilità mensile per ogni orientamento e tipologia di DSSC.

Producibilità mensile												
Wh/(m ² mese)												
SUD												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
1000	797	933	1098	886	894	800	913	970	1026	924	791	900
2000	804	951	1121	888	892	798	911	981	1043	931	790	908
2750	848	993	1168	943	952	852	972	1032	1091	983	842	958
3500	846	981	1147	946	961	860	982	1024	1079	983	853	958
Pt	971	1185	1408	1047	1034	926	1057	1194	1291	1119	918	1091
OVEST												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
1000	293	435	697	701	908	888	961	868	669	483	317	275
2000	291	433	699	707	913	900	980	885	680	482	315	272
2750	313	464	742	746	968	946	1023	925	712	514	339	294
3500	310	466	740	740	963	934	1003	903	700	519	336	289
Pt	334	502	829	855	1089	1102	1224	1106	842	559	361	311
NORD												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
1000	96	118	216	266	392	455	427	320	210	173	99	85
2000	95	117	213	264	388	450	423	317	207	171	98	85
2750	102	127	231	285	419	487	457	343	224	185	106	91
3500	100	124	226	280	411	477	449	336	220	181	104	90
Pt	108	134	244	301	443	514	483	362	237	195	112	97
EST												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
1000	302	440	670	739	866	895	965	888	697	482	296	283
2000	299	439	677	741	877	906	984	901	703	480	294	280
2750	322	469	714	787	923	954	1027	946	742	514	317	303
3500	319	472	705	788	908	939	1009	931	733	516	314	297
Pt	344	508	820	878	1073	1107	1229	1108	850	555	338	320

Infine, in Tabella 9.3 sono riportati i valori di energia prodotta annualmente, per ogni orientamento dell'edificio.

Tabella 9.3 Producibilità elettrica annuale per ogni tipologia di DSSC.

	Energia per unità di area				Energia			
	kWh/m ² /anno				kWh/anno			
	NORD	SUD	EST	OVEST	NORD	SUD	EST	OVEST
PEDOT 1000	2.86	10.94	7.53	7.50	10.72	15.60	7.95	17.63
PEDOT 2000	2.83	11.02	7.59	7.56	10.78	15.72	7.95	17.77
PEDOT 2750	3.06	11.64	8.02	7.99	11.43	16.61	8.49	18.76
PEDOT 3500	3.01	11.62	7.94	7.91	11.29	16.50	8.37	18.69
Platino	3.23	13.25	9.14	9.11	12.88	18.91	9.36	21.37

Le direzioni dell'edificio più favorevoli sono Sud e Ovest; nessun pannello è esposto in direzione Nord dove l'irradianza assume valori notevolmente inferiori: quando l'edificio è orientato verso Sud, una finestra è esposta a Sud e le altre due a Est, nel secondo caso i pannelli sono orientati verso Ovest e Sud.

In questi calcoli non sono state considerate le perdite a valle del sistema fotovoltaico quali l'inverter, l'MPPT e altri componenti.

9.3 Energia generata dalle DSSC all'interno del locale

Per il calcolo dell'energia elettrica prodotta dalle pareti poste all'interno dell'edificio è necessario conoscere il livello dell'illuminazione sulle superfici prese in considerazione. Per ottenere questi valori è stato utilizzato il software ReluxPro simulando il contemporaneo contributo della luce naturale e artificiale, impostando il modello di calcolo CIE cielo sereno standard.

In Tabella 9.4 sono riportati i valori dell'illuminamento medio valutati per ogni mese alle ore 9:00, 12:00 e 17:00 sulle pareti del divisore.

Tabella 9.4 Illuminamento medio alle ore 9:00, 12:00 e 17:00 di ogni mese sulle pareti interne.

Illuminamento									
lx									
NORD	Gennaio			Marzo			Maggio		
	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00
Parete 1	498	636	450	703	833	580	1120	1020	808
Parete 2	509	618	486	646	1110	1040	1140	1170	1100
Parete 3	344	378	450	392	441	375	454	496	437
	Luglio			Settembre			Novembre		
Parete 1	1220	1040	855	808	873	657	597	704	469
Parete 2	1150	1200	1130	1080	1130	1060	1070	1080	1020
Parete 3	471	533	471	401	460	405	386	405	344
OVEST	Gennaio			Marzo			Maggio		
	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00
Parete 1	509	669	606	606	835	1500	689	843	1770
Parete 2	501	676	867	1030	1100	1560	1070	1120	1420
Parete 3	338	431	558	368	444	8050	404	459	676
	Luglio			Settembre			Novembre		
Parete 1	685	844	1740	581	761	1640	560	738	799
Parete 2	1090	1120	1400	1030	1100	1420	1020	1080	1320
Parete 3	425	460	639	356	441	803	356	421	1050

Illuminamento									
lx									
SUD	Gennaio			Marzo			Maggio		
	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00
Parete 1	842	2080	2040	1030	1670	2300	762	1310	1490
Parete 2	749	1620	711	1210	1380	1140	1080	1220	1180
Parete 3	448	1010	402	489	618	431	427	513	483
	Luglio			Settembre			Novembre		
Parete 1	742	1290	1200	864	1370	2510	1190	1970	1670
Parete 2	1080	1210	1190	1120	1300	1190	1280	1590	1100
Parete 3	423	508	491	427	550	467	554	873	400
EST	Gennaio			Marzo			Maggio		
	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00	9:00	12:00	17:00
Parete 1	3320	2440	441	2720	1240	609	1990	1520	796
Parete 2	1570	755	492	703	1200	1060	1660	1270	1090
Parete 3	450	442	334	625	497	385	851	544	426
	Luglio			Settembre			Novembre		
Parete 1	1980	1540	821	1890	1550	709	3760	1220	508
Parete 2	1600	1280	1100	6000	1220	1080	1600	1140	1050
Parete 3	862	547	434	772	506	407	514	448	371

È possibile calcolare la producibilità di energia elettrica moltiplicando il valore dell'illuminamento per l'efficienza del modulo e integrandolo nel tempo, come indicato nel paragrafo 9.2.

In Tabella 9.5 sono riportati i valori della produzione annuale di energia elettrica per unità di area e totale.

Tabella 9.5 Producibilità annua per ogni orientamento sulle pareti interne.

	Energia annua per unità di area					Energia annua				
	kWh/(m ² anno)					kWh/anno				
	1000	2000	2750	3500	Platino	1000	2000	2750	3500	Platino
NORD										
Parete 1	0.53	0.51	0.42	0.42	0.52	4.78	4.56	3.75	3.77	4.68
Parete 2	0.67	0.64	0.53	0.53	0.66	4.02	3.84	3.15	3.17	3.94
Parete 3	0.29	0.28	0.23	0.23	0.28	1.21	1.16	0.95	0.96	1.19
OVEST										
Parete 1	0.59	0.56	0.46	0.46	0.58	5.29	5.06	4.15	4.18	5.19
Parete 2	0.73	0.69	0.57	0.57	0.71	6.54	4.17	3.42	3.44	4.27
Parete 3	0.53	0.51	0.42	0.42	0.52	4.79	2.13	1.75	1.76	2.19
SUD										

	Energia annua per unità di area					Energia annua				
	kWh/(m ² anno)					kWh/anno				
	1000	2000	2750	3500	Platino	1000	2000	2750	3500	Platino
Parete 1	1.00	0.95	0.78	0.79	0.98	8.98	8.58	7.05	7.09	8.80
Parete 2	0.82	0.79	0.65	0.65	0.81	7.41	4.72	3.88	3.90	4.84
Parete 3	0.38	0.36	0.30	0.30	0.37	3.39	1.51	1.24	1.25	1.55
EST										
Parete 1	1.07	1.02	0.84	0.85	1.05	9.64	9.21	7.56	7.61	9.45
Parete 2	0.91	0.87	0.72	0.72	0.90	8.23	5.24	4.30	4.33	5.38
Parete 3	0.35	0.33	0.27	0.27	0.34	3.11	1.39	1.14	1.15	1.42

9.4 Energia generata dalle DSSC irraggiate al controlettrodo

All'energia prodotta dall'irraggiamento dell'anodo è necessario sommare quella derivata dall'illuminazione del controlettrodo. Se esposta allo stesso livello di illuminazione l'efficienza di conversione risulta inferiore del 40% a causa delle perdite dovute alla minore trasmittanza e all'assorbimento parziale della luce da parte degli ioni triioduro.

L'illuminamento delle superfici e la generazione elettrica annuale sono stati calcolati come indicato nel paragrafo 9.2, applicando all'efficienza il fattore correttivo pari a 0.6.

Tabella 9.6 Energia prodotta annualmente per unità di area e totale.

	Energia annua per unità di area					Energia annua				
	kWh/m ² /anno					kWh/anno				
	1000	2000	2750	3500	Platino	1000	2000	2750	3500	Platino
NORD										
Parete 1	0.51	0.49	0.40	0.41	0.50	4.62	4.42	3.63	3.65	4.53
Parete 2	0.43	0.41	0.34	0.34	0.42	2.58	2.46	2.02	2.04	2.53
Parete 3	0.18	0.17	0.14	0.14	0.18	0.76	0.72	0.59	0.60	0.74
Finestra 1	0.71	0.68	0.56	0.56	0.69	0.43	0.41	0.33	0.34	0.42
Finestra 2	1.86	1.78	1.46	1.47	1.83	1.12	1.07	0.88	0.88	1.10
Finestra 3	1.85	1.77	1.45	1.46	1.82	1.11	1.06	0.87	0.88	1.09
OVEST										
Parete 1	0.66	0.63	0.51	0.52	0.64	5.90	5.64	4.63	4.66	5.78
Parete 2	0.43	0.41	0.34	0.34	0.42	2.58	2.46	2.02	2.03	2.52
Parete 3	0.19	0.19	0.15	0.15	0.19	0.81	0.78	0.64	0.64	0.80
Finestra 1	1.80	1.72	1.41	1.42	1.76	1.08	1.03	0.85	0.85	1.06
Finestra 2	3.56	3.40	2.79	2.81	3.49	2.14	2.04	1.68	1.69	2.09
Finestra 3	3.54	3.38	2.78	2.80	3.47	2.12	2.03	1.67	1.68	2.08

	Energia annua per unità di area					Energia annua				
	kWh/m ² /anno					kWh/anno				
	1000	2000	2750	3500	Platino	1000	2000	2750	3500	Platino
SUD										
Parete 1	0.50	0.47	0.39	0.39	0.49	4.46	4.26	3.50	3.52	4.37
Parete 2	0.40	0.38	0.31	0.32	0.39	2.40	2.29	1.88	1.89	2.35
Parete 3	0.31	0.30	0.24	0.25	0.30	1.31	1.25	1.02	1.03	1.28
Finestra 1	3.59	3.43	2.82	2.83	3.52	2.15	2.06	1.69	1.70	2.11
Finestra 2	2.55	2.44	2.00	2.02	2.50	1.53	1.46	1.20	1.21	1.50
Finestra 3	2.53	2.42	1.98	2.00	2.48	1.52	1.45	1.19	1.20	1.49
EST										
Parete 1	0.33	0.32	0.26	0.26	0.33	2.99	2.85	2.34	2.36	2.93
Parete 2	0.28	0.27	0.22	0.22	0.27	1.66	1.59	1.31	1.31	1.63
Parete 3	0.17	0.16	0.13	0.13	0.17	0.72	0.69	0.56	0.57	0.70
Finestra 1	2.59	2.48	2.03	2.05	2.54	1.56	1.49	1.22	1.23	1.52
Finestra 2	0.72	0.69	0.57	0.57	0.71	0.43	0.42	0.34	0.34	0.43
Finestra 3	0.76	0.73	0.60	0.60	0.75	0.46	0.44	0.36	0.36	0.45

9.5 Energia generata dall'intero sistema

La somma delle diverse componenti di energia prodotta viene riportata in Tabella 9.7 e rappresenta la producibilità dell'intero sistema.

Tabella 9.7 Producibilità totale.

	Energia prodotta				
	kWh/anno				
	DSSC 1000	DSSC 2000	DSSC 2750	DSSC 3500	DSSC Platino
NORD	31.3	30.5	27.6	27.6	33.1
OVEST	44.1	43.1	39.6	39.6	47.3
SUD	44.5	43.3	39.3	39.3	47.2
EST	32.3	31.3	27.6	27.6	33.3

Come notato in riferimento al calcolo della producibilità da parte delle DSSC integrate nella finestra, quando l'edificio è orientato a Ovest e a Sud l'energia prodotta è notevolmente superiore.

10 Analisi economica

10.1 Introduzione

Nell'analisi di fattibilità economica del sistema in esame è necessario considerare la variazione dei consumi elettrici per l'illuminazione, il riscaldamento e il raffrescamento, la generazione elettrica e il costo d'investimento per l'installazione dell'impianto.

Per valutare l'effetto economico durante tutta la vita dell'impianto si è calcolato il valore attuale netto e il tempo di ritorno attualizzato.

10.2 Analisi degli investimenti

È necessario valutare la fattibilità economica del progetto per mezzo dell'analisi *costi-benefici* che consiste nel confronto tra il denaro speso il primo anno per l'investimento (costi) e quello che viene ricavato durante il funzionamento dell'impianto (benefici). L'investimento è il costo complessivo che deve essere sostenuto per avviare la produzione dei flussi di cassa, calcolati come la differenza tra i flussi monetari in entrata e quelli in uscita, previsti per ogni anno della vita utile dell'impianto. Poiché la spesa e il guadagno non avvengono contemporaneamente, non è possibile confrontare direttamente tali somme, non essendo disponibili nello stesso momento: il valore del denaro attualmente a disposizione è considerato superiore a quello di un'uguale quantità futura essendo possibile capitalizzare tale somma e ottenere come remunerazione l'interesse. È quindi necessario attualizzare al momento dell'investimento il valore del reddito che sarà percepito in futuro, utilizzando un tasso di sconto adeguato [120]:

$$P_0 = \frac{P_n}{(1+i)^n}$$

dove:

P_0 è il valore monetario attualizzato dell'entrata futura;

P_n è il ricavo ottenuto nell'anno n ;

i è il tasso di sconto o d'interesse che tiene conto del rischio correlato all'investimento. All'interesse pagato su titoli privi di rischio (BTP con scadenza a 10 anni) si somma un premio di rischio.

n è il numero di anni intercorsi dal momento dell'investimento.

Il valore attuale di una serie di entrate percepite, ciascuna alla fine di ogni anno, per n periodi è dato dall'equazione:

$$P_0 = \frac{P_1}{(1+i)} + \frac{P_2}{(1+i)^2} + \dots + \frac{P_n}{(1+i)^n} = \sum_{t=1}^n \frac{P_t}{(1+i)^t}$$

Per valutare la convenienza economica di un investimento è necessario calcolare il valore attuale netto (VAN, *net present value*) definito come la differenza tra l'investimento iniziale

(I_0) e la sommatoria dei flussi di cassa in entrata (C_t) attualizzati ottenuti durante il numero di anni n per i quali si ipotizza l'investimento rimanga attivo:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{C_t}{(1+i)^t} - I_0$$

Se al termine della vita dell'investimento il VAN è positivo, i benefici prodotti hanno un valore scontato superiore all'investimento e il progetto risulta economicamente remunerativo.

Nel confronto tra possibili alternative progettuali tecnicamente valide è bene scegliere la soluzione con VAN maggiore.

È inoltre necessario analizzare l'effetto dell'inflazione e dell'aumento dei prezzi dei beni e dei servizi. Nel caso in cui l'inflazione non sia trascurabile l'equazione per il calcolo del valore attuale netto deve essere modificata:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{C_t(1+e)^t}{(1+i)^t} - I_0$$

dove e rappresenta il tasso di inflazione annuo.

In questo caso il costo d'investimento è costituito dal costo totale dell'impianto, mentre i flussi di cassa sono rappresentati dalle entrate dovute al risparmio di energia elettrica, grazie alla presenza dei pannelli DSSC:

$$C_t = R_{e,e} c_{e,e}$$

dove $R_{e,e}$ è la riduzione del fabbisogno energetico e $c_{e,e}$ è il costo dell'energia elettrica.

Il tempo di ritorno semplice (*pay back time*) individua il numero di anni necessari a recuperare il capitale inizialmente investito ed è calcolato come il rapporto tra l'investimento e il flusso di cassa stimato:

$$TR = \frac{I_0}{C_t}$$

Non tenendo conto del tasso di attualizzazione questa previsione potrebbe risultare troppo ottimistica, per cui è opportuno calcolare il tempo di ritorno attualizzato che fornisce il numero di anni necessari perché l'investimento sia compensato dai flussi di cassa positivi, cioè è il tempo che intercorre tra l'anno dell'investimento e il momento in cui il VAN si annulla.

10.3 Risparmio di energia elettrica totale

Il consumo di energia elettrica totale, dato dalla somma del fabbisogno energetico per l'illuminazione, per il riscaldamento e per il raffrescamento è riportato in Tabella 10.1 per ogni configurazione analizzata e per ogni orientamento.

Tabella 10.1 Consumo di energia elettrica per illuminazione, riscaldamento e raffrescamento.

kWh		SUD	NORD	OVEST	EST
Vetro	Illuminazione	338			
	Riscaldamento	180	235	157	266
	Raffrescamento	1257	903	1349	692
PEDOT 1000	Illuminazione	388			
	Riscaldamento	193	242	172	269
	Raffrescamento	886	649	943	509
PEDOT 2000	Illuminazione	384			
	Riscaldamento	193	242	172	269
	Raffrescamento	887	650	944	509
PEDOT 2750	Illuminazione	384			
	Riscaldamento	193	242	171	269
	Raffrescamento	887	650	944	509
PEDOT 3500	Illuminazione	380			
	Riscaldamento	193	242	171	269
	Raffrescamento	887	650	944	509
Platino	Illuminazione	395			
	Riscaldamento	193	242	172	269
	Raffrescamento	886	649	942	508

Il risparmio energetico totale è dato dalla somma della riduzione dei consumi e dell'energia elettrica prodotta dall'impianto fotovoltaico.

Tabella 10.2 Risparmio energetico totale grazie all'installazione delle DSSC.

kWh	SUD	NORD	OVEST	EST
PEDOT 1000	352.5	227.8	395.3	163.1
PEDOT 2000	355.0	230.8	388.0	165.9
PEDOT 2750	350.7	227.7	384.1	162.1
PEDOT 3500	354.4	231.5	387.8	166.0
Platino	348.8	223.0	382.2	157.3

10.4 Valutazione del costo d'investimento

Il costo di ogni cella, di dimensioni 1x1.5 cm², è stato calcolato sommando i costi dei singoli materiali, ottenuti moltiplicando le quantità utilizzate durante la fabbricazione per i prezzi ricavati dal sito dell'azienda fornitrice Merck [121].

Tabella 10.3 Costo per la produzione di una cella di dimensioni 1x1.5 cm².

		Prezzo unitario	Quantità per prototipo	Costo per prototipo €
FTO	cm ²	0.03	2.00	2.24E-01
TiO ₂	g	2	3.81E-04	2.84E-03
TiCl ₄	l	320	2.20E-08	2.62E-05
D131	g	392	5.08E-06	7.44E-03
CDCA	g	4	7.09E-05	1.06E-03
ACN	l	102.5	1.00E-05	3.83E-03
t-BuOH	l	35.2	1.00E-05	1.31E-03
NaI	g	0.22	6.50E-04	5.34E-04
I ₂	g	0.37	7.34E-06	1.01E-05
Xantano	g	0.44	6.00E-05	9.86E-05
H ₂ PtCl ₆	l	7040	1.92E-06	5.05E-02
PEDOT:PSS	g	0.796	6.55E-05	1.95E-04
Surlyn	cm ²	0.03	6.40E-01	7.17E-02

Al costo per il materiale è necessario aggiungere quello relativo al consumo di energia elettrica durante la produzione; in Tabella 10.4 sono riportati i consumi relativi alla fabbricazione di una cella.

Tabella 10.4 Consumi di energia elettrica per la produzione di una cella di dimensioni 1x1.5 cm².

		Muffola	Agitatore riscaldante	Pressa	Sonicator	Taglio Surlyn	Spin coater
Consumi	kWh	0.015	0.074	0.015	0.0002	0.003	0.0025

I prezzi considerati sono rivolti alla vendita al dettaglio ma i costi dei materiali forniti per la produzione industriale sono notevolmente inferiori, perciò è stato applicato un coefficiente di riduzione pari a 5. Tale ipotesi risulta comunque conservativa, in quanto i costi potrebbero essere maggiormente ridotti. In Tabella 10.5 sono riportati i costi complessivi.

Tabella 10.5 Prezzi per la produzione di una cella, un modulo, un pannello e costo complessivo dell'impianto.

		PEDOT	Platino
Prototipo 1x1.5	€	0.09	0.10
Cella 1x28	€	0.32	0.37
Modulo	€	3.79	4.40
Pannello	€	37.94	43.96
Impianto	€	1564.83	1775.55

La spesa totale dell'impianto è data dalla somma del costo di ogni pannello e dei tre inverter connessi ai moduli che sostituiscono parte delle finestre.

Il substrato FTO fornisce l'apporto maggiore rappresentando più della metà dell'importo finale, è seguito dal Surlyn e dal platino.

Dai grafici è evidente l'influenza del platino che contribuisce al 12% del costo totale, mentre la quota dovuta al PEDOT:PSS è trascurabile.

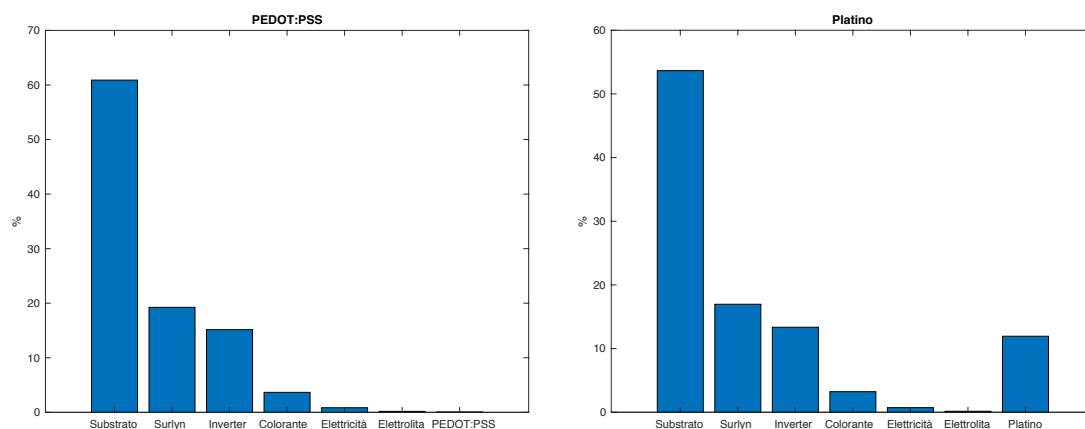


Figura 10.1 Contributo del costo dei component sul totale per la configurazione con il PEDOT:PSS (a sinistra) e per quella con il platino (a destra).

10.5 Calcolo del valore attuale netto e del tempo di ritorno attualizzato

Per verificare la fattibilità del progetto è stato calcolato il valore attuale netto, ipotizzando che la vita utile dell'impianto sia di 20 anni.

Il "Bollettino economico" della Banca d'Italia prevede che nel 2018 il valore medio annuo del rendimento dei buoni del tesoro poliennali (BTP) con scadenza a 10 anni sia del 2.4% e che l'inflazione nei prossimi anni aumenti, stimandola pari a 1.9% nel 2020 [122].

Di seguito è riportato il calcolo del VAN per la configurazione con DSSC 1000 ed edificio orientato con una finestra esposta a Ovest.

Tabella 10.6 Parametri considerati per il calcolo del VAN.

Interesse	Inflazione	Anni	Costo energia elettrica
%	%	anni	€/kWh
2.4	1.9	20	0.35

Tabella 10.7 Esempio di calcolo del VAN.

Tempo	Costi	Ricavi	Flusso di cassa	Fattore di sconto	Valore attuale	Valore attuale netto
Anni	€	€	€	-	€	€
0	1564.83	0.0	-1564.8	1.000	-1564.8	-1564.8
1	0	134.9	134.9	0.995	134.2	-1430.6
2	0	134.9	134.9	0.990	133.5	-1297.1
3	0	134.9	134.9	0.985	132.9	-1164.2
4	0	134.9	134.9	0.981	132.2	-1031.9
5	0	134.9	134.9	0.976	131.6	-900.3
6	0	134.9	134.9	0.971	131.0	-769.4
7	0	134.9	134.9	0.966	130.3	-639.1
8	0	134.9	134.9	0.962	129.7	-509.4
9	0	134.9	134.9	0.957	129.0	-380.3
10	0	134.9	134.9	0.952	128.4	-251.9
11	0	134.9	134.9	0.948	127.8	-124.1
12	0	134.9	134.9	0.943	127.2	3.0
13	0	134.9	134.9	0.938	126.5	129.6
14	0	134.9	134.9	0.934	125.9	255.5
15	0	134.9	134.9	0.929	125.3	380.8
16	0	134.9	134.9	0.925	124.7	505.5
17	0	134.9	134.9	0.920	124.1	629.6
18	0	134.9	134.9	0.916	123.5	753.1
19	0	134.9	134.9	0.911	122.9	876.0
20	0	134.9	134.9	0.907	122.3	998.3

Il valore attuale netto dopo 20 anni è positivo, per cui il progetto è economicamente fattibile, il primo saldo positivo è ottenuto nel dodicesimo anno.

In Tabella 10.8 sono riportati i risultati del VAN calcolato a 20 anni per tutte le configurazioni e gli orientamenti.

Tabella 10.8 VAN dopo 20 anni dall'investimento.

€	NORD	SUD	EST	OVEST
PEDOT 1000	-49.3	779.8	-479.9	998.3
PEDOT 2000	-29.7	796.8	-264.1	1015.9
PEDOT 2750	-50.1	767.9	-289.2	990.2
PEDOT 3500	-25.0	792.7	-263.5	1015.0
Platino	-292.4	544.6	-532.0	766.6

Il tempo di ritorno attualizzato corrisponde all'intersezione tra l'asse delle ascisse e la retta che rappresenta il VAN in funzione degli anni trascorsi dall'investimento.

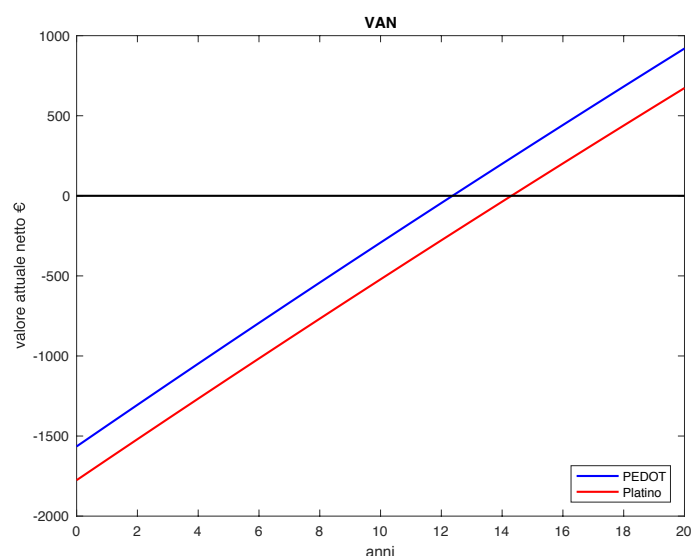


Figura 10.2 VAN in funzione degli anni trascorsi dall'investimento.

Si nota che le rette sono parallele perché i flussi di cassa in entrate sono circa uguali ma quella relativa alla tecnologia con platino è traslata in quanto il costo d'investimento iniziale è maggiore.

Tabella 10.9 Tempo di ritorno attualizzato.

anni	NORD	SUD	EST	OVEST
PEDOT 1000	20.6	13.1	24.6	12.0
PEDOT 2000	20.4	13.1	24.2	11.9
PEDOT 2750	20.7	13.2	24.7	12.1
PEDOT 3500	20.3	13.1	24.2	11.9
Platino	24.2	15.1	28.6	13.8

Il valore attuale netto è positivo solo per l'esposizione a Ovest e Sud grazie alla maggiore riduzione del fabbisogno energetico per il raffrescamento del locale durante il periodo estivo e alla maggiore produzione di energia fotovoltaica.

La differenza tra le diverse tecnologie con il PEDOT:PSS come catalizzatore è trascurabile, mentre è rilevante il calo del VAN in caso di utilizzo del platino.

11 Analisi economica delle DSSC ottimizzate

11.1 Introduzione

Poiché le celle prodotte in laboratorio sono ancora in fase sperimentale e i rendimenti ottenuti sono inferiori a quelli riportati in letteratura, lo studio di fattibilità è stato condotto anche considerando due DSSC, con mediatore redox I^-/I_3^- in solvente organico e colorante N719, per le quali è stata misurata la massima efficienza del 7.01% se il controelettrodo è il PEDOT:PSS e del 7.78% con il platino come catalizzatore [123].

Per il calcolo delle prestazioni sono stati applicati all'efficienza i coefficienti correttivi indicati nel paragrafo 6.6 per tener conto dell'aumento delle dimensioni della cella e della riduzione dell'area attiva nella costruzione dei moduli.

Tabella 11.1 Efficienza della cella ottimizzata e del modulo esposti all'irradianza di 1000 W/m^2 .

		Prototipo	Cella 1x28	Modulo
PEDOT:PSS	%	7.01	5.82	3.26
Platino	%	7.78	6.46	3.62

L'efficienza di conversione delle celle illuminate con una potenza diversa da quella standard è stata calcolata moltiplicando l'efficienza della cella esposta a 1000 W/m^2 per un fattore correttivo corrispondente alla variazione misurata per i prototipi prodotti in laboratorio.

In Tabella 11.2 sono riportati i valori dell'efficienza per le DSSC illuminate da 1000 lux, ottenuti applicando i coefficienti 4.3 per la cella con il PEDOT:PSS e 3.3 per quella con il platino.

Tabella 11.2 Efficienza della cella ottimizzata e del modulo esposti all'illuminamento di 1000 lux.

		Prototipo	Cella 1x28	Modulo
PEDOT:PSS	%	29.79	24.73	13.85
Platino	%	25.67	21.31	11.93

Nei paragrafi successivi sono riportati i risultati della producibilità elettrica totale dell'impianto calcolata come indicato nel paragrafo 9.2.

11.2 Energia generata dalle DSSC ottimizzate

11.2.1 Energia generata dalle DSSC integrate nelle finestre

È stata calcolata l'energia elettrica media mensile e annuale prodotta dalle DSSC integrate nelle finestre per ogni orientamento.

Tabella 11.3 Producibilità mensile delle DSSC integrate nelle finestre.

Producibilità elettrica mensile												
Wh/(m ² mese)												
SUD												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
PEDOT	3622	4240	4986	4024	4065	3638	4151	4405	4660	4199	3598	4091
Platino	3333	4075	4842	3589	3542	3171	3620	4101	4439	3839	3144	3743
OVEST												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
PEDOT	1329	1978	3165	3183	4126	4035	4364	3940	3039	2196	1440	1247
Platino	1144	1719	2842	2935	3738	3785	4209	3806	2897	1914	1238	1065
NORD												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
PEDOT	435	538	979	1208	1776	2061	1937	1453	951	783	451	389
Platino	372	459	836	1032	1517	1761	1655	1241	813	669	385	332
EST												
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic
PEDOT	1370	2002	3043	3358	3932	4064	4382	4033	3163	2191	1346	1283
Platino	1179	1740	2818	3011	3686	3805	4229	3809	2921	1902	1158	1096

Tabella 11.4 Producibilità elettrica annuale.

	Energia			
	kWh/anno			
	NORD	OVEST	SUD	EST
PEDOT:PSS	48.63	80.04	70.81	36.05
Platino	44.19	73.30	64.89	32.10

11.2.2 Energia generata dalle DSSC all'interno del locale

In Tabella 11.5 è riportata l'energia elettrica generata dai pannelli posti all'interno del locale.

Tabella 11.5 Producibilità elettrica annua per ogni orientamento delle DSSC poste all'interno del locale.

	Energia annua		Energia annua totale	
	kWh/anno		kWh/anno	
	PEDOT:PSS	Platino	PEDOT:PSS	Platino
NORD				
Parete 1	15.78	13.59	32.42	27.94
Parete 2	12.71	10.95		
Parete 3	3.94	3.40		
OVEST				
Parete 1	16.76	14.44	38.21	32.93
Parete 2	13.80	11.90		
Parete 3	7.65	6.85		
SUD				
Parete 1	27.18	23.42	47.43	40.87
Parete 2	15.40	13.27		
Parete 3	4.85	4.18		
EST				
Parete 1	30.48	26.27	53.14	45.80
Parete 2	17.89	15.42		
Parete 3	4.77	4.11		

11.2.3 Energia generata dalle DSSC irraggiate al controlettrodo

L'energia prodotta dalle DSSC irraggiate al controlettrodo è stata calcolata applicando il fattore correttivo 0.60 per tenere conto della minore trasmittanza e del parziale assorbimento della luce da parte dell'elettrolita.

Tabella 11.6 Producibilità elettrica annua per ogni orientamento delle DSSC illuminate al controlettrodo.

	Energia annua		Energia annua totale	
	kWh/anno		kWh/anno	
	PEDOT:PSS	Platino	PEDOT:PSS	Platino
NORD				
Parete 1	15.03	12.95	34.25	29.52
Parete 2	8.56	7.37		
Parete 3	2.46	2.12		
Finestra 1	1.41	1.22		
Finestra 2	3.40	2.93		

Energia annua		Energia annua totale		
kWh/anno		kWh/anno		
	PEDOT:PSS	Platino	PEDOT:PSS	Platino
Finestra 3	3.39	2.93		
OVEST				
Parete 1	15.23	13.12	41.36	35.64
Parete 2	7.95	6.85		
Parete 3	2.60	2.24		
Finestra 1	3.27	2.81		
Finestra 2	6.17	5.32		
Finestra 3	6.14	5.29		
SUD				
Parete 1	14.91	12.85	43.99	37.91
Parete 2	8.04	6.93		
Parete 3	4.43	3.81		
Finestra 1	6.19	5.34		
Finestra 2	5.25	4.53		
Finestra 3	5.17	4.46		
EST				
Parete 1	9.68	8.34	25.86	22.28
Parete 2	5.54	4.77		
Parete 3	2.34	2.02		
Finestra 1	5.32	4.58		
Finestra 2	1.44	1.24		
Finestra 3	1.54	1.32		

11.2.4 Energia generata dall'interno sistema

La producibilità elettrica dell'intero sistema è stata calcolata sommando le diverse componenti di energia generata ed è riportata in Tabella 11.7.

Tabella 11.7 Producibilità totale.

	Energia prodotta	
	kWh/anno	
	PEDOT:PSS	Platino
NORD	115	102
OVEST	160	142
SUD	162	144
EST	115	100

L'energia generata dalle DSSC con il catalizzatore di PEDOT:PSS supera di poco quella prodotta dalle celle di platino.

11.3 Consumo di energia elettrica totale

Sommando il maggiore fabbisogno energetico per l'illuminazione, la minore richiesta di energia elettrica per la climatizzazione e la potenza prodotta dal sistema di generazione fotovoltaica è possibile valutare il risparmio totale annuo. Il fabbisogno energetico per l'illuminazione, il riscaldamento e il raffrescamento considerati sono riportati in Tabella 10.1.

Tabella 11.8 Risparmio totale di energia elettrica.

KWh/anno	NORD	OVEST	SUD	EST
PEDOT:PSS	312	290	470	456
Platino	292	266	445	435

Il risparmio totale di energia è superiore per le DSSC con il PEDOT:PSS grazie al maggiore coefficiente di trasmissione e alla maggiore producibilità.

11.4 Analisi economica

Per la valutazione di fattibilità economica dell'applicazione delle celle fotoelettrochimiche ottimizzate è necessario calcolare il valore attuale netto e il tempo di ritorno attualizzato. Il costo d'investimento considerato è quello indicato nel paragrafo 10.4.

In Tabella 11.9 sono riportati i risultati del VAN calcolato dopo 20 anni per tutti gli orientamenti.

Tabella 11.9 VAN dopo 20 anni dall'investimento.

€	NORD	SUD	OVEST	EST
PEDOT:PSS	509.2	1563.2	1766.4	267.5
Platino	163.7	1352.4	1395.4	-86.9

In Tabella 11.10 è riportato il tempo di ritorno attualizzato.

Tabella 11.10 Tempo di ritorno attualizzato.

anni	NORD	SUD	OVEST	EST
PEDOT:PSS	14.9	9.8	9.2	17.0
Platino	18.3	11.2	11.0	21.1

Poiché le DSSC ottimizzate generano una maggiore quantità di energia, il tempo di ritorno attualizzato è minore e il valore attuale netto dopo 20 anni è positivo, eccetto nel caso della cella con controlettrodo di platino quando l'edificio è orientato verso Est.

11.5 Confronto con la tecnologia in silicio

Per confrontare la convenienza economica dell'applicazione delle celle sensibilizzate a colorante e delle celle fotovoltaiche in silicio è stato calcolato il valore attuale netto e il tempo di ritorno attualizzato per l'applicazione alle finestre di pannelli in silicio policristallino. L'applicazione all'interno del locale non è stata considerata in quanto le celle solari in silicio sono in grado di convertire unicamente l'irradianza diretta.

In Tabella 11.11 è riportato il fabbisogno energetico per l'illuminazione e la climatizzazione calcolato considerando che il silicio è opaco; è anche indicata la producibilità del pannello fotovoltaico con efficienza del 15.0%.

Tabella 11.11 Fabbisogno energetico per l'illuminazione, il riscaldamento e il raffrescamento e producibilità elettrica del pannello in silicio policristallino.

kWh		SUD	NORD	OVEST	EST
Silicio	Illuminazione	619			
	Riscaldamento	210	250	179	277
	Raffrescamento	970	710	1033	556
	Producibilità	174	289	256	126

Il valore attuale netto calcolato per le DSSC e per le celle in silicio considerando solo i pannelli applicati alle finestre è riportato in Tabella 11.12.

Tabella 11.12 Valore attuale netto calcolato per le DSSC e per i pannelli in silicio.

€	NORD	SUD	EST	OVEST
PEDOT:PSS	1385	2208.9	1027.4	2483.7
Platino	1276.1	2156.8	954.8	2433.8
Silicio cristallino	48.8	1182.2	-	1586.1

Infine, è stato calcolato il tempo di ritorno attualizzato.

Tabella 11.13 Tempo di ritorno attualizzato per le DSSC e per i pannelli in silicio.

anni	NORD	SUD	EST	OVEST
PEDOT:PSS	2.9	1.9	4.2	1.7
Platino	3.5	2.2	4.4	2.0
Silicio cristallino	18	5.1	-	4.1

Nonostante la maggiore generazione fotovoltaica dei pannelli in silicio il tempo di ritorno è maggiore a causa dell'opacità del materiale che implica un consistente aumento della richiesta di energia elettrica per l'illuminazione e un maggiore costo iniziale d'investimento.

Non è possibile applicare le celle fotovoltaiche in silicio se l'edificio ha una finestra orientata verso Est e le altre due verso Nord perché l'aumento dei consumi è superiore all'energia generata dai pannelli.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato proposto l'utilizzo di un catalizzatore polimerico privo di platino come controelettrodo delle DSSC acquose; il polimero conduttivo analizzato è il PEDOT:PSS che è stato depositato mediante *spin coating*, impostando diverse velocità di rotazione per confrontare le prestazioni al variare dello spessore.

Sono state condotte misure fotovoltaiche ed elettrochimiche sulle celle fabbricate in laboratorio utilizzando il platino e il PEDOT:PSS come catalizzatori. Quando le DSSC sono esposte all'irradianza di 1000 W/m^2 , le migliori prestazioni fotovoltaiche sono ottenute se al controelettrodo è utilizzato il platino, la cui massima efficienza misurata è del 2.33%. Tra le celle solari con il PEDOT:PSS, le migliori prestazioni sono state ottenute con spessori intermedi del catalizzatore e la massima efficienza misurata è del 1.69%, ottenuta per la cella PEDOT 2750. Quando l'irradianza incidente diminuisce le prestazioni delle DSSC con il PEDOT:PSS migliorano in modo più marcato rispetto a quelle con il platino; se l'illuminamento è di 80 lux la cella con spessore maggiore di catalizzatore (PEDOT 1000) presenta la migliore efficienza, pari al 7.84%.

Questi risultati sono confermati dalle misure elettrochimiche: dalla voltammetria ciclica è possibile calcolare il coefficiente di diffusione da cui dipende la velocità di rigenerazione del colorante. Il valore della diffusività è maggiore per le DSSC con il platino, seguito dalle celle con spessore intermedio di PEDOT:PSS. I valori delle resistenze del circuito equivalente che modellizzano le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica sono minimi nel caso della cella DSSC con il platino, mentre tra le celle con il PEDOT:PSS i migliori risultati sono ottenuti con gli spessori intermedi. Questi ultimi presentano bassa resistenza al trasporto degli elettroni, alla diffusione e del substrato, ma la resistenza tra fotoelettrodo ed elettrolita è sufficientemente alta da ridurre i fenomeni di ricombinazione. La ridotta resistenza all'interfaccia tra fotoanodo ed elettrolita del PEDOT 3500 e l'elevata resistenza alla diffusione del PEDOT 1000, riducono le prestazioni di queste due celle.

Inoltre, il platino risulta più stabile nel tempo, riportando una riduzione dell'efficienza di circa il 30% dopo 3 mesi, mentre le celle con PEDOT:PSS mostrano un decadimento più rapido e l'efficienza dopo un mese è ridotta del 50%.

Poiché l'interesse per materiali alternativi al platino è principalmente dovuto all'elevato costo della materia prima e di deposizione, è stato calcolato il tempo di ritorno attualizzato dell'investimento in caso d'installazione delle DSSC alle finestre di un ufficio e come parete divisoria all'interno del locale.

È stata stimata la produzione di energia elettrica delle DSSC e la variazione dei consumi per l'illuminazione e la climatizzazione del locale per i diversi orientamenti dell'edificio. La generazione elettrica delle celle solari non è sufficiente a coprire tutto il fabbisogno energetico dell'edificio ma può comunque garantire un risparmio energetico.

L'integrazione delle DSSC nelle finestre causa l'aumento di circa il 15% del consumo elettrico per l'illuminazione dovuto alla minore trasmittanza della luce, aumenta lievemente il fabbisogno energetico per il riscaldamento (meno del 10%) ma riduce notevolmente la richiesta di energia per il raffrescamento (25-30%), schermando parte degli apporti termici solari.

Quando l'edificio è orientato verso Ovest e Sud, l'applicazione delle DSSC risulta vantaggiosa con tutte le tipologie di controlettrodo. Il maggiore risparmio di energia elettrica è stato calcolato per l'orientamento Ovest e non differisce in modo rilevante tra le diverse tecnologie. Le migliori prestazioni del platino, infatti, sono compensate dalla sua minore trasparenza, con il conseguente aumento del fabbisogno elettrico per l'illuminazione.

Infine, è stato valutato il costo d'investimento per l'impianto che con le DSSC in platino è superiore del 12% a quello delle celle con PEDOT:PSS a causa dell'elevato costo del platino. Il minore tempo di ritorno attualizzato (12 anni) è stato ottenuto per le celle con PEDOT:PSS quando l'edificio è orientato verso Ovest.

Infine, l'analisi economica è stata condotta anche su celle ottimizzate la cui massima efficienza riportata è del 7.01% per le DSSC con il PEDOT:PSS e 7.78% per quelle in platino. Il tempo di ritorno attualizzato quando l'edificio è orientato verso Ovest si riduce a 10 anni.

La sostituzione del platino con il polimero conduttivo PEDOT:PSS si dimostra economicamente conveniente, ma per la sua applicazione è necessario migliorarne principalmente la stabilità nel tempo.

Bibliografia

- [1] L. Fraas, L. Partain, “Solar cells and their applications”, Wiley, 2 ed. (2010).
- [2] D.M. Chaplin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power”, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676-677.
- [3] A. McEvoy, T Markvart, L. Castañer, “Practical handbook of photovoltaics - fundamentals and applications”, Elsevier, 2 ed. (2012) 7-75.
- [4] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 51)”, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **26** (2018) 3-12
- [5] S. Rühle, “Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells”, *Sol. Energy* **130** (2016) 139-147.
- [6] W. Shockley, H.J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510-519.
- [7] F. Spertino., dispense del corso “Power generation from renewable sources”, Politecnico di Torino (2017).
- [8] <http://www.alpstechologyinc.com>, ultima consultazione novembre 2018.
- [9] A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart, “Solar cells - materials, manufacture and operation”, Elsevier, 2 ed. (2013) 209-281.
- [10] J. Cremers, F. Lausch, “Flexible photovoltaics integrated in translucent PTFE/Glass and transparent ETFE membrane structures”, Conference paper, Würzburg (2009).
- [11] M.J. McCann, K.R. Catchpole, K.J. Weber, A.W. Blakers, “A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 1: native substrates”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **68** (2001) 135-171.
- [12] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke, “Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges”, *Science* **352** (2016) 307-319.
- [13] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, “InGaP/GaAs-based multijunction solar cells”, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **13** (2005) 495-511.
- [14] R.R. Kinga, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam, “40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007).
- [15] <http://www.hengs.com/solarproducts-pv%20module.html>, ultima consultazione novembre 2018.
- [16] K.G. Reddy, T.G. Deepak, G.S. Anjusree, S. Thomas, S. Vadukumpully, K.R.V. Subramanian, S.V. Nair, A.S. Nair, “On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 6838-6858.
- [17] A. McEvoy, T. Markvart, L. Castañer, “Practical handbook of photovoltaics - fundamentals and applications”, Elsevier, 2 ed. (2012) 543-569.
- [18] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, “Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 7148-7151.
- [19] G.V. Fracastoro, dispense del corso “Energetica e fonti rinnovabili”, Politecnico di Torino (2014).

- [20] <http://astrol.panet.utoledo.edu>, ultima consultazione novembre 2018.
- [21] F. Spertino, “Handbook of photovoltaic power systems”, Politecnico di Torino (2016).
- [22] <http://www.eng.uc.edu>, ultima consultazione novembre 2018.
- [23] B. O’regan, M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature* **353** (1991) 737–740.
- [24] <https://gcell.com/product/gratzel-solar-backpack-2>, ultima consultazione novembre 2018.
- [25] <https://gcell.com/gcell-products/custom-solar-cell>, ultima consultazione novembre 2018.
- [26] <https://hotcopper.com.au/threads/bits-and-pieces-from-sony-dssc.2739801>, ultima consultazione novembre 2018.
- [27] https://www.solaronix.com/documents/solaronix_solar_cells.pdf, ultima consultazione novembre 2018.
- [28] “Dye sensitized solar cell market analysis by application (portable charging, BIPV/BAPV, embedded electronics, outdoor advertising, automotive (AIPV)) and segment forecasts to 2022”, Grand View Research (2016).
- [29] J. Halme, J. Saarinen, P. Lund, “Spray deposition and compression of TiO₂ nanoparticle films for dye-sensitized solar cells on plastic substrates”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 887-899.
- [30] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, “Metal oxides for dye-sensitized solar cells”, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 289–301.
- [31] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, “Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%”, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4613–4619.
- [32] A. Hagfeldt, U.B. Cappel, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, E.A. Gibson, “Mesoporous dye-sensitized solar cells”, *Comprehensive Renewable Energy* **1** (2012) 481-496.
- [33] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. Xie, Y. Wei, “Counter electrodes in dye-sensitized solar cells”, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 5975-6023.
- [34] A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart, “Solar cells - materials, manufacture and operation”, Elsevier, 2 ed. (2013) 479-540.
- [35] W.M. Campbell, K.W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P.J. Walsh, K.C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M.K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel, D.L. Officer, “Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells”, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 11760-11762.
- [36] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.G. Diao, C.Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, “Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency”, *Science* **334** (2011) 629-634.
- [37] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddi, M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers”, *Nat. Chem.* **6** (2014) 242-247.

- [38] Z. Yao, M. Zhang, H. Wu, L. Yang, R. Li, P. Wang, “Donor/acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 3799-3802.
- [39] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya “Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes”, *Chem. Commun.* **51** (2015) 15894–15897.
- [40] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050-6051.
- [41] M. Saliba, T. Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency”, *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) 710-727.
- [42] M. Shahid, S. ul-Islam, F. Mohammad, “Recent advancements in natural dye applications: a review”, *J. Cleaner Prod.* **53** (2013) 310-331.
- [43] C.P. Lee, C.T. Li, K.C. Ho, “Use of organic materials in dye-sensitized solar cells”, *Mater. Today* **20** (2017) 267-283.
- [44] F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, “Aqueous dye-sensitized solar cells”, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 3349-3862.
- [45] M. Freitag, G. Boschloo, “The revival of dye-sensitized solar cells”, *Curr. Opin. Electrochem.* **2** (2017) 111-119.
- [46] M. Suzuka, N. Hayashi, T. Sekiguchi, K. Sumioka, M. Takata, N. Hayo, H. Ikeda, K. Oyaizu, H. Nishide, “A quasi-solid state DSSC with 10.1% efficiency through molecular design of the charge-separation and -transport”, *Sci. Rep.* **6** (2016) 1-7.
- [47] C.Y. Hsu, Y.C. Chen, R.Y.Y. Lin, K.C. Hob, J.T. Lin, “Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 14099–14109.
- [48] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.L. Cevy-Ha, C. Yi, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, “Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 18042–18045.
- [49] G. Syrokostas, A. Siokou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, “Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **103** (2012) 119-127.
- [50] M.L. Parisi, A. Sinicropi, A. Basosi, “Life cycle assessment of thin film non-conventional photovoltaics: the case of dye sensitized solar cells”, *Conference Paper* (2012).
- [51] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, H. Yanagida, “Dye sensitization and surface structures of semiconductor electrodes”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19** (1980) 415–421.
- [52] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, “Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrode”, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382-6390.

- [53] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.R. Xiao, S.E. Lindquist, “Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55** (1998) 267–281.
- [54] H.L. Lu, T.F.R. Shen, S.T. Huang, Y.L. Tung, T.C.K. Tang, “The degradation of dye sensitized solar cell in the presence of water isotope”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 1624-1629.
- [55] H. Zhao, X. Yin, H. Li, Y. Lin, Y.X. Weng, “Explanation of effect of added water on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell: correlation between performance and carrier relaxation kinetics”, *Chin. Phys. Lett.* **24** (2007) 3272–3275.
- [56] C. Law, S.C. Pathirana, X. Li, A.Y. Anderson, P.R.F. Barnes, A. Listorti, T.H. Ghaddar, B.C. O’Regan, “Water-based electrolytes for dye-sensitized solar cells”, *Adv. Mater.* **22** (2010) 4505–4509.
- [57] H. Saito, S. Uegusa, T.N. Murakami, N. Kawashima, T. Miyasaka, “Fabrication and efficiency enhancement of water-based dye-sensitized solar cells by interfacial activation of TiO₂ mesopores”, *Electrochemistry* **72** (2004) 310-316.
- [58] R. Kushwaha, P. Srivastava, L. Bahadur, “Ionic liquid integrated polyethylene glycol (PEG)-based quasi-solid electrolyte for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell”, *J. Solid State Electrochem.* **21** (2017) 1533-1543.
- [59] S.J. Park, K. Yoo, J.Y. Kim, J.Y. Kim, D.W. Lee, B. Kim, H. Kim, J.H. Kim, J. Cho and M. J. Ko, “Water-based hixotropic polymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cells”, *ACS Nano* **7** (2013) 4050–4056.
- [60] W.H. Lai, L.H. Su, L.G. Teoh, M.H. Hon, “Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles”, *J. Photochem. Photobiol., A* **195** (2008) 307-313.
- [61] Y.H. Su, Y.S. Lai, “Performance enhancement of natural pigments on a high light transmission ZrO₂ nanoparticle layer in a water-based dye-sensitized solar cell”, *Int. J. Energy Res.* **38** (2014) 436-443.
- [62] M. Yang, D.W. Thompson, G.J. Meyer, “Dual pathways for TiO₂ sensitization by Na₂[Fe(bpy)(CN)₄]", *Inorg. Chem.* **39** (2000) 3738-3739.
- [63] W. Xiang, F. Huang, Y.B. Cheng, U. Bachbcd, L. Spiccia, “Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the cobalt(II)/(III) tris(bipyridine) redox couple”, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 121-127.
- [64] W. Maiaugree, S. Lowpa, M.P. Towannang, A. Tangtrakarn, S. Pimanpang, P. Maiaugree, N. Ratchapolthavisin, W. Sang-aroon, W. Jarernboon, V. Amornkitbamrung, “A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste”, *Sci. Rep* **5** (2015) 1-12.
- [65] H. Kusama, M. Kurashige, H. Arakawa, “Influence of nitrogen-containing heterocyclic additives in I⁻/I₃⁻ redox electrolytic solution on the performance of Ru-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell”, *J. Photochem. Photobiol., A* **169** (2005) 169-176.
- [66] C. Zhang, J. Dai, Z. Huo, X. Pan, L. Hu, F. Kong, Y. Huang, Y. Sui, X. Fang, K. Wang, S. Dai, “Influence of 1-methylbenzimidazole interactions with Li⁺ and TiO₂ on the performance of dye sensitized solar cells”, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5503-5508.
- [67] H.L. Lu, Y.H. Lee, S.T. Huang, C. Su, T.C.K. Yang, “Influences of water in bis benzimidazole derivative electrolyte additives to the degradation of the dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 158–162.

- [68] Y.S. Jung, B. Yoo, M. Lim, S.Y. Lee, K.J. Kim, "Effect of Triton X-100 in water-added electrolytes on the performance of dye-sensitized solar cells", *Electrochim. Acta* **54** (2009) 6286-6291.
- [69] H. Zhang, L. Qiu, D. Xu, W. Zhang, F. Yan, "Performance enhancement for water-based dye-sensitized solar cells via addition of ionic surfactants", *J. Mater. Chem., A* **2** (2014) 2221-2226.
- [70] E.H. Kong, J. Lim, Y.J. Chang, Y.H. Yoon, T. Park, H.M. Jang, "Aerosol OT-water system coupled with triiodide/iodide (I_3^-/I^-) redox electrolytes for highly efficient dye-sensitized solar cells", *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 1344-1350.
- [71] T.N. Murakami, H. Saito, S. Uegusa, N. Kawashima, T. Miyasaka, "Water-based dye-sensitized solar cells: interfacial activation of TiO₂ mesopores in contact with aqueous electrolyte for efficiency development", *Chem. Lett.* **32** (2003) 1154-1155.
- [72] Y.H. Su, W.H. Lai, L.G. Teoh, M.H. Hon, J.L. Huang, "Layer-by-layer Au nanoparticles as a Schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell", *Appl. Phys. A* **88** (2007) 173-178.
- [73] N. Sakai, N. Kawashima, T.N. Murakami, "Effect of TiCl₄ treatment on porous ZnO photoelectrodes for dye-sensitized Solar Cells", *Chem. Lett.* **40** (2011) 162-164.
- [74] C. Dong, W. Xiang, L. Spiccia, "Controlling interfacial recombination in aqueous DSSC by Octadecyltrichlorosilane surface treatment", *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014).
- [75] V. Leandri, H. Ellis, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, "An organic hydrophilic dye for water-based dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 19964-19971.
- [76] C.H. Law, O. Moudam, S. Villarroja-Lidonb, B. O'Regan, "Managing wetting behavior and collection efficiency in photoelectrochemical devices based on water electrolytes; improvement in efficiency of water/iodide dye sensitised cells to 4%", *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 23387-23394.
- [77] S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pechy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, M. Grätzel, "Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films", *Langmuir* **18** (2002) 952-954.
- [78] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo, "Photoanode/electrolyte interface stability in aqueous dye-sensitized solar cells", *Energy technol.* **5** (2017) 300-311.
- [79] H. Choi, B.S. Jeong, K. Do, M.J. Ju, K. Song, J. Ko, "Aqueous electrolyte based dye-sensitized solar cells using organic sensitizers", *New J. Chem.* **37** (2013) 329-336.
- [80] W.R. McNamara, R.C. Snoeberger III, G. Li, C. Richter, L.J. Allen, R.L. Milot, C.A. Schmuttenmaer, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista, "Hydroxamate anchors for water-stable attachment to TiO₂ nanoparticles", *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 1173-1175.
- [81] W.H. Lai, Y.H. Su, L.G. Teoh, M.H. Hon, "Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles", *J. Photochem. Photobiol., A* **195** (2008) 307-313.

- [82] Y.S. Jung, B. Yoo, M.K. Lim, S.Y. Lee, K.J. Kim, “Effect of Triton X-100 in water-added electrolytes on the performance of dye-sensitized solar cells”, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 6286–6291.
- [83] E. Tamburri, V. Guglielmotti, S. Orlanducci, M.L. Terranova, “Structure and I₂/I⁻ redox catalytic behaviour of PEDOT–PSS films electropolymerized in aqueous medium: implications for convenient counter electrodes in DSSC”, *Inorg. Chim. Acta* **377** (2011) 170-176.
- [84] R. Kato, F. Kato, K. Oyaizu, H. Nishide, “Redox-active hydroxy-TEMPO radical immobilized in Nafion layer for an aqueous electrolyte-based and dye-sensitized solar cell”, *Chem. Lett.* **43** (2014) 480-482.
- [85] S. Mozaffaria, M.R. Nateghi, M.B. Zarandi, “An overview of the challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells”, *Renewable Sustainable Energy* **71** (2017) 675-686.
- [86] S. Ebnesajjad, “Handbook of adhesives and surface preparation”, Elsevier 1 ed. (2011).
- [87] T.H. Chiang, C.Y. Liu, C.H. Chen, “A study of the use of fluorine-containing UV-curable adhesives to seal dye-sensitized solar cells for long-term thermal stability”, *Sci. Adv. Mater.* **6** (2014) 890-898.
- [88] F. Ribeiro, J. Maçaira, R. Cruz, J. Gabriel, L. Andrade, A. Mendes, “Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **96** (2012) 43-49.
- [89] K.F. Jensen, M.M. Rahman, W. Veurman, H. Brandt, C. Im, J. Wilde, A. Hinsch, J.J. Lee, “Glass frit dissolution influenced by material composition and the water content in iodide/triiodide electrolyte of dye-sensitized solar cells”, *Int. J. Photoenergy* (2013) 1-8.
- [90] J. Saghaei, A. Fallahzadeh, M.H. Yousefi, “Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment”, *Org. Electron.* **19** (2015) 70-75.
- [91] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>, ultima consultazione novembre 2018.
- [92] <http://www.appt.de/en/produkte/halbleitersystemtechnik/beschichten>, ultima consultazione novembre 2018.
- [93] M. Freitag, F. Giorno, Y. Saygili, “Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting”, *Nat. Photonics* **11** (2017) 372-379.
- [94] F. Bella, S. Galliano, M. Falco, G. Viscardi, C. Barolo, M. Grätzel, C. Gerbaldi, “Approaching truly sustainable solar cells by the use of water and cellulose derivatives”, *Green Chem.* **19** (2017) 1043-1051.
- [95] C.K. Hong, H.S. Ko, E.M. Han, K.H. Park, “Electrochemical properties of electrodeposited PEDOT counter electrode for dye-sensitized solar cells”, *Int. J. Electrochem. Sci.* **10** (2015) 5521–5529.
- [96] A. Sacco, “Electrochemical impedance spectroscopy: fundamentals and application in dye-sensitized solar cells”, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **79** (2017) 814-829.
- [97] B. Anothumakkool, I. Agrawal, S.N. Bhange, R. Soni, O. Game, S.B. Ogale, S. Kurungot, “Pt- and TCO-free flexible cathode for dssc from highly conducting and flexible pedot paper prepared via in situ interfacial polymerization”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 553-562.

- [98] “Glass in building: determination of luminous and solar characteristics of glazing”, EN 410, CEN (1998).
- [99] http://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/en/tools.html#PVP, ultima consultazione novembre 2018.
- [100] “Applicazione delle metodologie di calcolo delle prestazioni energetiche e definizione delle prescrizioni e dei requisiti minimi degli edifici”, D.M. 26.6 (2015).
- [101] “Thermal performance of windows, doors and shading devices”, ISO 15099 (2003).
- 71 [102] “Procedure for determining fenestration product U-factors”, NFRC 100 (2010).
- [103] https://reluxnet.relux.com/it/search/luminaires/aurora/aur___flat_panel, ultima consultazione novembre 2018.
- [104] E. Stathatos, “Dye sensitized solar cells: a new prospective to the solar to electrical energy conversion. Issues to be solved for efficient energy harvesting”, *Int. J. Eng. Sci. Technol. Rev.* **5** (2012) 9-12.
- [105] D. Sygkridoua, A. Rapsomanikisa, E. Stathatos, “Transparent solar cells in large scale for energy harvesting in buildings”, *ICCMSE* (2014).
- [106] L. Wang, X. Fang, Z. Zhang, “Design methods for large scale dye-sensitized solar modules and the progress of stability research”, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **14** (2010) 3178-3184.
- [107] C. Wu, B. Chen, X. Zheng, S. Priya, “Scaling of the flexible dye sensitized solar cell module”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157** (2016) 438–446.
- [108] D. Newell, M. Duffy, R. Twohig, “Effects of DSSC configuration on power conversion efficiency”, *IEEE APEC* (2014) 3155-3159.
- [109] “Illuminazione dei posti di lavoro parte 1: Posti di lavoro in interni”, UNI EN 12464-1 (2004).
- [110] P. Tronville, dispense del corso “Energetica dell’edificio”, Politecnico d Torino (2014).
- [111] “CIE standard overcast sky”, CIE DS 011.2/E (2002).
- [112] S. Lou, D.H.W. Li, J.C. Lam, “CIE standard sky classification by accessible climatic indices”, *Renewable Energy* **113** (2017) 347-356.
- [113] “Illuminazione naturale degli ambienti (daylighting)”, DTO 25.1 (2014).
- [114] A. Vivona, F. Peron, “Illuminazione naturale e fattore di luce diurna”, Università IUAV di Venezia (2016).
- [115] “Illuminazione naturale: scheda criterio D.4.1”, UNI/PdR 13.1 (2015).
- [116] a) “Decreto del ministero della sanità”, D.M. 5/7 (1975); b) “Decreto ministeriale”, D.M. 18/12 (1975); c) “Circolare del ministero dei lavori pubblici n. 13011”, *Circ. Min. LL. PP.* 22/11 (1974).
- [117] G.V. Fracastoro, “Fisica tecnica ambientale parte IV: illuminotecnica”, Politecnico di Torino (2003).
- [118] “Prestazione energetica degli edifici: calcolo del fabbisogno di energia per il riscaldamento e il raffrescamento”, UNI EN ISO 13790 (2008).
- [119] “Prestazione termica degli edifici - Coefficienti di trasferimento del calore per trasmissione e ventilazione - Metodo di calcolo”, UNI EN ISO 13789 (2008).

- [120] P. Leone, dispense del corso “Thermal design and optimization”, Politecnico di Torino (2016).
- [121] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog>, ultima consultazione novembre 2018.
- [122] “Bollettino economico 1”, Banca d’Italia (2018).
- [123] G. Yue, J. Wu, Y. Xiao, J. Lin, M. Huang, “Low cost poly(3,4 ethylenedioxythiophene) polystyrenesulfonate/carbon black counter electrode for dye-sensitized solar cells”, *Electrochim. Acta* **67** (2012) 113–118.

Ringraziamenti

Ringrazio il gruppo di ricerca MOF e la Prof. Claudia Barolo per avermi permesso di svolgere l'attività sperimentale presso il centro interdipartimentale NIS dell'Università di Torino. Desidero ringraziare in particolare Dott. Simone Galliano per l'aiuto nelle attività di laboratorio. Ringrazio il gruppo di ricerca GAME Lab del Politecnico di Torino e in particolare Dott. Giulia Piana per il supporto nello svolgimento e nell'analisi delle misurazioni elettrochimiche. Infine, un sentito ringraziamento al relatore Dott. Federico Bella.