

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Formulazione di paste di diossido di titanio per celle fotovoltaiche acquose



Relatore

Dr. Federico Bella

Candidato

Alessio Cognetti

Correlatori

Dr.ssa Lucia Fagiolari

Prof.ssa Claudia Barolo

Marzo 2019

Sommario

Introduzione	1
Capitolo 1	3
1.1 Energia	3
1.1.1 La questione energetica	3
1.1.2 Combustibili fossili	3
1.1.3 Fonti rinnovabili	4
1.2 Fotovoltaico	8
1.2.1 Prima generazione	11
1.2.2 Seconda generazione	14
1.2.3 Terza generazione.....	16
1.2.4 Dye-sensitized solar cells	17
Capitolo 2	19
2.1 Dye-sensitized solar cells	19
2.1.1 Principio di funzionamento	19
2.1.2 Fenomeni di ricombinazione	23
2.2 Componenti di una cella.....	26
2.2.1 Substrato conduttivo.....	26
2.2.2 Fotoanodo.....	27
2.2.3 TiO ₂	28
2.2.4 ZnO.....	33
2.2.5 Altri ossidi metallici	34
2.2.6 Colorante	34
2.2.6.1 Colorante con complessi metallici.....	35
2.2.6.2 Colorante organici	38
2.2.7 Elettrolita.....	41
2.2.7.1 Elettroliti liquidi.....	42
2.2.7.2 Elettroliti quasi-solidi	43
2.2.7.3 Elettroliti solidi	44
2.2.8 Additivi per elettroliti	45
2.2.9 Sigillante.....	46
2.2.10 Controelettrodo.....	46
Capitolo 3	49
3.1 DSSC acquose	49
3.1.1 Effetti negativi dovuti alla contaminazione dell'acqua	50

3.2 Componenti di una DSSC acquosa	54
3.2.1 Elettroliti acquosi	54
3.2.2 Additivi per elettroliti acquosi.....	56
3.2.3 Tensioattivi.....	57
3.2.4 Nuove coppie redox per elettroliti acquosi.....	60
3.2.5 Attivazione del fotoanodo: un modo per migliorare le caratteristiche interfacciali tra elettrodi ed elettrolita acquoso.....	61
3.2.6 Coloranti per DSSC acquose.....	65
3.2.7 Catodi compatibili in ambiente acquoso	69
3.2.8 Sigillatura della cella in presenza di acqua.....	71
Capitolo 4	73
4.1 Sezione sperimentale.....	73
4.1.1 Preparazione di paste di TiO ₂ additivate	73
4.1.2 Preparazione del fotoanodo	74
4.1.2.1 Trattamento al fotoanodo.....	77
4.1.3 Preparazione del catodo.....	78
4.1.4 Preparazione del colorante	79
4.1.5 Sensitizzazione	80
4.1.6 Preparazione dell'elettrolita.....	81
4.1.7 Chiusura delle celle	82
4.2 Caratterizzazioni elettrochimiche.....	85
4.2.1 Parametri fotovoltaici	85
4.2.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	89
4.2.2.1 Elementi elettrici.....	89
4.2.2.2 Circuito elettrico equivalente di una DSSC.....	93
4.2.2.3 Spettro di impedenza di una DSSC.....	96
Capitolo 5	99
5.1 Obiettivi del lavoro sperimentale	99
5.2 Risultati sperimentali.....	100
5.2.1 Additivo α -terpineolo	101
5.2.1.1 Parametri fotovoltaici	101
5.2.1.2 Test di invecchiamento	103
5.2.2 Additivo carbossimetilcellulosa	107
5.2.2.1 Parametri fotovoltaici	107
5.2.2.2 Test di invecchiamento	109
5.2.3 Additivo polietilenglicole a basso peso molecolare	113
5.2.3.1 Parametri fotovoltaici	113

5.2.3.2 Test di invecchiamento	116
5.2.4 Additivo polietilenglicole ad alto peso molecolare	119
5.2.4.1 Parametri fotovoltaici	119
5.2.4.2 Test di invecchiamento	121
5.2.5 Additivo propilene carbonato	125
5.2.5.1 Parametri fotovoltaici	125
5.2.5.2 Test di invecchiamento	128
5.2.6 Additivo gomma xantano	131
5.2.6.1 Parametri fotovoltaici	131
5.2.6.2 Test di invecchiamento	134
5.2.7 Confronto parametri fotovoltaici	137
5.2.8 Scelta additivo	140
5.2.8.1 Parametri fotovoltaici	140
5.2.8.2 Test di invecchiamento	142
5.2.8.3 Variazione intensità luminosa.....	144
5.2.9 Spettroscopia di impedenza elettrochimica	146
5.2.9 Spettroscopia UV-Visibile.....	155
5.2.10 Diffrazione ai raggi X (XRD).....	157
5.2.11 Analisi FESEM.....	160
5.2.12 Profilometria.....	163
Conclusioni.....	165
Bibliografia	169
<i>Ringraziamenti</i>	175

Introduzione

I combustibili fossili, ossia carbone, petrolio e gas naturale forniscono oggi l'80% del fabbisogno energetico del pianeta; tuttavia i prodotti derivanti dalla loro combustione sono la causa primaria dell'effetto serra e dei cambiamenti climatici. Oltre a ciò è necessario considerare che i combustibili fossili non sono equamente distribuiti sulla terra e che le nazioni in cui si trovano la maggior parte delle riserve delle fonti energetiche tradizionali sono interessate da problematiche di tipo politico-economico. Ad aggravare questa situazione, incide anche l'aumento demografico e lo stile di vita consumistico della maggior parte della popolazione, senza considerare che le fonti fossili sono ormai in via di esaurimento. È evidente che questo scenario non è più sostenibile e nuove soluzioni devono essere trovate al più presto per far fronte a questa emergenza. Per queste ragioni l'attenzione della comunità scientifica si è spostata sulla ricerca e sull'ottimizzazione delle fonti rinnovabili.

Nel capitolo 1 di questa Tesi verranno brevemente presentate le alternative più valide all'utilizzo delle fonti fossili, analizzando in maniera dettagliata il mondo del fotovoltaico, che risulta essere la fonte energetica più promettente e abbondante. Il problema principale di questa soluzione riguarda i costi di produzione e commercializzazione; a ciò va aggiunto l'impatto ambientale causato dal processo di fabbricazione e dallo smaltimento a fine vita. Questa tesi si focalizza sulle *dye-sensitized solar cells* (DSSC), una tecnologia fotovoltaica promettente che ha come punto fondamentale la produzione di celle a partire da materiali a basso costo. Il funzionamento di questi dispositivi, presentato in dettaglio nel capitolo 2, si basa sull'assorbimento della radiazione solare ad opera di molecole di colorante adsorbite sulla superficie di un semiconduttore e sul processo di rigenerazione dei componenti di cella operato da un

elettrolita. Uno dei principali limiti delle DSSC riguarda proprio l'elettrolita, che nella versione tradizionale è costituito da un solvente organico e risulta essere tossico, infiammabile e molto volatile. Per far fronte a ciò sono state introdotte recentemente le DSSC acquose, presentate nel capitolo 3, utilizzando elettroliti a base acquosa e componenti compatibili con acqua.

Il capitolo 4 si concentra sulla parte sperimentale condotta in questa tesi, ovvero sul lavoro di modifica del fotoanodo, più precisamente sulla struttura mesoporosa della titania, che ad oggi rappresenta il semiconduttore che permette di raggiungere le efficienze maggiori. In un lavoro preliminare di ricerca vengono aggiunti all'ossido di titanio sei diversi additivi organici a diversi livelli di concentrazione. Attraverso caratterizzazioni di tipo (foto)elettrochimico verranno studiate le prestazioni delle celle assemblate con elettrodi a diversa composizione. Individuato l'additivo più performante, verrà proposta un'analisi per individuare la concentrazione ottimale in grado di migliorare maggiormente le prestazioni della cella. I risultati ottenuti sono stati raccolti e analizzati nel capitolo 5.

La parte sperimentale del lavoro di tesi, ovvero l'assemblaggio delle diverse celle, è stata condotta nei laboratori del gruppo Materiali Organici Funzionali (MOF) dell'Università degli Studi di Torino, mentre la parte di caratterizzazioni fotovoltaiche ed elettrochimiche è stata condotta presso i laboratori del Gruppo di Materiali Applicati ed Elettrochimica (GAME Lab) del Politecnico di Torino.

Capitolo 1

1.1 Energia

1.1.1 La questione energetica

Negli ultimi anni la questione energetica è diventata un tema sempre più urgente, dal momento che, con la continua crescita demografica globale e con l'avanzamento tecnologico, la richiesta di energia da parte della popolazione è divenuta sempre più massiccia.

Se fino al secolo precedente il problema energetico riguardava soltanto i Paesi occidentali, oggi la richiesta di energia è rilevante anche nei Paesi in rapido sviluppo, come ad esempio Cina e India.

La qualità della vita della popolazione è direttamente proporzionale all'energia, infatti, ad oggi il consumo globale di energia ammonta a circa 13 000 miliardi di Watt, la maggior parte dei quali vengono consumati nei Paesi ricchi che godono di una posizione privilegiata [1].

1.1.2 Combustibili fossili

Com'è noto la principale fonte energetica utilizzata oggi sono i combustibili fossili: tra questi il petrolio copre la maggior parte del fabbisogno energetico grazie al suo stato di aggregazione, liquido, quindi facilmente estraibile e trasportabile. Si consumano infatti 85 milioni di barili al giorno, con una domanda in continua crescita. Altri combustibili fossili utilizzati sono carbone e gas naturale. Il carbone costituisce la frazione più

abbondante, ma il cui utilizzo è diminuito negli scorsi anni a causa dell'alto inquinamento di questo combustibile (più inquinante di petrolio e gas) e perché estrarre il carbone dalle miniere è un'operazione molto rischiosa per i lavoratori. Dal 2017, invece, si è registrato un lieve incremento nel consumo di carbone da attribuire ai Paesi in via di sviluppo.

Per quanto riguarda il gas naturale i problemi riguardano lo stoccaggio e il trasporto, in quanto è necessario liquefare il gas per poterlo trasportare e rigassificarlo nelle stazioni di arrivo, con costi economici non indifferenti. Inoltre anche per il gas naturale ci sono una serie di questioni legate alla sicurezza.

Il problema principale nello sfruttamento dei combustibili fossili è dovuto al fatto che sono altamente inquinanti sia per l'ambiente, dal momento che la loro combustione rilascia in atmosfera ingenti quantità di gas ad effetto serra, sia per la salute umana, e che costituiscono una riserva limitata nel tempo. Oltretutto i diversi giacimenti non sono distribuiti in maniera uniforme sul territorio, ma sono localizzati in zone ben precise: le maggiori riserve di petrolio sono situate in Medio Oriente, quelle di gas naturale in Medio Oriente e in Eurasia, quelle di carbone in Eurasia, Asia e America del Nord. L'estrazione petrolifera, oltre a danneggiare l'ambiente, diventa sempre più difficile col passare del tempo perché è necessario raggiungere profondità sempre maggiori ed esplorare zone più rischiose e questo richiede costi sempre più elevati. Per questo motivo è necessario trovare una risposta al problema energetico attraverso forme alternative e rinnovabili di energia, compatibili con l'ambiente, a basso costo e disponibili per tempi più lunghi.

In questo scenario, stanno prendendo piede le fonti di energia alternative o rinnovabili, tra le quali le principali sono l'eolico, l'idroelettrico, il solare e il fotovoltaico [1].

1.1.3 Fonti rinnovabili

Le fonti energetiche rinnovabili costituiscono ancora una piccola frazione dell'energia prodotta. Vengono definite "energie rinnovabili" tutte quelle fonti energetiche che si rigenerano in tempi compatibili con la vita umana, in modo da costituire una risorsa illimitata. Le energie *green* più utilizzate oggi sono l'energia eolica, l'energia idroelettrica, l'energia solare, il fotovoltaico, l'energia delle correnti marine, l'energia geotermica e i *biofuel*.

Energia eolica: è generata sfruttando l'energia cinetica delle masse di aria in movimento. È possibile trasformare questa energia cinetica in energia elettrica o in energia meccanica.

Nel primo caso si sfruttano delle turbine eoliche, ovvero dei dispositivi che prevedono la rotazione delle pale attorno ad un asse (verticale od orizzontale). L'altezza di queste eliche è spesso molto elevata, possono variare da 60 a 100 m, perché i venti a queste quote sono più forti e più stabili. Molto spesso questi generatori vengono raggruppati in parchi eolici, costituiti da centinaia di turbine distribuite su una superficie più o meno estesa. In questo modo si riesce a produrre più corrente elettrica. Tra i numerosi vantaggi dell'eolico troviamo il costo nullo del "combustibile", nessuna emissione di gas in atmosfera, tecnologia semplice e consolidata, capacità variabile da pochi kW a centinaia di MW e prezzi dell'elettricità prodotta in diminuzione. Per quanto riguarda gli svantaggi invece, questi sono dovuti all'impatto visivo sull'ambiente e all'impossibilità di installare uniformemente sul territorio globale questa tecnologia, in quanto è strettamente legata alla presenza di venti di una certa intensità. Oggi l'energia eolica fornisce il 4.4% dell'energia globale, e ha prodotto 1120 TWh di potenza nel 2017 [1,2].

Energia idroelettrica: è la tecnologia più antica utilizzata per la produzione di energia elettrica. L'energia in questo caso è ottenuta convertendo quella idraulica delle grandi masse d'acqua in moto. L'acqua, attraversando delle turbine, ne genera il movimento e un alternatore trasforma questo moto rotativo in energia elettrica. Anche in questo caso tra i vantaggi abbiamo l'assenza di emissioni di gas in atmosfera, impianti poco costosi e durevoli nel tempo, capacità di soddisfare picchi di richiesta energetica. Tra gli svantaggi c'è l'impatto ambientale, seppur limitato, che la costruzione di dighe può avere sulla fauna e sulla flora dei corsi di acqua deviati. Oggi l'energia idroelettrica fornisce il 16.3% dell'energia globale, e ha prodotto 4170 TWh di potenza nel 2016 [1,3].

Energia geotermica: è ottenuta sfruttando l'energia che deriva dal calore degli strati più profondi della crosta terrestre, considerando che l'aumento della temperatura con la profondità è di circa $3\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$. Questo calore può essere utilizzato per produrre energia termica oppure può essere trasformato in energia elettrica. In entrambi i casi è necessario l'utilizzo di un fluido (a bassa temperatura per il primo caso, ad alta per il secondo) vettore di energia. Oggi la frazione energetica prodotta con il geotermico non è elevata se paragonata alle altre fonti rinnovabili: costituisce solo il 3% dell'energia globale, e ha prodotto 81.6 TWh di potenza nel 2016 [5,3].

Energia marina: rappresenta una risorsa energetica minore e si suddivide in energia mareomotrice ed energia del moto ondoso. Nel primo caso l'energia è recuperata da spostamenti di grosse masse di acqua a causa dell'attrazione gravitazionale lunare; nel secondo caso si sfrutta l'energia delle onde marine. Tuttavia questo secondo tipo di tecnologia è ancora in fase di sperimentazione. Come per il geotermico anche in questo caso il contributo alla produzione globale di energia è minimo, con una produzione di circa 1026 GWh di potenza al 2016 [1,3].

Biomasse: le biomasse hanno costituito e continuano a costituire un'importante risorsa energetica per tutti i Paesi, specie per quelli in via di sviluppo. Derivano dall'utilizzo di materiale organico (legno, semi, piante) e nei paesi più sviluppati vengono utilizzate per produrre calore, elettricità e biocombustibili, come l'etanolo.

Il problema principale di questa fonte energetica è il conflitto fuel-food, ovvero larghe aree di terreni e grossi quantitativi di acqua vengono sottratte alla coltivazione di cibo per produrre biomasse [4].

Energia solare: è ottenuta trasformando l'energia della radiazione solare in energia elettrica. Il Sole è una fonte di energia inesauribile e fornisce alla Terra un quantitativo di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica pari a 120 000 TW, una quantità ben oltre il fabbisogno energetico umano, che è limitato a 13 TW, ovvero solo lo 0.001% dell'energia che riceve dal Sole. Infatti se fossimo idealmente in grado di catturare e sfruttare tutta l'energia solare fornita al pianeta in un giorno si potrebbe soddisfare il fabbisogno energetico mondiale per circa due decenni [6].

L'energia solare presenta il vantaggio di essere pulita, abbondante ed economica. Poiché non è un'energia continua, ma intermittente è necessario prevedere sistemi di stoccaggio che accumulino calore/elettricità durante la notte. È possibile utilizzare l'energia solare in diversi modi: si può sfruttare il calore trasmesso per irraggiamento dal Sole (solare termico) o utilizzare l'energia delle onde elettromagnetiche (solare fotovoltaico). Nel primo caso l'energia termica può essere utilizzata ad esempio per fornire acqua calda nelle abitazioni, oppure può essere convogliata per produrre vapore che, mettendo in funzione una turbina, produce energia elettrica. È una tecnologia attualmente consolidata, tanto che in alcune città come Barcellona, e Oxford i nuovi edifici prevedono l'installazione di pannelli solari a tale scopo [1].

I sistemi fotovoltaici sono dispositivi più promettenti dei primi e sono considerati un metodo diretto. Essi sfruttano l'energia dei fotoni provenienti dalla luce solare per eccitare gli elettroni che si trovano nella banda di valenza di un semiconduttore e promuoverli alla banda di conduzione del medesimo. Questo fenomeno, chiamato effetto fotovoltaico, fu scoperto dal fisico francese Becquerel nel 1839, il quale osservò durante i suoi esperimenti che se una cella elettrochimica veniva investita da fasci luminosi, allora la corrente che circolava tra anodo e catodo aumentava. L'apparato elettrochimico utilizzato dallo scienziato consisteva in due elettrodi di platino immersi in una soluzione a pH acido. Per parlare però di pannello fotovoltaico vero e proprio bisogna aspettare il 1931, quando l'americano Fritts fabbricò il primo pannello fotovoltaico funzionante, composto da sottili strati di film di selenio e oro, anche se l'efficienza di conversione era minore dell'1%. Solamente dalla metà degli anni '90 iniziarono ad essere riconosciute le potenzialità del silicio in campo fotovoltaico e si riuscirono ad assemblare le prime celle con efficienza di conversione intorno al 6%.

Ad oggi, invece, è possibile suddividere i dispositivi fotovoltaici in tre diversi tipi:

- *Prima generazione*: celle basate su silicio monocristallino prima e policristallino in un secondo momento.
- *Seconda generazione*: il silicio viene rimpiazzato da altri semiconduttori come il tellururo di cadmio (CdTe), arseniuro di gallio (GaAs) e altri.
- *Terza generazione*: i semiconduttori della seconda generazione vengono sostituiti con conduttori a più alto *energy gap* come gli ossidi metallici quali ossido di titanio (TiO₂), ossido di zinco (ZnO), ossido di stagno (SnO₂) e altri.

Dalle statistiche dell'International Energy Agency è possibile vedere un trend di crescita in tutto il mondo per quanto riguarda l'uso di questa tecnologia, soprattutto negli ultimi anni. Si è passati rapidamente da una produzione di energia di appena 87 GWh negli anni '90 a circa 328 TWh nel 2016. Tuttavia il contributo alla produzione di energia elettrica da parte del fotovoltaico è ancora bassa, solo lo 0.5%, se paragonata con quella prodotta dai combustibili fossili. [3,6]

Si approfondirà lo studio di queste tre classi di dispositivi nella prossima sezione.

1.2 Fotovoltaico

Il fotovoltaico è una tecnologia in grado di generare una corrente elettrica da parte di semiconduttori illuminati da un'onda elettromagnetica. Per questa ragione la quantità di corrente elettrica prodotta è fortemente dipendente dalla luce che investe il dispositivo, e quindi dalle condizioni climatiche (cielo sereno o coperto da nuvole).

In una radiazione elettromagnetica l'energia è discretizzata in pacchetti chiamati fotoni. Dal punto di vista ondulatorio, il fotone possiede una propria frequenza e una propria lunghezza d'onda relazionate dalla seguente equazione:

$$\lambda \nu = c \quad (1.1)$$

dove:

λ è la lunghezza d'onda;

ν è la velocità di propagazione dell'onda;

c è la velocità della luce nel vuoto;

Al singolo fotone è possibile associare una certa energia direttamente proporzionale alla sua lunghezza d'onda, secondo la relazione di Plank:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

dove:

E è l'energia del fotone;

λ è la lunghezza d'onda;

h è la costante di Planck;

c è la velocità della luce nel vuoto;

Quando una radiazione di opportuna frequenza viene assorbita dal semiconduttore, avviene il trasferimento dell'elettrone dalla banda di valenza (banda a energia minore) alla banda di conduzione (banda a energia maggiore). Avendo visto che ogni fotone possiede un'energia diversa in base alla sua lunghezza d'onda, ci si interroga su quale siano i fotoni più utili per realizzare il trasferimento elettronico. Questo perché la luce proveniente dal Sole è l'insieme di più onde elettromagnetiche aventi lunghezze d'onda diverse, che formano il cosiddetto spettro elettromagnetico [6].

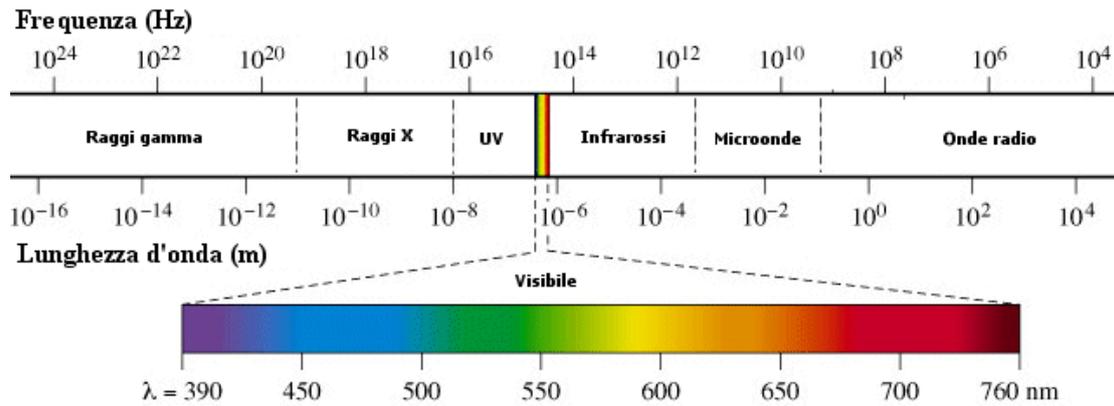


Figura 1.1: Spettro elettromagnetico

È possibile suddividere lo spettro in sei macroregioni:

- Raggi gamma: lunghezze d'onda minori di 1 pm;
- Raggi X: lunghezze d'onda comprese tra 1 pm e 10 nm;
- Zona ultravioletta: lunghezze d'onda comprese tra 10 nm e 400 nm;
- Zona visibile: lunghezze d'onda comprese tra 400 nm e 800 nm;
- Zone infrarossa: lunghezze d'onda comprese tra 800 nm e 1 mm;
- Microonde: lunghezze d'onda comprese tra 1 mm e 10 cm;
- Onde Radio: lunghezze d'onda maggiori di 10 cm;

Il principio di funzionamento delle celle solari tradizionali si basa sull'effetto fotovoltaico, dimostrato dal fisico Becquerel nella metà dell'800. Le celle solari sono costituite da materiale semiconduttore, generalmente un semimetallo, i cui elettroni al proprio interno possono essere descritti secondo la teoria delle bande. Questa prevede che gli elettroni più debolmente legati al nucleo si trovano a riposo in una regione definita banda di valenza (VB). Quando si fornisce dall'esterno un quantitativo di energia tale da superare un certo valore di soglia, allora questi elettroni acquistano energia, venendo promossi alla banda di conduzione (CB), una regione a più alta energia. È importante notare che in un semimetallo la banda di valenza e la banda di conduzione sono separate da un *gap* energetico, avente un valore preciso per ogni determinato tipo di materiale. Questo significa che in condizioni normali un semiconduttore non è in grado di condurre elettricità proprio perché gli elettroni non hanno sufficiente energia da poter superare questo *gap*, che può essere oltrepassato solo fornendo energia termica (non andremo a trattare questo caso) o sotto forma di fotoni.

Affinché gli elettroni riescano a superare il *gap* è necessario che l'energia proveniente dai fotoni sia maggiore o uguale all'*energy gap*, se ciò non avviene non sarà possibile eccitare gli elettroni [7].

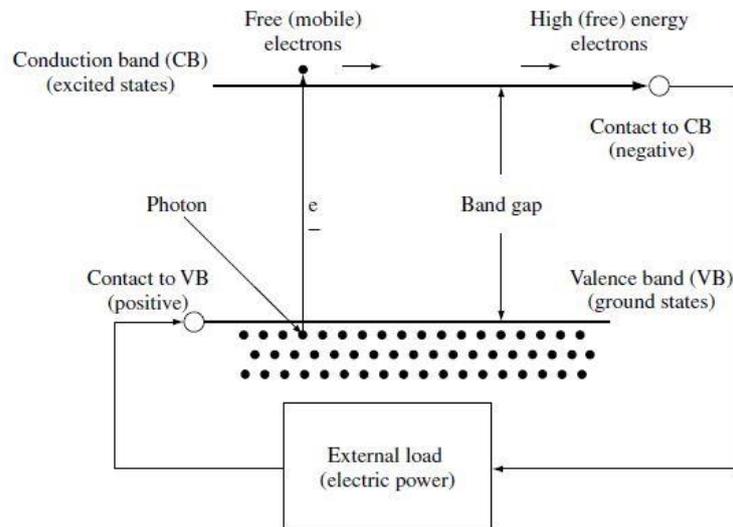


Figura 1.2: Schema di funzionamento di una cella solare: gli elettroni vengono promossi dalla banda di valenza a quella di conduzione in seguito all'assorbimento di energia da parte dei fotoni provenienti dalla luce solare [7].

Conoscendo il *gap* energetico del semiconduttore è possibile ricavare la lunghezza d'onda della radiazione necessaria ad eccitare gli elettroni attraverso la legge di Planck.

1.2.1 Prima generazione

Le celle solari di prima generazione sono state sviluppate intorno alla metà del '900 e hanno dominato il mercato del fotovoltaico fino ai nostri giorni. Utilizzano le giunzioni p-n per convertire la luce solare in elettricità con un'efficienza (nel secolo scorso) del 4%. Le giunzioni p-n indicano l'interfaccia tra due semiconduttori dopati in maniera diversa: il semiconduttore p è dopato con un materiale in grado di fornire un eccesso di lacune (*hole*), il semiconduttore n è drogato in modo tale da fornire un eccesso di elettroni. Il semiconduttore utilizzato è il silicio, grazie alla sua alta efficienza, durabilità (fino ad oltre 20 anni) e disponibilità sul mercato. Il silicio può essere presente sotto due diverse forme cristalline: monocristallino e policristallino. Il primo è costituito da un cristallo singolo di silicio, con un reticolo cristallino continuo, senza interruzioni in tutto il solido; il secondo, introdotto a partire dagli anni '80 grazie al suo costo minore, è composto da cristalli di silicio non allineati, che presentano quindi dei difetti nella struttura cristallina.

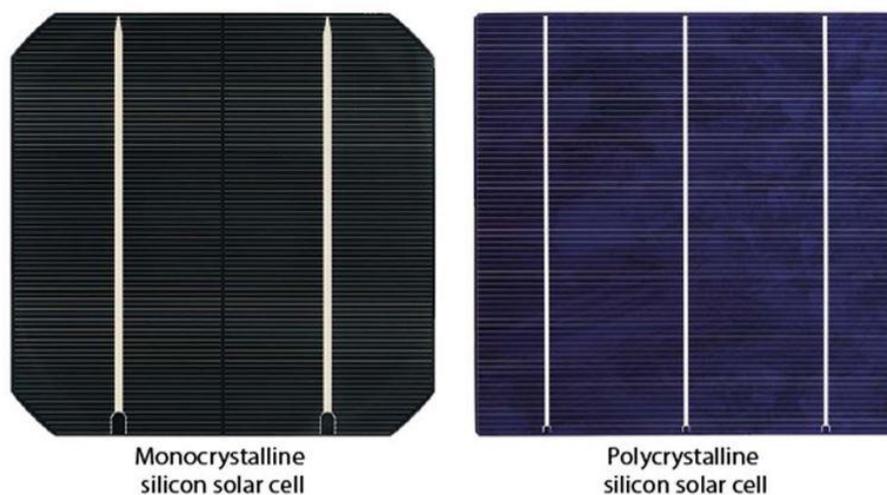


Figura 1.3: Celle solari con silicio monocristallino (a sinistra) e policristallino (a destra).

Il silicio cristallino ha un'*energy gap* di circa 1.1 eV a temperatura ambiente. Si ricava facilmente dalla (1.2) che la generazione della coppia elettrone-lacuna è possibile con una porzione non molto elevata dello spettro elettromagnetico ($\lambda > 1.13 \mu\text{m}$). Infatti i fotoni che hanno un'energia inferiore alla banda di energia del silicio non generano alcuna coppia elettrone-lacuna, per cui non contribuiscono alla corrente di uscita della cella.

Affinché questa radiazione venga assorbita efficacemente è necessario che lo spessore dello strato di silicio sia maggiore di $(\alpha_{bandedge})^{-1}$, dove $\alpha_{bandedge}(\lambda)$ è il coefficiente

di assorbimento funzione della lunghezza d'onda. Considerando per il silicio cristallino una lunghezza d'onda media pari a $\lambda = 1.05 \mu\text{m}$, ne deriva che $(\alpha_{bandedge})^{-1}$ deve essere all'incirca $700 \mu\text{m}$. Dunque per avere un assorbimento efficace nello spettro solare è necessario che lo spessore del wafer di silicio cristallino sia maggiore o uguale a $700 \mu\text{m}$. Tuttavia tale spessore è troppo elevato a livello commerciale per due ragioni:

- Il costo elevato del wafer di silicio andrebbe ad aumentare drasticamente il costo finale della cella solare.
- L'efficacia dello strato di silicio nel raccogliere elettroni fotogenerati sarà minore in quanto questi devono attraversare una lunghezza maggiore e non un film sottile, andando incontro a problemi quali fenomeni di ricombinazione, e maggiori resistenze elettriche.

Per questi motivi è necessario ridurre lo spessore dello strato. L'inconveniente nel ridurre lo spessore dello strato, tuttavia, è che al diminuire di esso diminuisce anche la fotocorrente prodotta secondo l'andamento riportato in Figura 1.4:

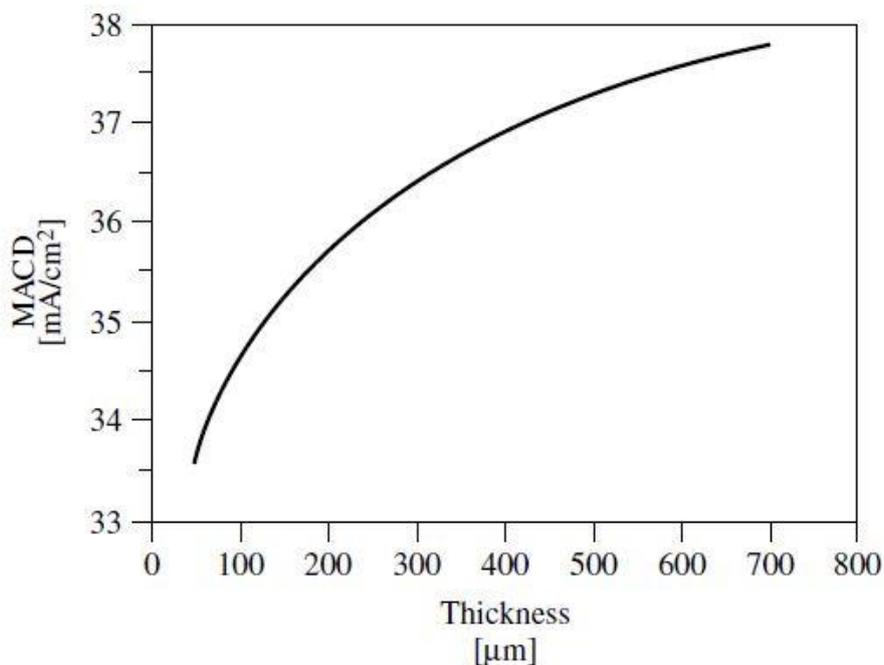


Figura 1.4: Densità di fotocorrente generata in funzione dello spessore del wafer di silicio ottenuto in condizioni di spettro solare AM 1.5 [7].

Questo problema verrà superato nelle celle solari di seconda generazione, poiché al diminuire dello spessore del semiconduttore si cerca di aumentare l'efficienza di assorbimento della luce da parte della cella. [6,7,8]

A oggi questa tecnologia è abbastanza matura e consolidata, e si riescono a ottenere delle efficienze del 25% utilizzando silicio monocristallino e 20% impiegando silicio policristallino. [8]

1.2.2 Seconda generazione

Le celle solari di seconda generazione utilizzano film sottili depositati su substrati a basso costo come vetro, plastica e metallo. Lo spessore di questi strati sottili varia dai nanometri a qualche micrometro.

Quella più popolare oggi è la tecnologia che sfrutta il silicio amorfo, in cui gli atomi di silicio non sono più organizzati secondo una struttura tetraedrica ordinata, ma formano un reticolo disordinato e continuo. Con questa forma del silicio si arriva ad avere un gap energetico di 1.7 eV, che permette un più ampio assorbimento dello spettro solare. Oltre al silicio amorfo sono stati indagati anche altri materiali, come ad esempio il tellururo di cadmio (CdTe) con un *band gap* di 1.44 eV a 300K, l'arseniuro di gallio (GaAs) che presenta un *gap* energetico di 1.43 eV, il seleniuro di rame indio gallio (CIGS) e con un *energy gap* di 1 eV, e altri.

Il CdTe è un ottimo semiconduttore, presenta una banda di assorbimento dello spettro solare maggiore di quella del silicio ed efficienze più alte, che si aggirano attorno al 21.0% in laboratorio, valore che diminuisce al 10% se consideriamo la produzione industriale. Il suo costo è circa 1/3 di quello del silicio.

Il GaAs è la tecnologia attualmente più prestante, infatti sono la tipologia di cella che presenta efficienze maggiori, si parla infatti di efficienze del 25% in laboratorio. Attualmente, dati i costi elevatissimi e la scarsa disponibilità del materiale questa tecnologia è limitata alle applicazioni spaziali.

Il CIGS rappresenta la tipologia di cella più economica, fra le celle di seconda generazione. È composta da moduli a fili sottili con semiconduttori in rame-indio-selenio o rame-indio-gallio-selenio. Le efficienze in questo caso si avvicinano al 21.7% in laboratorio, valore che si abbassa al 9-13% a livello industriale.

Tuttavia, questi materiali, seppur più prestanti del silicio amorfo, che presenta efficienze intorno al 10% su scala di laboratorio e 6-8% su scala industriale, presentano degli inconvenienti: il CdTe contiene metalli pesanti, quindi risulta essere un pericolo per l'ambiente; il GaAs presenta ancora dei costi molto elevati; il CIGS contiene l'indio, che è un metallo raro, con riserve molto limitate sul pianeta. Inoltre tutti questi materiali perdono efficienza nel tempo a causa di processi di fotocorrosione.

L'impiego di film sottili di semiconduttori permette alle celle di essere notevolmente più leggere e flessibili. Tuttavia sebbene questa tecnologia sia più economica della

precedente, le prestazioni delle celle solari di seconda generazione sono inferiori se paragonate con quelle a silicio cristallino.

Come accennato nel paragrafo precedente un inconveniente nell'impiegare film sottili è dovuto al fatto che la fotocorrente prodotta diminuisce. Per ovviare a ciò è stato necessario aumentare l'assorbimento dello spettro solare. Studi teorici basati sulla termodinamica hanno suggerito che superfici rugose e celle con struttura asimmetrica aumentano l'assorbimento della cella stessa. Per fare questo è stata proposta una configurazione prismatica della superficie del silicio per deflettere la luce, in modo tale che la radiazione fosse tutta riflessa nella cella sottile. Per questo motivo e per i costi inferiori si impiega silicio amorfo e non silicio cristallino [6,7].

1.2.3 Terza generazione

Come discusso nel paragrafo precedente, i problemi principali delle celle di prima e seconda generazione sono i costi elevati di produzione e lavorazione del silicio, l'utilizzo di materiali scarsamente presenti nella crosta terrestre (come ad esempio l'indio) e l'incompatibilità ambientale con alcuni di questi materiali. Per questo motivo dall'inizio degli anni '90 si inizia ad esplorare una nuova tecnologia, più economica e che sia a minor impatto ambientale. Con questa nuova tecnologia si vuole diminuire il costo dell'energia, rendendola maggiormente accessibile sul mercato: lo scopo è passare da 1 \$/W delle celle solari di seconda generazione a 0.50 \$/W per quelle di terza generazione. Questo è possibile sia sfruttando materiali a più basso costo del silicio, sia utilizzando tecniche di produzione molto più economiche delle precedenti.

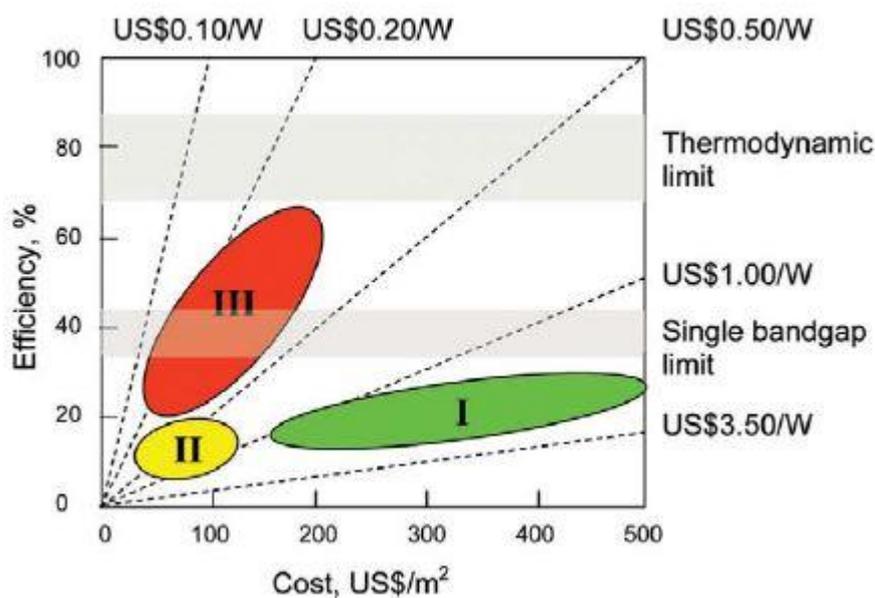


Figura 1.5: Costi delle tre generazioni di tecnologia fotovoltaica [9].

A tal proposito nascono le celle solari di terza generazione, dispositivi che, a differenza delle celle solari di prima e seconda generazione, sfruttano la tecnologia dei nanomateriali. I vantaggi sono molteplici, tra cui la possibilità di produrre celle economiche, partendo da materie prime ampiamente disponibili sul pianeta e a basso costo.

Le tipologie di celle solari attualmente in fase di studio e sviluppo sono le *dye-sensitized solar cells (DSSCs)* e le *quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs)*.

Il principio di lavorazione di queste celle è totalmente differente da quelle della prima e seconda generazione [6,9].

1.2.4 Dye- sensitized solar cells

Le *dye-sensitized solar cells* (DSSCs) rappresentano una tecnologia di recente industrializzazione e promettente, a basso costo e con una buona efficienza di conversione da energia solare a elettricità, nonostante oggi questi dispositivi siano ancora poco prestanti se confrontati con i classici pannelli al silicio.

Le DSSCs presentano numerosi vantaggi:

1. *Alta efficienza di conversione di energia:* sono state già ottenute a livello di laboratorio efficienze di conversione poco inferiori se paragonate a quelle ottenute con le celle al silicio. Si è passati da un'efficienza dell'1-2% all'inizio degli anni '90 fino ad arrivare a valori di oltre il 13% oggi.
2. *Bassi costi di fabbricazione:* le DSSC sono relativamente semplici da assemblare e possono essere prodotte a partire da materiali a basso costo. Essendo quindi i costi di fabbricazione minori se paragonati alle convenzionali celle solari, anche il costo del prodotto finale risulterà essere più competitivo sul mercato.
3. *Ampia disponibilità dei materiali:* ossidi semiconduttori, come TiO_2 o ZnO_2 , coloranti ed elettroliti a base iodio sono materiali abbondantemente disponibili. Sebbene vengano usati anche metalli rari e costosi come rutenio e platino, il loro utilizzo è molto limitato. Il quantitativo di rutenio utilizzato nelle DSSC è di soli $1 \cdot 10^{-7}$ mol/cm², mentre per il catalizzatore platino i ricercatori stanno testando nuovi materiali a più basso costo in grado di sostituirlo, come ad esempio polimeri conduttivi (PEDOT, ecc.).
4. *Adattabile a diverse applicazioni:* le DSSCs possono essere opache o trasparenti, e questa caratteristica le rende versatili per diverse applicazioni. Per esempio le celle trasparenti possono essere utilizzate al posto dei classici vetri per le finestre, mentre le celle opache possono essere utilizzate all'interno degli edifici.
5. *Basso impatto ambientale:* la TiO_2 , i coloranti e lo iodio utilizzati nelle DSSCs non sono tossici. Gli unici componenti che potrebbero rappresentare un pericolo sono i solventi organici utilizzati nelle soluzioni elettrolitiche, tuttavia oggi la

ricerca sta virando su celle DSSCs acquose, ovvero celle solari con elettrolita acquoso, o su celle ad elettrolita solido.

6. *Buona riciclabilità*: il colorante organico adsorbito sull'elettrodo può essere rimosso lavando l'elettrodo con soluzioni alcaline fornendo riciclabilità alla DSSC. Inoltre è possibile recuperare e riusare i supporti di vetro conduttivo, che costituiscono uno dei componenti più costosi delle DSSCs [7,10].

Capitolo 2

2.1 Dye-sensitized solar cells

La scoperta delle *dye-sensitized solar cells*, anche chiamate celle di Grätzel dal nome del loro inventore, rappresentano un punto di svolta per quanto riguarda la produzione di energia elettrica pulita a partire da energia solare.

Questi dispositivi sono stati sviluppati nel 1991 da O'Regan e Grätzel, e rappresentano i primi dispositivi fotovoltaici basati su reazioni fotoelettrochimiche [60].

2.1.1 Principio di funzionamento

Il principio di funzionamento delle DSSC è diverso da quello delle classiche celle solari a giunzioni allo stato solido. In questo caso molecole di colorante sono adsorbite su un monostrato di semiconduttore mesoporoso e ad ampio *energy gap*. Il semiconduttore più utilizzato è il TiO_2 , nella forma cristallina anatasio, depositato su vetri conduttivi TCO (*transparent conductive oxide*). Gli ossidi semiconduttori hanno una buona stabilità sotto irraggiamento in soluzione, tuttavia questi materiali non possono assorbire la luce nello spettro del visibile perché hanno un *band gap* relativamente elevato. La sensibilizzazione dell'ossido semiconduttore, come TiO_2 , ZnO e SnO_2 , effettuata con opportuni agenti fotosensibilizzanti, come i coloranti organici, permette di assorbire una porzione più ampia dello spettro solare.

La DSSC, come tutti i dispositivi fotovoltaici, richiede due step per convertire la radiazione solare in energia elettrica:

1. Assorbimento della radiazione solare con la conseguente eccitazione delle molecole di colorante;
2. Separazione dei portatori di carica.

Il modo in cui viene assorbita la radiazione e come i portatori di carica si separano nella DSSC è differente dalle classiche celle solari al silicio. Infatti in quest'ultime sia il processo di assorbimento della radiazione, che quello della separazione delle cariche viene svolto dal semiconduttore metallico stesso. Al contrario, nelle DSSC l'assorbimento della luce avviene ad opera delle molecole di colorante (*dye*) legate all'ossido semiconduttore, mentre la separazione della carica è governata dalla cinetica di trasferimento degli elettroni all'interfaccia TiO_2 -colorante. La differenza di potenziale prodotta dalla cella è determinata dalla differenza energetica tra il potenziale chimico dell'elettrolita (E_{redox}) e il livello di Fermi (E_F) dello strato di TiO_2 , che costituisce l'estremità superiore della banda di conduzione dell'ossido. La fotocorrente generata è ottenuta dalla differenza energetica tra l'orbitale molecolare a più alta energia occupato (*highest occupied molecular orbital, HOMO*) e l'orbitale molecolare a più bassa energia non occupato (*lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) dell'agente sensibilizzante, paragonabile alla differenza energetica che in un semiconduttore inorganico è chiamata *energy gap* (E_g). Più la differenza energetica tra HOMO e LUMO è piccola, più la fotocorrente prodotta sarà maggiore, perché è richiesta meno energia per eccitare lo stesso numero di molecole, quindi per estrarre l'elettrone [6].

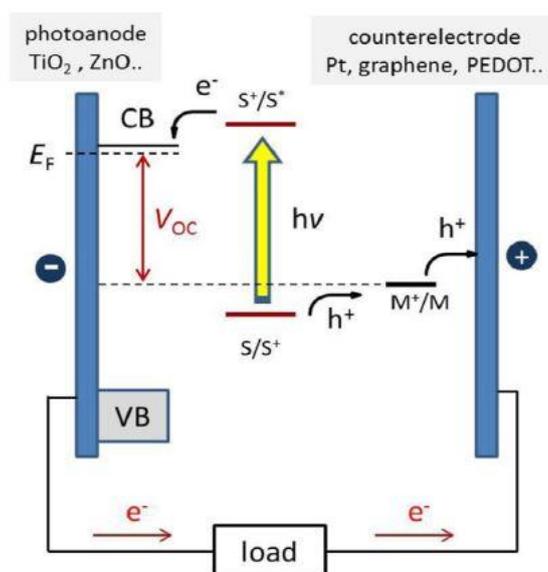


Figura 2.1: Schema di funzionamento di una classica DSSC [14].

I processi fotoelettrochimici che avvengono all'interno di una cella DSSC possono essere schematizzati come segue:

1. Assorbimento della radiazione solare ed eccitazione delle molecole di colorante

Quando la cella è investita dalla luce solare, le molecole di colorante assorbono i fotoni aventi energia uguale o maggiore della differenza energetica tra gli orbitali LUMO e HOMO, affinché ci sia energia sufficiente per far sì che si verifichi l'eccitazione elettronica. L'energia assorbita promuove il trasferimento degli elettroni dall'HOMO al LUMO, e il colorante compie la sua transizione dallo stato fondamentale (S), a più bassa energia, allo stato eccitato (S*), a più alta energia. Nell'orbitale LUMO gli elettroni sono meno legati alle molecole di colorante e sono più liberi di muoversi [6,11].



2. Iniezione degli elettroni nello strato di TiO₂ e separazione delle cariche

Gli elettroni eccitati sono iniettati nella banda di conduzione del semiconduttore, e di conseguenza si ha l'ossidazione dell'agente sensibilizzante. Gli elettroni nella banda di conduzione del TiO₂ devono essere trasportati per tutto l'effettivo spessore dello strato di ossido, senza che avvenga ricombinazione tra questi e le molecole di elettrolita o colorante. Per rendere questo trasporto più efficiente possono essere effettuati dei trattamenti sulle nanoparticelle di TiO₂, come quello al TiCl₄. Dopo il trasporto attraverso il sottile film conduttivo, gli elettroni arrivano in prossimità del fotoelettrodo.

In tal modo le cariche negative si trovano nella banda di conduzione della titania, mentre le lacune positive che si sono generate a seguito dell'eccitazione delle molecole di colorante e della separazione elettronica sono situate nelle molecole ossidate di colorante [6].

Allo scopo di poter iniettare gli elettroni nella banda di conduzione della TiO_2 è necessario che il livello energetico del LUMO del colorante sia maggiore dell'energia della banda di conduzione del semiconduttore.

Per quanto riguarda i tempi caratteristici entro la quale si verificano i diversi fenomeni elettrochimici si può determinare un tempo che va dall'ordine dei femtosecondi a quello dei picosecondi per quanto riguarda l'iniezione degli elettroni eccitati dal colorante all'ossido. Questo arco temporale è dipendente dall'interfaccia tra il colorante (poiché ne esistono di diversi tipi) e il TiO_2 . Relativamente al trasporto degli elettroni dalla banda di conduzione del semiconduttore al vetro conduttivo del fotoanodo, il tempo caratteristico del fenomeno può essere nell'ordine dei micro o millisecondi. Infine, analizzando il tempo caratteristico della rigenerazione del colorante, questo è nell'ordine dei millisecondi [6,12].

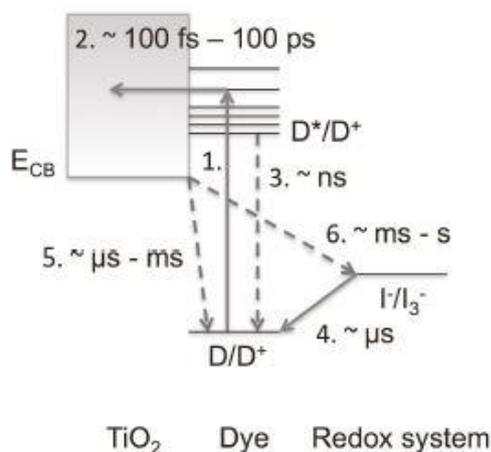


Figura 2.2: Schema dei tempi caratteristici dei vari fenomeni che si susseguono all'interno della cella [21].

3. Rigenerazione del colorante al contro elettrodo ad opera dell'elettrolita

Le molecole di colorante ossidate legate chimicamente al TiO_2 sono rapidamente ridotte dall'elettrolita in qualche nanosecondo. La tipica coppia redox utilizzata come elettrolita per celle solari con solvente organico è la coppia I^-/I_3^- . La riduzione del colorante ossidato ad opera dello ione ioduro ripristina gli elettroni del sensibilizzatore stesso e al medesimo tempo produce lo ione triioduro secondo le seguenti equazioni:



Il triioduro diffonde verso il controlettrodo per gradiente di concentrazione, acquista gli elettroni provenienti dal circuito esterno e in questo modo si rigenera l'elettrolita, trasformando lo ione triioduro nuovamente in ione ioduro:



Affinché questa reazione avvenga è necessario che gli elettroni del circuito esterno vengano raccolti dal controlettrodo, e che su questo sia depositato un opportuno strato di catalizzatore in grado di velocizzare la reazione di riduzione dello ione ioduro. I catalizzatori più comunemente utilizzati sono il platino, il grafene e il PEDOT [6,11].

2.1.2 Fenomeni di ricombinazione

Il processo descritto in precedenza rappresenta il funzionamento ideale di una cella DSSC. Nella realtà avvengono altri fenomeni paralleli che contribuiscono a diminuire le prestazioni della cella. Per esempio, l'elettrone fotogenerato può seguire altri cammini. Queste reazioni avvengono in genere durante il trasporto degli elettroni nella banda di conduzione del TiO_2 e riducono la potenza elettrica che è in grado di fornire idealmente la DSSC.

I fotoelettroni trasferiti alla titania possono seguire due possibili differenti cammini: ricombinazione diretta con le molecole ossidate di colorante o con gli ioni triioduro dell'elettrolita (*back electron transfer*). Entrambe queste reazioni si verificano all'interfaccia TiO_2 -colorante-elettrolita. Poiché la ricombinazione con le molecole ossidate di sensibilizzatore è nell'ordine dei micro o millisecondi, mentre la ricombinazione con gli ioni dell'elettrolita è nell'ordine dei millisecondi o secondi, quest'ultimo processo risulta essere dominante se confrontato con il primo [6]. Altre volte può accadere che gli elettroni non vengano iniettati nella banda di conduzione del semiconduttore, ma che l'elettrone che si trova nello stato eccitato del colorante ritorni allo stato fondamentale con conseguente emissione di una radiazione nello spettro del visibile. Riassumendo, le tre possibili reazioni sono:



Affinché le prestazioni della cella DSSC reale tendano a quella di una ideale è necessario che i processi di ricombinazione della carica siano molto più lenti del processo di iniezione degli elettroni nella banda di conduzione della titania.

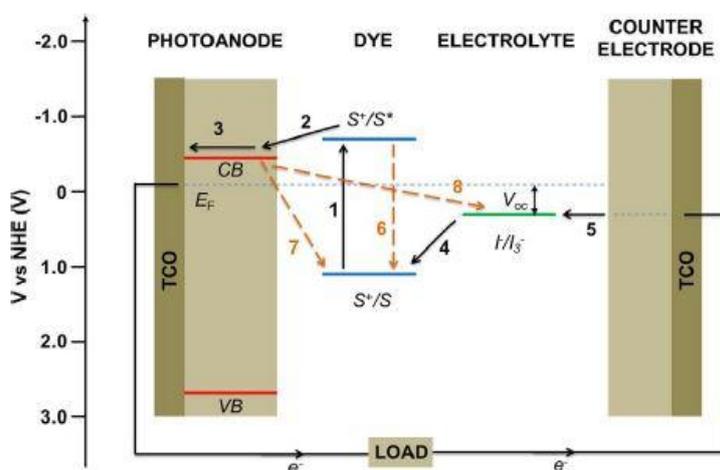


Figura 2.3: Diagramma dei vari livelli energetici presenti in una DSSC. Sono evidenziati da 1-5 i processi di trasferimento elettronico e 6-8 i fenomeni di ricombinazione [11].

I percorsi di ricombinazione mostrati in Figura 2.3 sono possibili perché durante il trasporto attraverso lo strato mesoporoso di TiO_2 gli elettroni vengono a trovarsi soltanto a pochi nanometri di distanza dall'interfaccia semiconduttore-elettrolita [11].

La competizione cinetica tra il trasporto degli elettroni e la ricombinazione è determinata dalla lunghezza effettiva di diffusione degli elettroni (L_{eff}). Questa lunghezza può essere determinata come segue:

$$L_{eff} = [D_{eff} \cdot \tau]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

dove:

D_{eff} è il coefficiente di diffusione degli elettroni;

τ è la costante di tempo di ricombinazione degli elettroni;

D_{eff} è fortemente dipendente dalla posizione del livello di Fermi nel semiconduttore, e quindi dall'intensità della luce incidente. Poiché la diffusione è l'unica forza spingente del processo di trasferimento elettronico, la lunghezza di diffusione deve avere un valore almeno pari allo spessore dello strato di TiO_2 depositato sul fotoanodo, affinché tutti gli elettroni fotogenerati siano statisticamente catturati. Per avere una produzione efficiente di energia, la costante di tempo τ deve essere minore del tempo di vita degli elettroni. Generalmente, il valore di D_{eff} aumenta con l'aumentare dell'intensità della radiazione luminosa; al contrario τ diminuisce in questo senso. Di conseguenza, si riscontra che la lunghezza di diffusione risulta essere indipendente dall'intensità della luce. In genere tipici valori per la lunghezza di diffusione sono compresi tra i 50 e i 20 μm [6,13].

2.2 Componenti di una cella

Si analizzeranno in seguito le componenti principali di una cella DSSC, ovvero il substrato conduttivo, il fotoanodo, il colorante, l'elettrolita, il sigillante e il catodo.

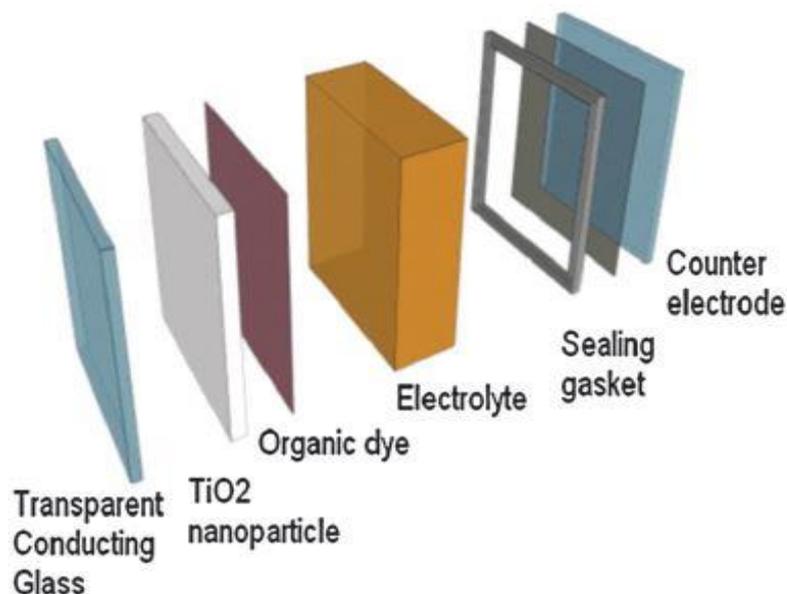


Figura 2.4: Schema raffigurante le componenti principali di una *dye sensitized solar cell* [6].

2.2.1 Substrato conduttivo

Il substrato conduttivo è il materiale sui vengono depositati il fotoanodo e il catodo. Le proprietà che deve avere un substrato ideale sono:

- Trasparenza, in modo da non avere schermature o assorbimenti della luce da parte del vetro, che potrebbero diminuire le prestazioni della cella.
- Stabilità termica, in quanto deve resistere a temperature intorno ai 450-500 °C, ovvero le temperature a cui avviene la calcinazione della titania.
- Stabilità chimica, per evitare che il substrato reagisca chimicamente con l'elettrolita presente in cella o con gli altri componenti.

Il substrato è costituito in genere da un vetro conduttivo trasparente. Ciò che conferisce l'abilità conduttiva al vetro è un sottile strato di TCO (*transparent conductive oxide*) depositato su una faccia dell'elettrodo. Solitamente i film che vengono impiegati sono ITO (*indium-doped tin oxide*) e FTO (*fluorine-doped tin oxide*).

Negli ultimi anni si è presa in considerazione anche l'ipotesi di utilizzare materiali polimerici al posto del vetro, con il vantaggio che questi possono dar vita a dispositivi flessibili, utili in moltissime applicazioni. Il problema principale nell'utilizzare i materiali polimerici come substrati è costituito dal fatto che questi non riescono a resistere alle temperature a cui avviene la sinterizzazione della titania. Per questo motivo sono stati indagati anche metodi alternativi per depositare la titania sul substrato polimerico, come deposizione spray o compressione meccanica delle nanoparticelle. Tuttavia le efficienze di conversione sono ancora molto basse, e l'impiego di substrati polimerici è oggetto di studio per applicazioni in futuro [6,7].

2.2.2 Fotoanodo

Il fotoanodo è tipicamente costituito da ossidi semiconduttori nanostrutturati ad ampio *band gap*, tipicamente TiO_2 (perché fornisce prestazioni maggiori) depositato su un substrato di TCO, ma vengono anche impiegati ZnO , SnO_2 e Nb_2O_5 . Questi materiali presentano diversi vantaggi come stabilità chimica sotto radiazione elettromagnetica nel visibile, non tossicità, basso costo e alta abbondanza relativa nella crosta terrestre.

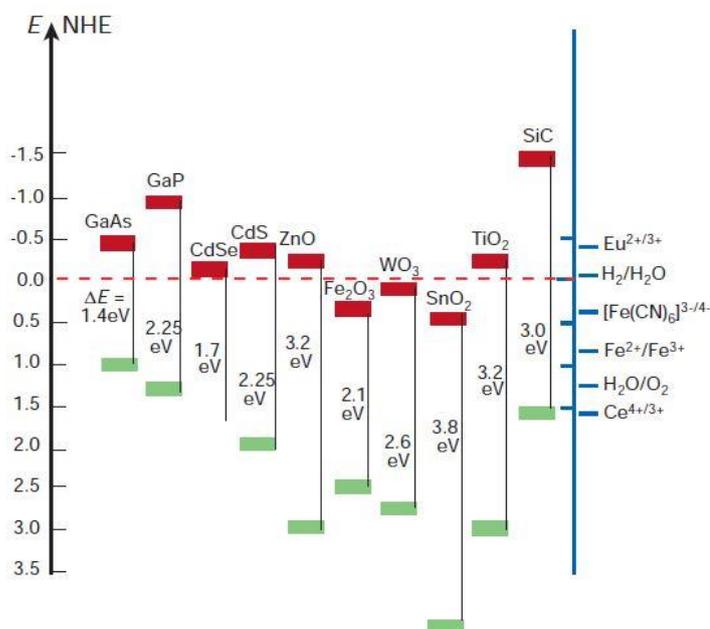


Figura 2.5: Diagramma dei gap energetici dei diversi ossidi che possono essere utilizzati potenzialmente come fotoanodi [35].

Come si può evincere dalla Figura 2.5 il *band gap* per i diversi ossidi più comunemente utilizzati nelle DSSC può variare da un minimo di 2.6 eV ad un massimo di 3.8 eV, quindi affinché venga assorbita una frazione maggiore dello spettro luminoso nel visibile è necessario l'utilizzo di un colorante.

Una caratteristica importante per incrementare l'efficienza delle DSSC è quella di utilizzare degli ossidi mesoporosi, ovvero materiali che presentano un'area superficiale elevata, in modo da aumentare fortemente l'adsorbimento del colorante, che è uno dei fattori che determina l'efficienza della cella [6,18].

2.2.3 TiO_2

Il materiale che fornisce maggiori prestazioni è il TiO_2 , infatti è anche quello più ampiamente utilizzato nella fabbricazione delle DSSC.

L'ossido di titanio può presentarsi in tre forme cristalline differenti: anatasio, rutilo e brookite. Tra queste la più stabile risulta essere il rutilo, tuttavia l'anatasio è la forma chimicamente più attiva, infatti è quella che viene impiegata per la realizzazione dei fotoanodi. Questo perché il gap energetico del rutilo è di 3 eV, mentre quello dell'anatasio è di 3.2 eV. Ciò significa che l'anatasio riesce ad assorbire una porzione dello spettro luminoso maggiore rispetto a quella utilizzata dal rutilo. Tuttavia, non essendo l'anatasio la fase termodinamicamente più stabile è destinato a convertirsi in rutilo, ma il tempo necessario per questa transizione è determinato sia dalla temperatura sia dal processo di lavorazione della titania.

Negli anni sono stati condotti diversi esperimenti per testare quali fossero realmente le differenze a livello di prestazioni tra queste due fasi cristalline [10].

Confrontando le DSSC prodotte utilizzando rutilo con quelle fabbricate con anatasio, a parità di spessore e sotto le stesse condizioni di illuminazione, esse presentano gli stessi valori di tensione a circuito aperto (V_{oc}), ma differente fotocorrente di cortocircuito (I_{sc}), con valori di corrente delle celle utilizzanti l'anatasio maggiori del 30% rispetto a quelle basate sul rutilo. Questa differenza è attribuita al fatto che un'inferiore quantità di colorante riesce ad adsorbirsi chimicamente sul film di rutilo a causa della minore superficie specifica disponibile, dovuta a una maggiore dimensione delle particelle di titania [22]. Per quanto riguarda la forma cristallina della brookite, questa non è attiva,

infatti fotoanodi costituiti in TiO_2 contenente 75% di brookite e il 25% di anatasio forniscono efficienze basse, intorno al 4% [10].

Poiché il TiO_2 è il materiale più utilizzato ci si è posti il problema su come migliorare le prestazioni di questo materiale per aumentare l'efficienza delle DSSC. Per questo motivo dal 1991 gli scienziati stanno cercando diversi metodi in grado di aumentare l'assorbimento della luce da parte della titania. Ad oggi i metodi più all'avanguardia utilizzati per trattare l'elettrodo mesoporoso di TiO_2 sono:

1. Deposizione di uno strato di TiO_2 dello spessore di circa 50 nm che ricopre il vetro di FTO evitando il contatto tra l'elettrolita contenente la coppia redox e l'FTO;
2. Deposizione di un film di TiO_2 mesoporoso dello spessore di 10 μm contenente particelle della dimensione nell'intorno dei 20 nm. Questo strato, chiamato anche *layer* di assorbimento della luce, fornisce un'ampia area superficiale utile per un maggiore adsorbimento del colorante e possiede inoltre buone proprietà di trasporto degli elettroni verso il substrato;
3. Deposizione di un film di TiO_2 mesoporoso dello spessore di 3 μm contenete particelle della dimensione nell'intorno dei 400 nm che ricopre la titania del fotoelettrodo. Particelle di dimensione così elevata contribuiscono alla diffusione della luce incidente. Questo strato è chiamato *layer* di *scattering* della luce.
4. Deposizione di uno strato ultrasottile di TiO_2 (rutilo) sul fotoelettrodo di titania (anatasio) (per immersione in una soluzione di TiCl_4) grazie a un bagno chimico in TiCl_4 seguito da un trattamento termico. Tale metodo è chiamato *ultrathin overcoating* [10].

L'ultima metodologia è stata quella applicata durante le prove sperimentali di questa tesi. Il trattamento al tetracloruro di titanio inizia ad essere utilizzato dal 1993, introdotto da Nazeeruddin *et al.*, dove viene utilizzato per migliorare le performance del TiO_2 commerciale (Degussa P25) [10].

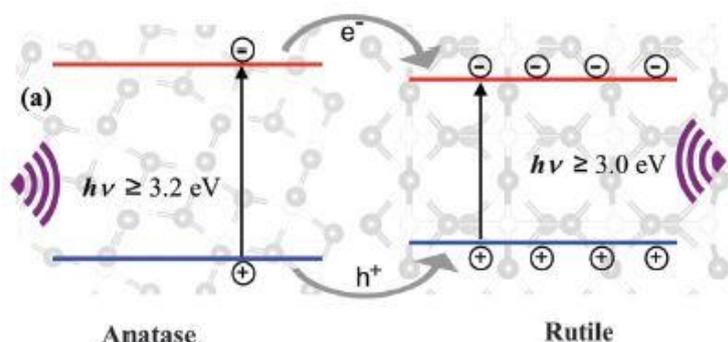
In precedenza Kavan *et al.* misero a punto un nuovo metodo di elettrodeposizione basato sul TiCl_3 ; tuttavia questo metodo risultò essere meno conveniente perché a parità di prestazioni risultava essere più complesso del precedente [23].

Il trattamento al TiCl_4 comporta la deposizione di un sottile film ultrapuro di TiO_2 rutilo di spessore di 1 nm sullo strato mesoporoso di TiO_2 anatasio, che a differenza del film può contenere tracce difetti. Questa procedura porta a un aumento dell'adsorbimento del

colorante grazie a una maggiore rugosità, nonostante l'area BET (m^2/g) diminuisca. Ciò è possibile in quanto il trattamento abbassa i livelli energetici accettori nel TiO_2 anatasio, migliora l'efficienza di iniezione degli elettroni e il loro tempo di vita portando così anche ad un aumento della lunghezza di diffusione [10].

Si è ipotizzato che il meccanismo con il quale agisce il trattamento al TiCl_4 sia quello di aumentare la distanza tra le particelle del film in modo da favorire il trasporto degli elettroni fotogenerati da una particella all'altra, abbassando la probabilità di ricombinazione.

L'effetto sinergico che si ottiene combinando il TiO_2 anatasio con il TiO_2 rutilo volta ad aumentare le proprietà fotocatalitiche dell'ossido non è universale. In letteratura infatti sono presenti diversi studi con risultati dipendenti dalle condizioni sperimentali, talvolta anche opposti tra di loro [16]. Questo perché a seconda delle condizioni in cui avviene il trattamento al TiCl_4 , il film di rutilo può avere energia maggiore o minore dello strato mesoporoso di TiO_2 anatasio. Operando nelle condizioni tali per cui la banda di conduzione del rutilo abbia energia maggiore rispetto a quella dell'anatasio, allora la ricombinazione degli elettroni sarà in parte impedita perché energeticamente sfavorita. Viceversa, se l'energia della banda di conduzione del rutilo è minore di quella dell'anatasio, allora si verrà a creare un flusso di elettroni inverso, situazione che si preferisce evitare, come mostrato in Figura 2.7 [15,16]:



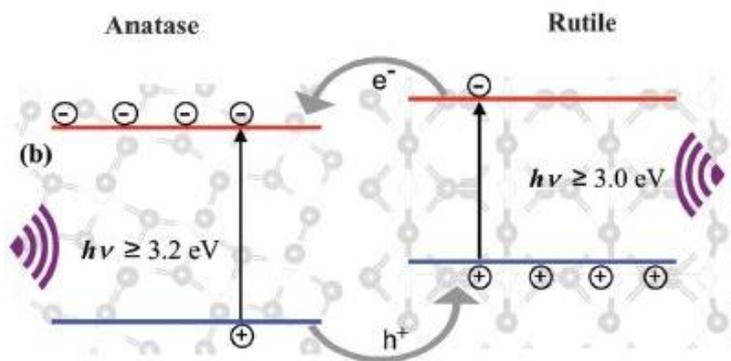


Figura 2.7: I due possibili allineamenti tra le CB e VB del TiO_2 anatase e rutilo: (a) *straddling type*, gli elettroni si accumulano nella fase rutilo; (b) *staggered type*, gli elettroni migrano dal rutilo all'anatase [15].

Lo svantaggio dell'utilizzare l'*ultrathin overcoating* è dovuto al fatto che il trattamento prevede una fase di calcinazione a temperature di $500\text{ }^\circ\text{C}$. In questo modo è possibile trattare soltanto celle con supporti in vetro, e non celle che utilizzano supporti polimerici. Poiché lo sviluppo di questi ultimi è di particolare interesse per la realizzazione di elettrodi flessibili, sono stati indagati nuovi metodi per depositare il film di TiO_2 rutilo sulla titania mesoporosa. Lindström *et al.* hanno sviluppato una tecnica di deposizione per compressione (*static film compression*). Il film è depositato comprimendo la polvere di titania con pressioni che vanno da 500 kg cm^{-2} fino a 1500 kg cm^{-2} . In questo modo si riesce ad evitare lo step di sinterizzazione, ma si ottengono efficienze molto più basse (intorno al 3%) [24].

La tecnica in questione è stata poi ripresa e ottimizzata da Arakawa e collaboratori che sono riusciti a raggiungere efficienze del 7.4% su substrato di ITO [57].

Altre tecnologie sviluppate sono state quelle di Pichot *et al.*, che hanno studiato la tecnica di sinterizzazione a bassa temperatura, passando quindi da $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, ma ottenendo basse efficienze, intorno all'1.2% [58], e quella di Minoura e collaboratori, che hanno sviluppato una pasta di TiO_2 , contenente dei sali di titanio, che una volta applicata sul substrato e trattata a $100\text{ }^\circ\text{C}$ mediante cristallizzazione idrotermale, permette di raggiungere efficienze del 4.2% ad AM 1.5G [25].

Per quanto riguarda la temperatura di calcinazione del film di TiO_2 , diverse sperimentazioni sono state effettuate per capire quali effetti abbia la temperatura sui parametri più importanti della cella. N.G. Park e collaboratori hanno analizzato dei

campioni in cui la titania è stata sinterizzata a 100 °C, 300 °C e 500 °C ottenendo i seguenti risultati [17]:

Tabella 2.1: Effetto della temperatura di sinterizzazione del film di TiO₂ sui parametri principali di una cella DSSC [17].

annealing temperature (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	(%)
100	1.09	602	0.59	0.39
300	4.10	589	0.72	1.74
500	8.70	671	0.64	3.74

Con l'aumentare della temperatura di sinterizzazione la titania riesce ad adsorbire molto più colorante. Questo è dovuto al fatto che a 100 °C il film di TiO₂ presenta molta più acqua che non a 300 °C e a 500 °C, come mostrato in Figura 2.6:

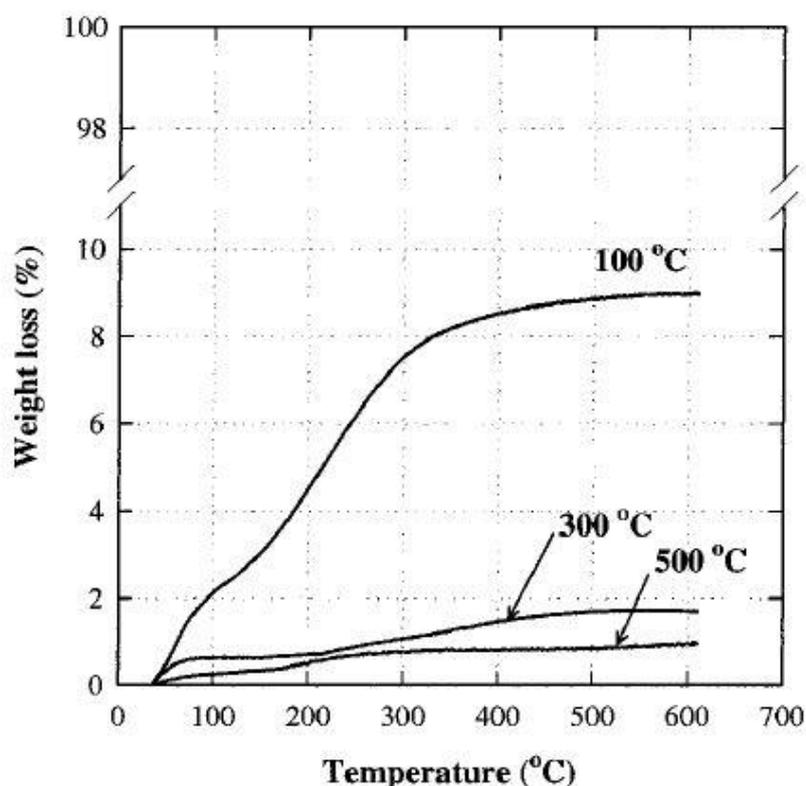


Figura 2.6: Curve TGA del film di TiO₂ fase rutilo sinterizzato a 100 °C, 300 °C e 500 °C [17].

L'evaporazione dell'acqua contenuta nei pori interstiziali della titania favorisce un aumento della superficie disponibile per l'adsorbimento del colorante. Oltre ad aumentare

la quantità di colorante adsorbito, l'aumento della temperatura di sinterizzazione facilita la crescita dei cristalli di TiO_2 , favorendo il fenomeno di *light-scattering* e quindi anche l'efficienza di cattura della luce. La combinazione di questi due fenomeni giustifica il motivo per cui aumentando la temperatura aumenta anche la densità di fotocorrente di cortocircuito prodotta.

L'aumento della tensione a circuito aperto è da imputare in parte alla maggiore efficienza di raccolta della luce, ma anche al valore più elevato della costante di tempo per la ricombinazione degli elettroni [17,10].

2.2.4 ZnO

L'ossido di zinco è stato uno dei primi materiali ad essere stato utilizzato come fotoanodo nelle DSSC, perché il *band gap* e l'estremità superiore della banda di conduzione sono molto prossime a quelle della TiO_2 fase anatasio; inoltre lo ZnO presenta più alta mobilità degli elettroni rispetto alla titania. La stabilità dell'ossido di zinco è però molto più bassa di quella della TiO_2 : infatti si scioglie sia in condizioni acide che basiche; questo è il problema principale per il quale il suo utilizzo nelle DSSC è stato messo da parte negli scorsi anni. Ciò nonostante, seppure rimpiazzata dalla titania per i motivi sopra elencati, l'utilizzo dell'ossido di zinco sta pian piano ritornando negli ultimi anni nei laboratori di ricerca, grazie alla relativa semplicità con cui oggi si riescono a sintetizzare cristalli di ZnO di con differenti morfologie, come nanoparticelle, nanotubi, strutture a fogli sottili, strutture a fiore e strutture ramificate.

Le migliori prestazioni di celle utilizzanti l'ossido di zinco sono quelle riportate da Saito e Fujihara, che sono riusciti a ottenere efficienze vicine al 6.6% ad AM 1.5G utilizzando polvere di ZnO commerciale (dimensione delle particelle pari a 20 nm) e immergendo il fotoanodo nel colorante per un tempo pari a 90 min a 60 °C [59].

Un problema che insorge utilizzando ossido di zinco è quello osservato da Keis *et al.* che hanno trovato del colorante deadsorbito dalla struttura mesoporosa dell'ossido di zinco [26]. Questo è dovuto al fatto che i coloranti più utilizzati, per ancorarsi al semiconduttore, possiedono dei gruppi acidi carbossilici, che complessano lo ione Zn^{2+} , dissolvendo lo strato di ZnO. Questi gruppi, in seguito, formano complessi insolubili con gli ioni rutenio presenti nel colorante che precipitano nei pori dell'ossido. Per questo motivo, particolare attenzione deve essere fatta durante la fase di sensibilizzazione del

film di zinco. Una soluzione è stata proposta da Nguyen *et al.*, i quali hanno ideato un colorante con un solo gruppo carbossilico, riducendo il fenomeno di precipitazione, se confrontato con i coloranti più utilizzati [27].

L'altro problema dell'ossido di zinco è la stabilità, che è una caratteristica fondamentale per un fotoanodo. Come è stato già detto, la stabilità dello ZnO in ambiente acido e basico è minore di quella della TiO₂. Questo inconveniente può essere ovviato ricoprendo il film di ZnO con un sottile strato di SiO₂, come dimostrato da Park e collaboratori; in questo modo meno ioni Zn²⁺ si disciolgono in ambiente acido, la stabilità migliora e anche l'efficienza della cella aumenta, passando da meno dell'1% fino ad arrivare al 5.2% [10].

2.2.5 Altri ossidi metallici

Un'alternativa valida alla titania è rappresentato dall'SnO₂. Quest'ossido è chimicamente stabile e possiede l'estremità della banda di conduzione più bassa di quella della TiO₂ anatasio di 0.5 eV. In letteratura la migliore prestazione registrata con questo materiale è 400 mV di V_{oc} e 2.8% di efficienza utilizzando il colorante organico D149 e coppia redox ioduro/triioduro [10].

Per aumentarne le performance è possibile ricoprire l'ossido di stagno con un sottile strato di un altro ossido metallico, come ZnO, MgO e Al₂O₃. Le migliori efficienze si sono ottenute sfruttando un film di ossido di zinco, tuttavia non è ancora chiaro se il fotoanodo così realizzato sia composto effettivamente da SnO ricoperto da un film di ZnO, oppure se i due ossidi reagiscano portando alla formazione di Zn₂SnO₄. Quest'ultimo è un ossido chimicamente stabile e caratterizzato da un *energy gap* maggiore di quello della titania. Altri ossidi testati sono stati SrTiO₃, con buoni valori di V_{oc}, ma efficienze basse (circa 1.8%), e Nb₂O₅, che presenta efficienze poco superiori [10].

2.2.6 Colorante

Il colorante gioca un ruolo chiave all'interno della cella, perché è responsabile della sensibilizzazione del semiconduttore, conferendogli la possibilità di assorbire la luce solare nello spettro del visibile.

Per rivestire un compito importante è necessario che un buon colorante rispetti numerosi requisiti per essere considerato tale, tra cui:

1. Avere un ampio spettro di assorbimento, che copra sia l'intera regione del visibile, sia la zona del vicino infrarosso;
2. Avere una buona fotostabilità, nonché stabilità termica e chimica;
3. Non essere tossico;
4. Compatibilità dei livelli HOMO e LUMO con le bande di valenza e conduzione del semiconduttore;
5. L'energia associata allo stato ossidato del colorante deve essere più elevata del potenziale della coppia redox dell'elettrolita;
6. Avere dei gruppi ancoranti (-COOH, -SO₃H, -H₂PO₃) per creare legami forti con lo strato mesoporoso della titania e assicurare un'elevata efficienza di iniezione degli elettroni dal livello LUMO del colorante alla banda di conduzione della titania [6,10].

Per valutare l'emissione di elettroni da parte del colorante si definisce la resa quantica come segue:

$$\Phi = \frac{\text{numero elettroni emessi}}{\text{numero fotoni assorbiti}} \quad (2.10)$$

Poiché il processo non è ideale, il valore di Φ sarà sempre inferiore a 1; tuttavia, quanto più la resa quantica è prossima all'unità, tanto più il processo di produzione di elettroni sarà efficiente.

Sulla base di queste caratteristiche oggi sono disponibili sul mercato diversi tipi di fotosensibilizzatori, come complessi metallici, ftalocianine, porfirine, e coloranti organici privi di metalli [19].

2.2.6.1 Coloranti con complessi metallici

I complessi metallici, sono stati largamente studiati nel corso degli anni grazie al loro ampio spettro di assorbimento che li rende particolarmente adatti per applicazioni fotovoltaiche. Generalmente la struttura di un colorante basato su complessi metallici è costituita da uno ione centrale con leganti ancillari aventi almeno un gruppo ancorante per chemisorbirsi sulla superficie dell'ossido del semiconduttore.

I gruppi ancoranti, in genere carbossilici o amminici, vengono impiegati per legare il colorante all'ossido e facilitare l'iniezione degli elettroni eccitati dal livello LUMO del colorante alla banda di conduzione del semiconduttore.

L'assorbimento della luce nella regione visibile dello spettro è possibile grazie al complesso di trasferimento di carica da metallo a legante (MLCT). Per questa ragione lo ione metallico rappresenta una componente cruciale del complesso metallico. Ligandi ancillari possono essere tipicamente delle bipyridine o terpiridine, con il vantaggio di poter essere adattate con differenti sostituenti (gruppi arilici, gruppi alchilici, composti eterociclici, ecc.) per modificare e migliorare le proprietà fisiche ed elettrochimiche del sistema fotovoltaico.

Tra i coloranti con complessi metallici più utilizzati, i più comuni sono i complessi di rutenio e di osmio. Tale scelta deriva dal fatto che questi presentano le migliori proprietà fotovoltaiche: hanno un ampio spettro di assorbimento, buona stabilità elettrochimica e tempo di vita dello stato eccitato abbastanza lungo. Impiegando il colorante a base rutenio nella costruzione delle DSSC si è ottenuta un'efficienza del 13% sotto le condizioni standard di misurazione. Questa famiglia di coloranti è stata anche la prima ad essere studiata per la formulazione delle DSSC. La formula chimica di questi composti è $\{(4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2-(2,2'\text{bipyridil})_2\text{RuX}_2\}$, con $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NCS}$, il che permette di avere coloranti differenti [6].

Questa classe di sensibilizzatori a base di complessi di rutenio sfrutta ligandi composti da bipyridine carbossilate; tuttavia numerosi sforzi sono stati fatti per ottimizzare il legante. Un'operazione attuata per migliorare l'efficienza della cella è quella di estendere la regione dello spettro utilizzabile dal colorante: si vuole passare da sfruttare la zona del visibile ad impiegare anche la regione del vicino infrarosso.

Un'altra buona strategia per migliorare le prestazioni della cella DSSC è quella di migliorare il coefficiente di estinzione molare.

Esempi di diversi coloranti a base rutenio maggiormente utilizzati grazie alla loro stabilità e alla scarsa tendenza alla formazione di aggregati si possono vedere in Figura 2.8 [6,10].

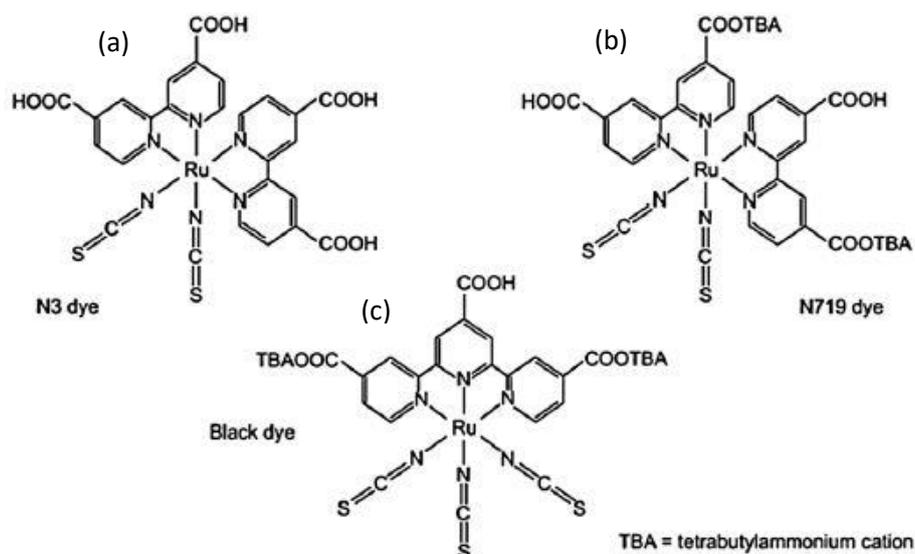


Figura 2.8: Struttura dei coloranti più comuni a base rutenio nelle DSSC: (a) *N3 dye*, (b) *N719 dye*, (c) *black dye* [6].

Diversi coloranti sono stati sintetizzati utilizzando altri ioni metallici oltre al rutenio, come ad esempio l'osmio, il ferro, il platino, il renio e il rame.

Tra questi l'osmio sembra essere un complesso molto promettente per i fotosensibilizzatori grazie al marcato MLCT se confrontato con quello dei complessi al rutenio. L'osmio tuttavia è responsabile di una bassa produzione di fotocorrente, a causa del lento trasferimento di elettroni dall'elettrolita a base iodio al catione osmio del colorante.

Il problema principale che limita l'utilizzo dei coloranti al rutenio è dovuto dal fatto che è un metallo raro, tossico e ad alto costo. Inoltre l'altro svantaggio di questi complessi è il limitato assorbimento nella regione del vicino infrarosso. Un'alternativa a questa tipologia di colorante possono essere le ftanocianine e le porfirine che hanno un intenso segnale di risposta nella regione dello spettro corrispondente al vicino infrarosso e hanno buona stabilità chimica e termica [10].

Le porfirine sono una classe di composti chimici fondamentali per gli organismi viventi: sono infatti contenute a livello naturale nella clorofilla e nel gruppo eme. Strutturalmente sono caratterizzate da uno scheletro eterociclico composto da quattro molecole di pirrolo unite tramite i ponti metinici nella posizione alfa. Le porfirine sono particolarmente interessanti nello studio delle DSSC: possiedono dei livelli HOMO e LUMO compatibili con la banda di conduzione dei semiconduttori e presentano un picco di assorbimento

nella regione 400-450 nm (picco di Soret), corrispondente al colore blu, e nella Q-band, la regione compresa tra 500-700 nm. Inoltre da diversi studi è emerso che le porfirine possono mostrare fotoiniezione di elettroni molto efficienti.

Le ftanocianine sono una famiglia di composti eterociclici molto simili strutturalmente alle porfirine. Sono caratterizzate da una cavità centrale in grado di ospitare ioni idrogeno o cationi metallici e di legarli fortemente. Negli organismi naturali spesso legano altri gruppi fungendo da molecola trasportatrice. Come per le porfirine, anche le ftalocianine presentano un picco di assorbimento nella Q-band e sono chimicamente e termicamente stabili. La solubilità di queste molecole, tuttavia, è molto bassa e per poterle utilizzare come colorante nelle DSSC è necessario aumentare la loro solubilità andando a modificare la struttura chimica. Un altro importante problema delle ftanocianine è la forte tendenza ad aggregarsi sulla superficie del semiconduttore, che richiede la presenza di un coadsorbitore per contrastare questo fenomeno. Si riportano a titolo di esempio in Figura 2.9 due strutture di coloranti a base porfirina e ftanocianine [6,10]:

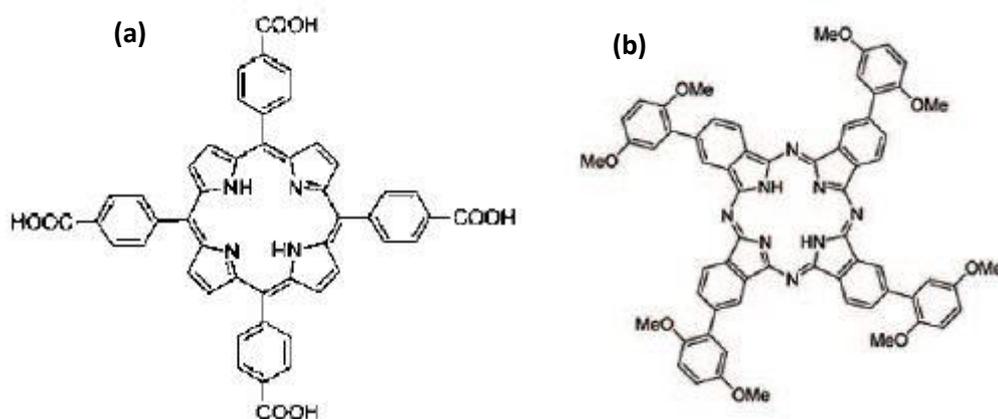


Figura 2.9: Struttura di due coloranti: (a) a base porfirina, (b) a base ftalocianine [10].

2.2.6.2 Coloranti organici

La seconda classe di coloranti utilizzata è quella dei coloranti organici. Questi rappresentano un'alternativa ai classici coloranti al rutenio e presentano diversi vantaggi:

1. La struttura di questo tipo di colorante può essere facilmente modificata e sintetizzata;
2. Basso costo;
3. Meno inquinanti rispetto ai complessi di metalli nobili;

4. Materie di partenza ampiamente disponibili;
5. Non tossici;
6. Coefficiente di estinzione molare più alto di quello dei coloranti con complessi al rutenio;
7. Efficienze maggiori se paragonate alle DSSC con colorante a base rutenio.

La struttura generale dei coloranti organici può essere rappresentata da un sistema donatore-sistema π -accettore:

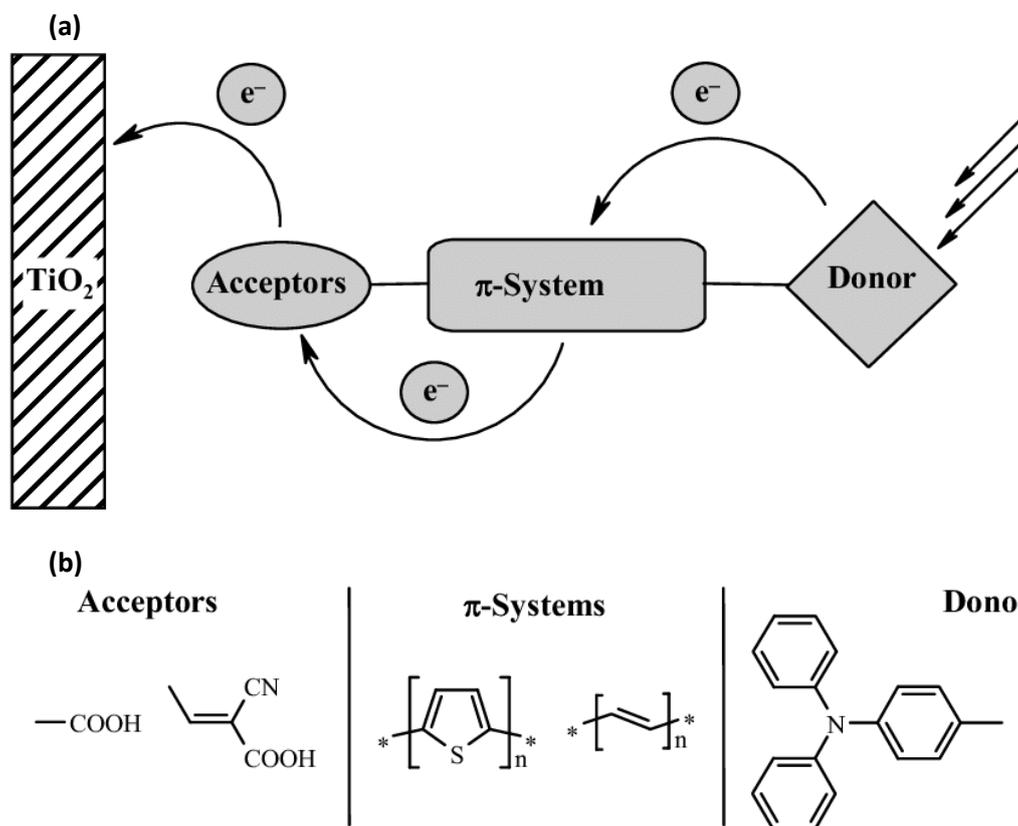


Figura 2.10: (a) Struttura generale di un colorante organico; (b) esempio di un colorante organico; in cui è possibile evidenziare un donatore, un ponte π e un accettore (D- π -A) [28].

Conoscendo questa struttura base è possibile progettare nuove molecole in modo da estendere il loro spettro di assorbimento, regolare i livelli energetici HOMO e LUMO e completare la separazione di carica intramolecolare. Questo tipo di struttura favorisce la separazione di cariche indotta dalla luce, favorendo l'iniezione degli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore e diminuendo fortemente i processi di ricombinazione

tra il semiconduttore e l'elettrolita ossidato, responsabili dell'abbassamento della tensione che la cella è in grado di fornire. Quando la molecola di colorante assorbe la radiazione solare gli elettroni fotoeccitati passano dalla subunità D, ricca di elettroni, alla subunità A, più povera, attraverso il ponte π . La porzione della molecola responsabile dell'iniezione degli elettroni dal colorante alla banda di conduzione del semiconduttore è il gruppo accettore [10].

Ad oggi sono state sviluppate centinaia di molecole di colorante diverse, e sono in corso studi per ottimizzare le prestazioni delle DSSC andando a modificare le tre diverse parti che compongono il colorante organico. Lo scopo di queste ricerche è quello di ottenere molecole con un adeguato assorbimento nella regione dello spettro che comprenda il vicino infrarosso.

Un problema rilevante dei coloranti organici è quello relativo alla tendenza a formare aggregati che precipitano sulla superficie del semiconduttore, che può essere risolto anche in questo caso, come per i coloranti a base porfirina e ftalocianina, aggiungendo un coadsorbitore in grado di contrastare il fenomeno.

Affinché la DSSC sia efficiente è necessario che vi sia un intimo contatto tra il colorante adsorbito e la superficie del semiconduttore. È necessario che il colorante possieda dei gruppi di ancoraggio in grado di reagire con i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie dell'ossido semiconduttore e creare dei legami chimici forti. La subunità A classica, che costituisce il gruppo di ancoraggio in un colorante, è quella carbossilica (-COOH), grazie alla sua stabilità e alla sua facile sintesi, ma possono essere impiegati anche i suoi derivati, come esteri, ammidi, acido cloridrico e anidride acetica. Le subunità D possono essere invece composte da gruppi chimici molto diversi tra di loro. Tra i più utilizzati ritroviamo:

- Cumarine, poco utilizzati in quanto nelle DSSC mostrano un'efficienza molto bassa se paragonata ai coloranti a base rutenio a causa della bassa risposta nella regione visibile dello spettro;
- Indoline, semplici da sintetizzare, a basso costo e con buone efficienze;
- Squaraine, esibiscono un forte e intenso assorbimento della regione del visibile e del vicino infrarosso;
- Eteroantracene, esibiscono una bassa efficienza a causa della ristretta regione di assorbimento della luce e della loro instabilità. Sono dotati tuttavia di una forte tendenza a donare elettroni;

- Trifenilammine.

Fra queste, le più studiate sono state le trifenilammine (TPA) e derivati. Il primo utilizzo delle TPA risale al 2004 ad opera di Kitamura *et al.*, ottenendo una cella con efficienza intorno al 5.3% [29]. Un miglioramento delle prestazioni si è ottenuto a partire dal 2008, quando Liu modificò la struttura del TPA, aggiungendo derivati del tiofene nella struttura. In questo modo si è riusciti a preparare un nuovo colorante contenente 3,4-etilendioossitiofene (EDOT), che presenta un maggior coefficiente di estinzione molare, responsabile del miglioramento dell'efficienza della cella (si passa dal 5.3% al 7.3%) [29].

Altri tentativi di miglioramento sono stati l'utilizzo di un anello furano invece del tiofene o l'aggiunta di gruppi alchilici o alcossidici ad alto ingombro sterico. In particolare questi ultimi gruppi permettono di migliorare l'efficienza della cella in quanto creano una specie di strato di passivazione attorno al semiconduttore, impedendo che si verifichino reazioni di ricombinazione all'interfaccia tra il semiconduttore e l'elettrolita [6,10].

Oltre ai coloranti citati, esistono altre numerosissime classi di coloranti organici, e di recente sono stati sviluppati anche coloranti polimerici [10].

2.2.7 Elettrolita

L'elettrolita ha il compito di mediare il meccanismo di trasferimento degli elettroni e la sua cinetica. Come componente base è necessario tenere in considerazione diversi aspetti nella scelta dell'elettrolita:

1. Dopo l'iniezione degli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore da parte del colorante, è necessario che il colorante ossidato venga ridotto nel più breve tempo possibile per non dar luogo a fenomeni di ricombinazione. È necessario scegliere l'elettrolita tenendo in considerazione il potenziale redox del colorante;
2. È necessario evitare la perdita o l'evaporazione del solvente che costituisce l'elettrolita;
3. Deve possedere stabilità chimica, elettrochimica, termica e ottica a lungo termine e non deve causare il desorbimento del colorante dalla superficie dell'ossido semiconduttore;

4. Non deve esibire un adsorbimento significativo nella regione visibile dello spettro per non competere con il colorante. Se l'elettrolita è colorato (come ad esempio quelli a base iodio) è necessario ottimizzare la sua concentrazione;
5. Deve presentare alta bagnabilità affinché possa mettere intimamente in contatto i due elettrodi [30].

Possiamo suddividere gli elettroliti in tre classi: liquidi, quasi solidi e solidi.

2.2.7.1 Elettroliti liquidi

Il primo utilizzo dell'elettrolita liquido in una DSSC risale al 1991 ad opera di Grätzel, che ha utilizzato un elettrolita contenente la coppia redox LiI/I_2 ottenendo un'efficienza di conversione della luce in elettricità del circa 7.1% sotto la radiazione di 1.5 AM [60].

In generale gli elettroliti liquidi devono presentare:

- stabilità chimica;
- bassa viscosità, per non creare problemi di trasporto delle cariche;
- buona solubilità per la coppia redox e per gli eventuali additivi.

La scelta di acqua e solventi protici nelle DSSC classiche è da scartare in quanto possono dare vita a reazioni di idrolisi se entrano in contatto con il colorante.

Il solvente organico è un componente base negli elettroliti liquidi e fornisce un ambiente favorevole per la dissoluzione e la diffusione degli ioni, in particolare per la coppia redox ioduro/triioduro. Le caratteristiche del solvente, come la costante dielettrica, la viscosità, il *donor number*, ecc. influiscono le prestazioni della DSSC. In particolare il *donor number*, ovvero la misura dell'abilità del solvente a solvatare cationi e acidi di Lewis, influisce fortemente sul valore della tensione a circuito aperto (V_{oc}) e su quello della corrente di cortocircuito (J_{sc}): in particolare, la V_{oc} aumenta e la J_{sc} diminuisce all'aumentare del *donor number*.

I solventi organici più impiegati sono l'acetonitrile, il proprionitrile, il valeronitrile, il glutaronitrile, il metossiacetonitrile, il 3-metossiprionitrile, il γ -butirrolattone e il propilencarbonato. Questi presentano bassa viscosità, indispensabile per una buona diffusione ionica, e hanno un'elevata costante dielettrica, necessaria affinché vi sia una bassa resistenza al passaggio degli elettroni. I principali problemi legati all'uso di tali solventi sono l'alta volatilità di questi composti, che quindi non assicurano un lungo

tempo di vita alla cella, e la difficoltà nel sigillarli in modo ermetico. Per contrastare questi fenomeni spesso vengono aggiunti additivi [30].

La coppia redox che ad oggi si è dimostrata essere la più prestante per la rigenerazione del colorante ossidato è quella ioduro/triioduro. Il principale problema di questa coppia è il suo alto potere corrosivo nei confronti di molti materiali utilizzati come sigillanti, specialmente metalli, causando molte difficoltà nell'assemblare la cella, soprattutto su scala industriale, e diminuendo il tempo di vita della DSSC. Per questa ragione sono state indagate altre coppie redox, come ad esempio $\text{SeCN}^-/\text{SeCN}_2$, Br^-/Br_2 , $\text{SCN}^-/\text{SCN}_2$, complessi bipyridinici di cobalto, che tuttavia non si sono rivelate delle buone alternative alla coppia I^-/I_3^- a causa della bassa efficienza di conversione, dovuta alla scarsa compatibilità di queste coppie con il colorante utilizzato o al basso coefficiente di diffusione dell'elettrolita stesso.

Anche i cationi di piccole dimensioni, come Li^+ , ecc., hanno un ruolo rilevante nel determinare le prestazioni della cella. Questo è dovuto al fatto che la diffusione elettronica nella banda di conduzione del semiconduttore è un meccanismo di diffusione ambipolare, cioè vi è il trasferimento sia delle cariche negative che di quelle positive in direzione opposta, per assicurare l'elettroneutralità. Se si aggiunge LiI all'elettrolita liquido si può aumentare la J_{sc} della DSSC. Questo avviene perché gli ioni di Li^+ , che hanno raggio molto piccolo, possono facilmente penetrare all'interno dello strato mesoporoso del semiconduttore e formare delle coppie ambipolari Li^+/e^- che aumentano il trasporto elettronico e di conseguenza anche la J_{sc} . Tuttavia, gli ioni Li^+ possono facilmente combinarsi con il triioduro, portando ad una diminuzione della V_{oc} . Per evitare ciò si può aggiungere all'elettrolita liquido un catione ad ampio raggio, come ad esempio un catione imidazolo, in grado di formare uno strato di Helmholtz sulla superficie del semiconduttore e bloccare il diretto contatto e la reazione tra la coppia ambipolare Li^+/e^- e il triioduro, in modo da aumentare la V_{oc} e migliorare le performance della cella [31].

2.2.7.2 Elettroliti quasi-solidi

Gli elettroliti liquidi, nonostante le ottime prestazioni, presentano dei problemi pratici come la perdita del solvente o la sua evaporazione, la fotodegradazione e il desorbimento del colorante, la corrosione al controlettrodo e l'inefficace sigillatura della cella per

applicazioni a lungo termine. Uno dei metodi per risolvere queste problematiche è l'utilizzo di elettroliti quasi-solidi.

Questi elettroliti si trovano in una particolare forma, con caratteristiche intermedie fra fase liquida e fase solida. Grazie a questa doppia natura gli elettroliti quasi-solidi possiedono sia le caratteristiche di coesione di un solido, sia le proprietà di trasporto diffusivo di un liquido. Mostrano una stabilità a lungo termine maggiore rispetto agli elettroliti liquidi, ma allo stesso tempo presentano i vantaggi di questi ultimi, come l'alta conducibilità ionica, e ottime proprietà di contatto all'interfaccia.

Per la sintesi di questi elettroliti sono spesso utilizzati i seguenti tre metodi:

1. Gli elettroliti liquidi sono solidificati aggiungendo polimeri gelificanti per ottenere elettroliti polimerici termoplastici o termoindurenti;
2. Gli elettroliti liquidi sono solidificati aggiungendo sostanze gelificanti inorganiche, come SiO_2 , polvere di argilla, per ottenere elettroliti polimerici compositi;
3. Gli elettroliti liquidi ionici sono solidificati aggiungendo sostanze gelificanti inorganiche per ottenere elettroliti liquidi ionici quasi solidi.

Tipicamente gli elettroliti quasi-solidi mostrano un'efficienza di conversione di poco inferiore rispetto al rispettivo elettrolita liquido. Questo effetto può essere attribuito alla minore mobilità della coppia redox all'interno della matrice polimerica [20].

2.2.7.3 Elettroliti solidi

Gli elettroliti solidi hanno un meccanismo di funzionamento differente da quello degli elettroliti liquidi e quasi-solidi. Il funzionamento di questi elettroliti consiste nel trasferire le lacune cariche positivamente dal colorante al catodo attraverso un meccanismo a salto tra le molecole vicine, in maniera opposta a quanto avveniva con gli elettroliti redox, in cui la carica era trasportata grazie al movimento degli ioni.

In questa classe di elettroliti non è più presente il problema principale che accumulava quelli liquidi e quasi-solidi, ossia l'instabilità termodinamica dovuta alla volatilità del solvente.

I materiali utilizzati possono essere organici o inorganici. I primi si suddividono in due classi, polimeri conduttivi e conduttori molecolari di lacune.

I conduttori organici mostrano una serie di caratteristiche che li rendono più vantaggiosi se confrontati con quelli inorganici, come ad esempio ampia disponibilità delle materie di partenza, basso costo e facile preparazione.

Molto spesso è possibile utilizzare materiali già impiegati negli elettroliti quasi-solidi in condizione di lavoro diverse.

Le prestazioni delle SS-DSSC sono più basse se paragonate alle DSSC con elettrolita liquido, in quanto le prime presentano un'evidente difficoltà nel penetrare attraverso i mesopori dello strato di semiconduttore, e un maggior fenomeno di ricombinazione essendo l'elettrolita solido [20].

2.2.8 Additivi per elettroliti

Gli additivi vengono utilizzati per aumentare le prestazioni fotoelettrochimiche della cella. I loro effetti sono spesso riconducibili alla modifica del potenziale della coppia redox, alterazione del livello energetico della banda di conduzione del semiconduttore o miglioramento della dispersione del colorante sulla superficie dell'ossido. Il primo additivo utilizzato nelle DSSC è stata la 4-t-butilpiridina (TBP), impiegato nel 1993 da Grätzel e collaboratori per dimostrare come l'aggiunta di questa sostanza aumentasse la V_{oc} in presenza dell'elettrolita a base LiI [10]. Il ruolo della TBP in questo caso è quello di spostare il livello energetico della banda di conduzione della titania a valori maggiori. In un successivo lavoro Haque e colleghi analizzarono l'effetto della TBP e dei cationi litio sullo spostamento della banda di conduzione della TiO_2 e sulla cinetica di ricombinazione degli elettroni, valutando un maggiore tempo di vita di questi ultimi [12]. Tuttavia la ragione dell'effetto sinergico di tale combinazione non è ad oggi ancora completamente chiara.

Kusama, Arakawa e collaboratori hanno analizzato diverse classi di additivi, costituiti da composti eterociclici azotati, come pirimidine, amminotriazoli, benzoimidazoli, chinoline, ecc., studiando l'effetto di ciascuno di essi sulle prestazioni della DSSC. Il risultato è stato che tutti gli additivi contenenti azoto hanno mostrato uno spostamento della banda di conduzione della TiO_2 a livelli energetici maggiori, in accordo con gli esperimenti effettuati da Grätzel e Haque [10].

2.2.9 Sigillante

Il sigillante è necessario per separare anodo e catodo, impedire perdite di elettrolita dovute alla sua fuoriuscita o all'evaporazione del solvente ed evitare la permeazione dell'umidità all'interno della cella. È essenziale che il sigillante usato sia stabile e che sia inerte nei confronti dei componenti dell'elettrolita, come lo iodio o il solvente utilizzato. Il materiale che viene comunemente impiegato è il Surlyn[®], un copolimero di produzione della Du Pont, composto da etilene e acido acrilico, che presenta una temperatura di rammollimento di circa 70 °C [7,32].

2.2.10 Controelettrodo

Per le DSSC che sfruttano la coppia redox iodio/triioduro, i contro elettrodi più diffusi sono quelli di platino, ottenuti per semplice deposizione di uno strato sottile di platino (o un suo precursore) su un substrato conduttivo di vetro. Quest'ultimo, seppur conduttivo, in assenza del metallo nobile presenterebbe una resistenza al trasferimento di carica molto elevata, con valori maggiori di $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, contro la resistenza del platino di solo $1 \Omega \text{ cm}^2$ [10].

Nonostante il platino presenti delle ottime prestazioni, diversi materiali sono in fase di studio per cercare di sostituire il metallo nobile a causa del suo prezzo elevato. Possibili alternative sono rappresentate da:

1. Materiali carboniosi, adatti a catalizzare la riduzione del triioduro. Grätzel e Kay hanno sviluppato un contro elettrodo composto dalla miscela tra grafite e *carbon black*, in cui la grafite ha la funzione di trasferimento elettronica e catalitica mentre il *carbon black* ha il ruolo di migliorare le prestazioni catalitiche, essendo un materiale ad alta area superficiale [10].
2. Polimeri conduttivi, come il PEDOT (poli(3,4-etilendioossitiofene), che mostra buone proprietà catalitiche per la riduzione del triioduro. Essendo un polimero è molto sensibile alla temperatura viene depositato per *spin coating* e quindi non è previsto alcun trattamento termico a differenza del platino. Il problema principale del PEDOT è la sua solubilità in acqua che lo rende poco adatto alle DSSC acquose e all'utilizzo per esterni per le stesse celle. Altri tipi di polimeri possono essere impiegati, ma con prestazioni nettamente inferiori [10].

3. Solfuro di cobalto, depositabile in sottili film trasparenti e particolarmente prestante nel catalizzare la reazione di riduzione degli ioni triioduro. Il cobalto è inoltre molto più abbondante del platino e centinaia di volte meno costoso [33].

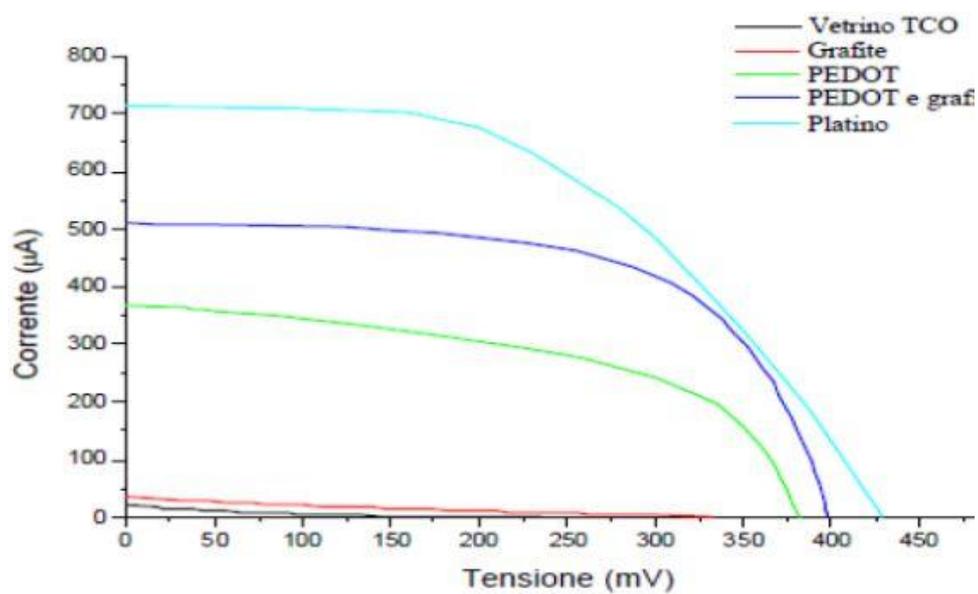


Figura 2.11: Confronto curve I-V di DSSC con catodi di diversa natura [34].

Capitolo 3

3.1 DSSC acquose

Le DSSC discusse nel capitolo precedente sono quelle che utilizzano solvente organico come elettrolita e sono le più efficienti: permettono infatti di raggiungere efficienze intorno al 14% [41].

Storicamente le prime DSSC sviluppate intorno agli anni 1980-1990 sono state pensate come celle operanti in sistemi completamente acquosi. Infatti lo stesso Grätzel con il suo team di ricerca mise a punto in quegli anni due diversi coloranti che permettevano di ampliare notevolmente il *gap* energetico del TiO₂, estendendone l'assorbimento della luce nel visibile. Il primo sensibilizzatore sviluppato è stato il *cis*-Ru(II)[2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato]₂(H₂O)₂²⁻ con il quale si è raggiunta l'efficienza del 2% irradiando la cella con una potenza pari 0.7 sun.

Dal 1991, con l'avvento dei solventi organici aprotici che hanno permesso il raggiungimento di efficienze maggiori, le DSSC acquose sono state messe da parte per i successivi 10-15 anni [36].

Il maggior inconveniente delle DSSC classiche è dovuto all'utilizzo di solvente organico nell'elettrolita, a causa della sua alta tensione di vapore, della tossicità, dell'impatto ambientale (in contrasto con l'idea di partenza di produzione di energia *green*) e del pericolo di infiammabilità. Per risolvere questo problema sono stati proposti nuovi elettroliti, come ad esempio gli elettroliti solidi, che presentano il vantaggio di essere più sicuri e meno tossici, ma allo tempo non riescono ad avere le stesse prestazioni dell'elettrolita liquido a causa della loro minore conduttività intrinseca, del basso

trasferimento elettronico dalle molecole di colorante, della scarsa penetrazione dell'elettrolita all'interno dei mesopori della titania e della maggiore velocità dei fenomeni di ricombinazione portando ad un abbassamento dell'efficienza della cella [36]. L'altro problema principale delle DSSC con solvente organico è dovuto alla contaminazione da parte dell'acqua atmosferica.

La presenza di acqua è inevitabile ad ogni *step* di lavorazione della cella, a meno che la sua produzione non avvenga in un ambiente privo di umidità, ma questo richiederebbe dei costi aggiuntivi. È inoltre possibile che l'acqua sia presente nelle porosità dell'ossido semiconduttore, è sicuramente presente in tracce nella soluzione elettrolitica e può adsorbirsi sugli elettrodi. Per di più, se si pensa ad un uso *outdoor* delle DSSC, è opportuno creare celle che non risentano dell'umidità.

Per questo motivo, la comunità scientifica negli ultimi anni ha dimostrato interesse per la fabbricazione delle DSSC con elettroliti a base acquosa. I vantaggi di questi ultimi sono il basso costo, la non infiammabilità e la maggiore compatibilità con l'ambiente. Inoltre, attuando opportune modifiche all'anodo e al catodo, selezionando coppie redox opportune e introducendo specifici additivi e tensioattivi è possibile arrivare alla fabbricazione di DSSC completamente acquose, eliminando così il problema della contaminazione dovuta all'acqua.

Tuttavia il principale difetto di queste celle è – finora – la loro scarsa capacità di raggiungere alte prestazioni; infatti, le performance delle DSSC acquose sono ad oggi sempre minori della corrispettiva cella a base di solvente organico [36,40].

3.1.1 Effetti negativi dovuti alla contaminazione dell'acqua

La causa del peggioramento delle prestazioni della cella in seguito a contaminazione da acqua è stata analizzata per la prima volta nel 1998 da Lindquist e collaboratori [36]. Questi autori dimostrarono che tracce di acqua nella soluzione elettrolitica a base di solvente organico causavano una diminuzione della J_{sc} e un aumento della V_{oc} in misura correlata alla quantità di acqua presente (Figura 3.1).

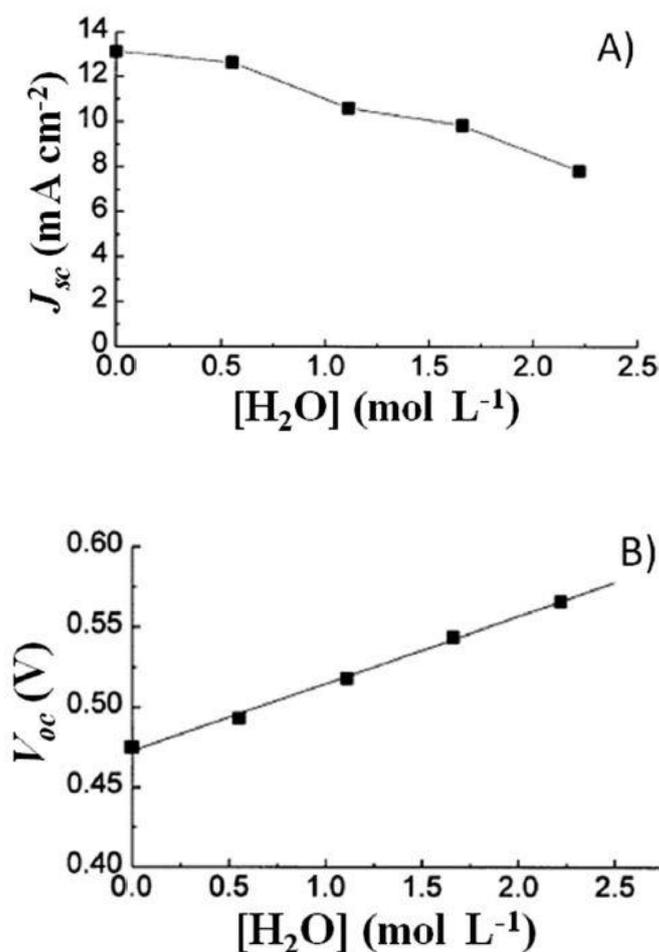


Figura 3.1: Variazione della J_{sc} (A) e della V_{oc} (B) in seguito a contaminazione da acqua nell'elettrolita organico liquido [36].

Le molecole di acqua, essendo fortemente adsorbite sulla titania, riescono a coordinarsi agli atomi della superficie del semiconduttore, bloccando la reazione di ricombinazione dello ione I_3^- a I^- ad opera degli elettroni della banda di conduzione del TiO_2 . Il risultato di ciò è una diminuzione del fenomeno di *back electron transfer* e quindi un aumento della V_{oc} , in maniera proporzionale alla quantità di acqua introdotto all'interno della cella. Tuttavia, se da un lato può sembrare che le prestazioni della cella siano migliorate grazie all'aumento della V_{oc} , bisogna considerare che questo incremento è accompagnato da una forte diminuzione della J_{sc} . La perdita di corrente fotoindotta può essere dovuta a diverse cause, fra cui desorbimento del colorante N3 dalla superficie della titania, indebolimento del legame tra colorante e TiO_2 , sostituzione fotoindotta del legante -NCS del colorante e cambiamento nelle proprietà di adsorbimento del sensibilizzatore a causa della

variazione della polarità del solvente. Si è inoltre osservato che, se la soluzione di elettrolita contaminata viene sostituita con una soluzione priva di tracce di acqua, la J_{sc} iniziale viene ripristinata, mentre il valore di V_{oc} rimane invariato. Il risultato di ciò è un aumento dell'efficienza della cella. Da questi risultati è possibile concludere che le molecole di acqua modificano in modo irreversibile le proprietà della superficie dell'ossido semiconduttore [37].

Uno studio più approfondito riguardante la degradazione del colorante N719 a contatto con le molecole di acqua è stato condotto da Hagfeldt e collaboratori, i quali hanno concentrato la loro attenzione sulla porzione di molecola più sensibile alla degradazione, ovvero il ligando costituito dallo ione tiocianato $[SCN]^-$. Ciò che è stato osservato attraverso la tecnica DRIFT (*diffuse-reflectance infrared Fourier transform*), un'analisi spettroscopica nel campo dell'infrarosso è che l'intensità di assorbimento dell'anione $[SCN]^-$ diminuisce notevolmente quando la percentuale di acqua nell'elettrolita aumenta. Inoltre il picco di intensità dell' $[SCN]^-$ diminuisce anche per lunghi periodi di immersione, a causa della sostituzione del legante $[SCN]^-$ con ioni OH^- provenienti dall'acqua. Questa ipotesi è confermata dalla banda di assorbimento IR tra i 3000-3500 cm^{-1} , che indica la presenza di acqua adsorbita sulla superficie della struttura mesoporosa di TiO_2 (Figura 3.2) [38].

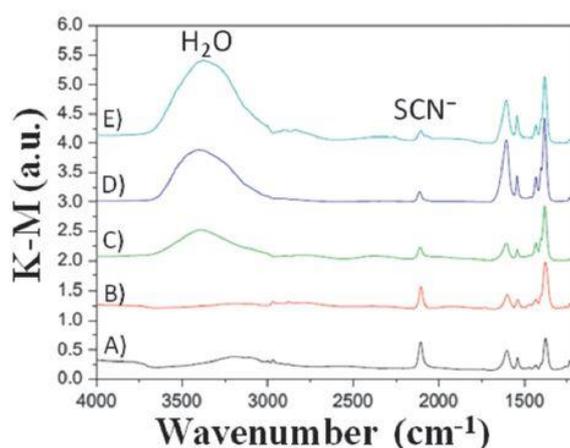


Figura 3.2: Spettro DRIFT dell'interfaccia $TiO_2/N719$ immerso in elettrolita liquido per 192 h a diverse concentrazioni di acqua: (B) 0 vol% H_2O , (C) 1 vol% H_2O , (D) 2 vol% H_2O (E) 5 vol% H_2O . Per confronto è riportato anche lo spettro del fotoelettrodo prima dell'immersione (A) [38].

Per valutare più nel dettaglio l'influenza dei legami a idrogeno e delle interazioni idrofobiche dei vari componenti dovute alla contaminazione dell'acqua, Yang e colleghi hanno proposto l'utilizzo degli isotopi dell'acqua D_2O e $H_2^{18}O$. Con questo metodo gli scienziati hanno potuto misurare una velocità di degradazione crescente nell'ordine $H_2O > D_2O > H_2^{18}O$, direttamente proporzionale alla velocità di diffusione di questi isotopi nell'elettrolita e inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa molecolare [36].

3.2 Componenti di una DSSC acquosa

3.2.1 Elettroliti acquosi

Come per le classiche DSSC, anche in quelle acquose l'elettrolita svolge un ruolo chiave nel migliorare le prestazioni della cella, in quanto ha il compito di facilitare il meccanismo di trasferimento di carica tra elettrodi e la sua cinetica.

Un lavoro rilevante è stato svolto da O'Regan *et al.*, che hanno studiato i parametri fotovoltaici di una DSSC acquosa utilizzando elettroliti in cui la percentuale di acqua veniva fatta variare da 0 vol% a 100 vol%, considerandola in rapporto rispetto al 3-metossipropionitrile (MPN) [39]. Le condizioni in cui è stata sperimentata questa miscela, in base a precedenti prove, sono state: l'utilizzo del colorante idrofobico TG6 per evitare il desorbimento in acqua, l'introduzione dell'1% di Triton X-100 come tensioattivo per evitare la separazione di fase nell'elettrolita acquoso e alte concentrazioni di 1-propil-3-metilimidazolio ioduro (PMII) (utilizzato sia come fonte di ioduro che come tensioattivo). I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Parametri fotovoltaici ($P_{in}=1$ sun) della DSSC contenente come colorante TG6 e come elettrolita PMII 2.0 M, I_2 50 mM GuSCN 0.1 M e TBP 0.5 in H_2O/MPN [39].

H_2O (vol%)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0	11.3	0.73	0.67	5.5
20	11.8	0.73	0.67	5.7
40	11.1	0.73	0.68	5.5
60	8.9	0.75	0.67	4.5
80	6.5	0.75	0.68	3.3
100	4.7	0.74	0.69	2.4

È possibile osservare come fino a percentuali di acqua del 40% i parametri fotovoltaici rimangano circa costanti, mentre con l'aumentare della frazione di acqua oltre tale valore le prestazioni della cella decadono. In queste condizioni di lavoro, come previsto, non è stato registrato alcun desorbimento del colorante idrofobico [39].

Altri report in letteratura hanno dimostrato come la presenza di una specifica quantità di acqua nell'elettrolita possa incrementare l'efficienza di conversione della cella.

Weng e collaboratori hanno osservato che, aumentando la concentrazione di acqua fino a 2.2 M in un elettrolita liquido standard (LiI 0.50 M e I₂ 50 mM in MPH/H₂O), i valori di V_{oc}, efficienza e FF aumentavano, mentre la J_{sc} diminuiva (Figura 3.2) [36].

L'andamento della V_{oc} è stato ipotizzato crescere in relazione a un aumento dell'efficienza di iniezione elettronica. Questo perché un'analisi spettroscopica TRIR (*time-resolved infrared spectroscopy*) ha rivelato che gli elettroni nella banda di conduzione venivano intrappolati in superficie da gruppi ossidrilici, andando di fatto a rallentare il processo di ricombinazione [36].

Tabella 3.2: Parametri fotovoltaici (P_{in} =1 sun) di DSSC assemblate con elettrolita a concentrazione variabile di acqua. Colorante: N3. Elettrolita: LiI 0.50 M e I₂ 50 mM in H₂O/MPN [36].

H ₂ O (M)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
0	16.5	0.47	0.49	3.8
0.6	15.8	0.49	0.53	4.1
1.2	15.1	0.52	0.55	4.3
1.7	14.1	0.54	0.59	4.5
2.2	12.1	0.55	0.62	4.1

È importante sottolineare che l'aggiunta della stessa quantità di acqua ha effetti diversi a seconda del solvente valutato: considerando DSSC a base ACN:VAN (acetonitrile e valeronitrile) e DSSC a base MPN è possibile osservare che in presenza del 10 vol% di acqua, seppure il trend dei parametri fotovoltaici sia lo stesso, l'incremento dell'efficienza della prima cella è del circa 6.8% se confrontato con la stessa in assenza di acqua, mentre la seconda presenta un aumento del 2.2% (Tabella 3.3) [36].

Tabella 3.3: Parametri fotovoltaici (P_{in}=1 sun) della DSSC utilizzando come colorante: TG6, e come elettrolita: PMII 2.0 M, I₂ 50 mM GuSCN 0.1 M e TBP 0.5 in H₂O/MPN [36].

Organic solvent	H ₂ O (vol%)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
MPN	0	15.77	0.647	0.658	6.72
MPN	10	16.15	0.662	0.643	6.87
ACN:VAN	0	14.63	0.661	0.725	7.01
ACN:VAN	10	15.67	0.680	0.706	7.52

3.2.2 Additivi per elettroliti acquosi

L'introduzione di specifici additivi negli elettroliti permette il miglioramento delle prestazioni fotovoltaiche della DSSC. Infatti, mentre il valore della J_{sc} è dipendente dalla concentrazione del mediatore redox, la V_{oc} può essere controllata introducendo composti eterociclici contenenti azoto, come piridine, pirimidine, aminotriazolo, aminotiazolo, pirazolo e chinolina.

Uno dei primi additivi utilizzati, introdotto da Grätzel e collaboratori nelle DSSC classiche, fu la TBP (4-tert-butilpiridina), che, adsorbendosi sulla superficie della titania impediva il contatto tra lo ione I_3^- e l'ossido, evitando la perdita di elettroni iniettati nell'elettrolita [36].

Visti i vantaggi di questo additivo, si è pensato poi di introdurlo nelle DSSC acquose per incrementarne le prestazioni. Tuttavia la TBP è risultata essere molto meno solubile in acqua e per aumentarne la concentrazione in soluzione è stato necessario aggiungere un tensioattivo [36]. Altri additivi studiati sono stati l'N-alchilbenzimidazolo, che ha un comportamento simile alla TBP, e il BBEG_n (derivati del bis-benzimidazolo contenente *n* unità ripetute di glicole etilenico), quest'ultimo proposto da Young e colleghi [36]. In particolare tale additivo non presenta prestazioni migliori rispetto alla TBP, ma è interessante poiché le performance della cella rimangono più costanti nel tempo, ovvero la cella risulta essere più stabile, mentre con la TBP si ha una perdita di efficienza del 62% in 135 h. L'aumento di stabilità è dovuto alla struttura chimica del BBEG_n, costituito da coppie di benzimidazoli legati dal glicol etilenico; questo legame è responsabile del sequestro di molecole d'acqua tramite la formazione di un ponte idrogeno ed evita che queste interagiscano con il colorante adsorbito sulla superficie dell'ossido. L'altra funzione positiva che svolge l'additivo in presenza di acqua è quella di solvatare gli ioni I_3^- impedendo che questi entrino in diretto contatto con la titania, ed evitando quindi il fenomeno di ricombinazione [36].

In conclusione, tramite l'utilizzo di un additivo opportunamente scelto, le celle DSSC acquose possono diventare più stabili rispetto a quelle tradizionali.

3.2.3 Tensioattivi

Gli elettroliti acquosi per DSSC contengono sia specie polari, come l'acqua, sia componenti non polari; affinché il sistema sia stabile e omogeneo è necessario aggiungere una particolare classe di composti chiamati tensioattivi. Questi additivi, ampiamente utilizzati come detergenti, agenti bagnanti, emulsionanti e disperdenti, hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale tra due liquidi e la tensione interfacciale tra liquido e solido.

In ambito fotovoltaico, e precisamente nel campo delle DSSC acquose, i tensioattivi sono stati inizialmente utilizzati per segregare le molecole d'acqua nelle strutture micellari e permettere la loro solubilità in elettroliti liquidi organici.

Uno dei primi tensioattivi introdotti è stato il Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$), un surfattante non ionico avente una testa idrofilica composta da ossido di polietilene e una coda idrofobica costituita da idrocarburi aromatici, proposto da Kim e collaboratori (Figura 3.3) [43].

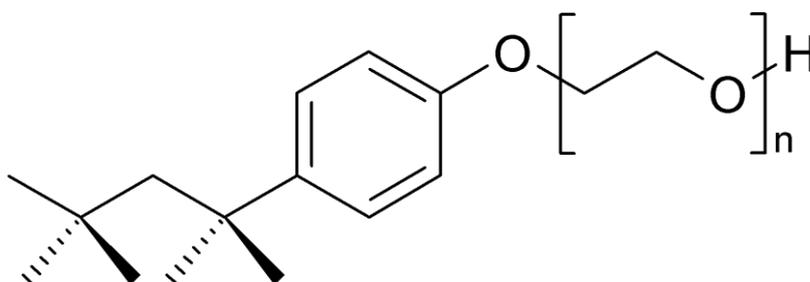


Figura 3.3: Struttura molecolare del Triton X-100 [42].

Ciò che gli scienziati hanno potuto osservare è che introducendo il Triton X-100 in concentrazione 20 mM in un elettrolita liquido composto da 3-metossipropionitrile e da acqua, i valori di V_{oc} e di FF aumentavano, mentre diminuiva la J_{sc} , come riportato in Tabella 3.4 [43].

Tabella 3.4: Parametri fotovoltaici ($P_{in}=1$ sun) della DSSC contenente come colorante N719 e come elettrolita PMII 2.0 M, I_2 50 mM GuSCN 0.1 M e TBP 0.5 in H_2O/MPN [43].

H_2O (M)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0.0	13.44	0.74	0.53	5.3
1.1	12.10	0.79	0.57	5.4
2.2	11.77	0.81	0.62	5.9
3.3	11.65	0.82	0.59	5.7
4.4	10.38	0.81	0.61	5.1

L'andamento decrescente della densità di corrente di corto circuito è dovuto a una diminuzione del numero di molecole di colorante che si trovano nello stato eccitato e che iniettano l'elettrone nella banda di conduzione della titania. Il numero degli elettroni iniettati diminuisce a causa dell'aumento della barriera energetica per l'iniezione, derivante da un aumento della V_{oc} .

Per giustificare invece il trend della tensione a circuito aperto sono state avanzate tre diverse ipotesi:

1. Riduzione del fenomeno di ricombinazione dovuto al trasferimento degli elettroni dalla banda di conduzione del TiO_2 agli ioni I_3^- dell'elettrolita;
2. Spostamento del potenziale del TiO_2 a valori più negativi, dovuto alla rimozione dei protoni acidi dalla superficie dell'ossido ad opera del Triton X-100;
3. Spostamento positivo del potenziale redox dell'elettrolita [43].

Esperimenti e misure condotte più tardi da Mott-Schottky contraddiranno e scarteranno la seconda ipotesi [43].

È importante sottolineare che le performance di questa cella, seppure inferiori a quelle di una DSSC tradizionale, sono incrementate dall'aggiunta del tensioattivo. Questo avviene poiché il surfattante, diminuendo l'angolo di contatto tra solido e liquido, permette di migliorare la bagnabilità dell'interfaccia colorante- TiO_2 ed elettrolita, fattore che costituiva uno dei motivi per il quale le prestazioni delle DSSC acquose erano inferiori a quelle tradizionali.

Per quanto riguarda la stabilità a lungo termine, con l'aggiunta del Triton X-100 le celle mostravano un decadimento del -19% dopo 7 giorni al buio, mentre in assenza del tensioattivo il deterioramento delle DSSC era notevolmente maggiore (-67% dopo 7

giorni al buio). Questo miglioramento di stabilità è dovuto ad una minore evaporazione del solvente [36].

Oltre al Triton X-100, altri tensioattivi sono stati testati nelle DSSC acquose. In Tabella 3.5 è riassunto il lavoro sperimentale di Yan *et al.*, ed è possibile analizzare le prestazioni delle DSSC in presenza dei diversi tensioattivi esaminati [44].

Tabella 3.5: Parametri fotovoltaici ($P_{in}=1$ sun) della DSSC avente come colorante N719 e come elettrolita PMII 2.0 M, I_2 50 mM GuSCN 0.1 M e TBP 0.5 in H_2O/MPN [36].

Surfactant	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
None	7.50	0.51	0.66	2.51
CTAB (0.1 wt%)	8.94	0.51	0.69	3.14
AOT (0.1 wt%)	8.44	0.50	0.71	2.98
FK-1 (0.1 wt%)	9.99	0.51	0.69	3.55
FC-134 (0.1 wt%)	9.69	0.51	0.70	3.56
FC-134 (0.2 wt%)	10.97	0.53	0.68	3.96

Rispetto alla cella priva di additivo, l'aggiunta dei diversi tensioattivi nell'elettrolita acquoso migliora drasticamente le performance della cella. Nelle stesse condizioni si è inoltre notato come l'efficienza di conversione della luce solare fosse migliore quando la potenza della luce incidente sulla cella diminuiva da 1.0 a 0.5 sun, dove 1 sole equivale a 100 mW/cm² (Tabella 3.6). Questo ha portato a concludere che le DSSC acquose funzionino meglio sotto condizioni di luce a bassa intensità, e perciò, a livello applicativo, adatte ad operare all'interno di strutture e abitazioni [44].

Tabella 3.6: Parametri fotovoltaici a diverse intensità luminose in presenza e in assenza di un tensioattivo cationico. Adattata da [44].

Surfactant	Light intensity (mW cm ⁻²)	J_{sc}/mA cm ⁻²	V_{oc}/V	FF	PCE/%
None	100	7.50	0.51	0.66	2.51
	50	4.54	0.49	0.66	2.96
	15	1.19	0.44	0.66	2.30
FC-134 (0.2 wt%)	100	10.97	0.53	0.68	3.96
	50	6.52	0.51	0.71	4.66
	15	1.61	0.46	0.71	3.49

3.2.4 Nuove coppie redox per elettroliti acquosi

Nonostante le coppie redox ioduro/triioduro e complessi di cobalto siano le più stabili e performanti, rispettivamente, nuove coppie redox sono state introdotte per cercare di superare gli inconvenienti del mediatore standard.

La prima coppia redox alternativa proposta per DSSC acquose è stato un composto a base cerio, introdotto da Teoh e collaboratori. Questo elettrolita, formato da $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.10 M e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 50 mM disciolti in una soluzione di acqua ed etanolo 65:35, è stato utilizzato con diversi sensibilizzatori sia di origine naturale che commerciale [61]. Per migliorare l'efficienza di iniezione degli elettroni, il team di scienziati ha testato l'elettrolita in presenza di una barriera di potenziale, chiamata barriera Schottky, realizzata con uno spessore di 38 nm e composta da nanoparticelle di oro depositate sul fotoanodo. In questo modo gli elettroni eccitati che si trovano nell'orbitale LUMO del colorante devono attraversare prima il sottile strato di oro per arrivare nella banda di conduzione del TiO_2 , riducendo così al minimo i fenomeni di ricombinazione. Poiché i valori di J_{sc} e V_{oc} misurati in presenza di coloranti naturali sono risultati maggiori rispetto ai coloranti sintetici, quelli maggiormente testati sono stati i pigmenti naturali, che possiedono anche i vantaggi di essere a basso costo, ecocompatibili e ampiamente disponibili. Il valore di efficienza più alto ($\eta=1.49\%$) è stato ottenuto accoppiando il colorante *Rhoeo spathacea* (RhS) con l'elettrolita a base cerio [36].

Una seconda coppia redox, studiata da Spiccia e colleghi, è stata quella ferrocianuro/ferricianuro ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$), che supera i problemi di corrosione e assorbimento della luce tipici del mediatore redox standard ioduro/triioduro [45].

Il potenziale redox delle due coppie è molto simile, perciò è stato scelto come colorante MK-2, un composto idrofobico di carbazolo, tipicamente usato con la coppia I^-/I_3^- , che presenta un alto coefficiente di estinzione molare nel visibile, quindi un alto assorbimento della luce, e permette di utilizzare sottili strati di TiO_2 , riducendo così i fenomeni di ricombinazione. L'unico inconveniente di questa nuova coppia redox sono le cadute di prestazioni causate da luce bianca non filtrata, che provoca decomposizione fotolitica e fotocatalitica del ferrocianuro/ferricianuro. Questo ostacolo viene superato utilizzando dei filtri ottici che attenuano le lunghezze d'onda minori di 480 nm (ultravioletto). In tal caso non sono stati osservati fenomeni di degradazione [45].

Analisi sperimentali hanno dimostrato che il maggior fattore limitante per l'uso dello iodio è principalmente la poca solubilità in acqua. Tuttavia, benché questo inconveniente potesse essere risolto aggiungendo un opportuno tensioattivo, la ricerca di coppie redox innovative è andata avanti, con lo scopo di trovare dei mediatori non corrosivi e con uno scarso assorbimento della luce nella regione del visibile per non competere con il colorante. Altre soluzioni possibili in grado di sfruttare la radiazione solare senza filtri possono essere la sostituzione del semiconduttore con uno a più alto *band gap* o la sostituzione dei leganti cianuro con unità a più alta energia [36].

Altre coppie redox indagate sono state sistemi a base zolfo come tiolo/disolfuro, che sono risultate essere poco stabili nel tempo, e complessi di cobalto con aggiunta di additivi. L'additivo utilizzato nello studio di Spiccia e collaboratori è stato il glicole polietilenico (PEG), aggiunto in quantità variabili all'elettrolita per minimizzare la separazione di fase tra il colorante idrofobico e l'elettrolita acquoso. In questo modo è stato osservato che la cella raggiungeva il massimo di efficienza con l'aggiunta dell'1% in peso di additivo, garantendo inoltre un'altissima resistenza alla ricombinazione degli elettroni e una bassissima resistenza alla diffusione degli ioni della specie redox [46].

3.2.5 Attivazione del fotoanodo: un modo per migliorare le caratteristiche interfacciali tra elettrodi ed elettrolita acquoso

L'interfaccia tra il fotoanodo e l'elettrolita acquoso costituisce un punto cruciale per l'efficienza delle DSSC acquose. Modificando il fotoanodo è quindi possibile migliorare le prestazioni della cella.

Una prima attivazione interfacciale per DSSC acquose è stata proposta da Miyasaka e collaboratori, che hanno trattato lo strato mesoporoso di titania con aria arricchita di O₃ (300 ppm), e poi esposto a luce UV per 60 min. Il risultato è stato una diminuzione dell'angolo di contatto dell'acqua, da 71° a 22°, con conseguente aumento della bagnabilità dell'ossido. In questo modo la permeazione dell'elettrolita acquoso attraverso i mesopori è stata molto più efficace, e i valori di J_{sc} e V_{oc} sono aumentati: la corrente di corto circuito è passata da 4.94 a 5.80 mA/cm², mentre la tensione a circuito aperto è passata da 0.55 V a 0.60 V (utilizzando come elettrolita KI 0.50 M e I₂ 25 mM in H₂O:EtOH 65:35). Di conseguenza anche l'efficienza della cella è salita da 1.7% a 2.2% [47].

Un secondo metodo per modificare il fotoanodo è quello di introdurre una barriera di Schottky, per aumentare l'efficienza di iniezione degli elettroni. A tal proposito Lai e colleghi hanno utilizzato uno strato di oro sotto forma di nanoparticelle (Au NPs) modificato con bromuro di tetraottilammonio, ancorato alla superficie di TiO_2 [48]. In primo luogo è stato testato uno monostrato di oro e successivamente si è ripetuto il procedimento per formare dei multistrati sull'ossido semiconduttivo (Figura 3.4).

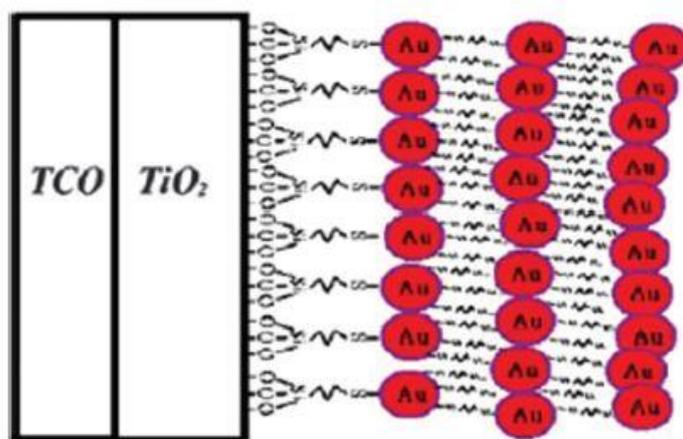


Figura 3.4: Multistrato di Au NPs su un elettrodo di TiO_2 per formare una barriera di Schottky [48].

Essendo la coppia redox I^-/I_3^- corrosiva nei confronti dell'oro, si è utilizzato il mediatore redox Fe^{2+}/Fe^{3+} , nonostante le problematiche già citate legate alla sua idrolisi in soluzioni acquose e alla formazioni di complessi di ferro con l'acqua. In queste condizioni si è registrato un valore di J_{sc} più che raddoppiato, rispetto all'assenza della barriera di Schottky (da 2.76 mA/cm^2 a 5.96 mA/cm^2), in relazione alla diminuzione del fenomeno di ricombinazione. Tuttavia l'efficienza misurata è rimasta abbastanza bassa, seppure il suo valore sia aumentato a 0.95% , contro lo 0.26% in assenza di oro, probabilmente a causa dell'instabilità dell'elettrolita o alla scelta di un colorante poco compatibile con il sistema considerato [48].

Una terza metodologia per ottimizzare l'interfaccia tra fotoanodo ed elettrolita è l'introduzione in quest'ultimo di additivi innovativi. È noto che in una DSSC con elettrolita liquido, la natura diffusiva degli ioni che scorrono per mezzo dell'elettrolita può creare un limite superiore alla corrente che attraversa la cella. Questa è chiamata corrente limite di diffusione, J_{dl} , ed è controllata dal coefficiente di diffusione della specie

limitante (I_3^- nel caso esaminato), dalla loro concentrazione, dallo spessore della cella e dallo spessore e morfologia dei pori del TiO_2 . Generalmente i valori di J_{dl} sono compresi nel range 30-40 mA/cm^2 per i classici elettroliti, e intorno a 100 mA/cm^2 per gli elettroliti a bassa viscosità come l'acetonitrile. Questi valori sono ben più alti delle massime J_{sc} raggiunte nelle DSSC. In condizioni di incompleta bagnabilità, a causa di una ridotta area trasversale attraverso la quale gli ioni possono diffondere, il valore di J_{dl} diventa molto basso e può essere responsabile delle scarse prestazioni della cella.

Per evitare questo inconveniente è necessario assicurare la completa bagnabilità dell'ossido, attraverso l'aggiunta di opportuni additivi all'elettrolita [36].

Dagli esperimenti condotti da O'Regan e collaboratori in presenza del colorante Z907, si è potuto osservare che l'aggiunta di acido chenodesossicolico (CDCA) ha portato ad un aumento della J_{sc} di tre volte rispetto al valore iniziale e della J_{dl} di dieci volte rispetto al valore di partenza [49]. Questo miglioramento si è ipotizzato essere avvenuto grazie alla doppia natura del tensioattivo, che interagisce con il colorante Z907 tramite la parte idrofobica e con i gruppi -OH sulla superficie della titania tramite la parte idrofilica. Tuttavia, nonostante il miglioramento della densità di corrente di corto circuito a seguito dell'incremento della bagnabilità, il suo valore rimane comunque abbastanza basso (circa 2 mA/cm^2) se confrontato con quello delle corrispettive celle a base elettrolita organico. Poiché $J_{dl} > J_{sc}$, la corrente non è più limitata dalla diffusione, come si può vedere in Figura 3.5, ma ci saranno altri fenomeni in gioco derivanti da processi di iniezione e/o collezione di elettroni [49].

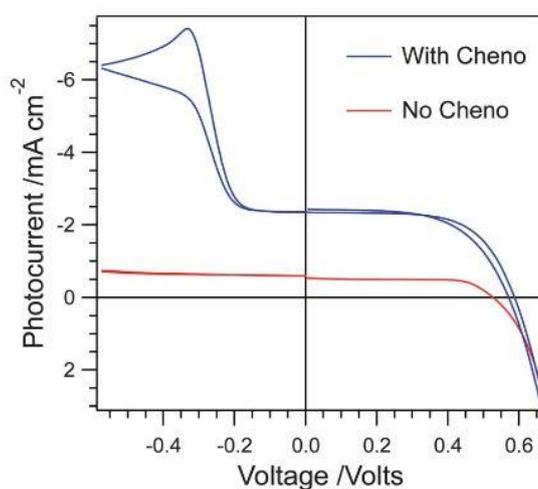


Figura 3.5: Voltammetria ciclica di DSSC acquose in assenza (blu) e in presenza (rosso) dell'additivo CDCA [49].

Per confermare questa ipotesi, la concentrazione di I_2 è stata progressivamente ridotta, provocando un aumento della J_{sc} ; infatti una minore quantità di I_2 porta ad una riduzione dei fenomeni di ricombinazione e a una diminuzione della J_{dl} , dato che I_3^- è la specie limitante per la corrente di diffusione. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.7 [49].

Tabella 3.7: Parametri fotovoltaici ($P_{in}=1$ sun) della DSSC avente come colorante Z907 e facendo variare la concentrazione di I_2 nell'elettrolita [49].

Iodine concentration	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{OC}/V	Fill factor	Efficiency/%	$J_{DL}/\text{mA cm}^{-2}$
80 mM	2.45	0.55	0.60	0.78	>20
40 mM	3.52	0.60	0.64	1.30	>15
20 mM	4.91	0.62	0.64	1.88	5.53
10 mM	4.09	0.62	0.70	1.78	4.44

Oltre al CDCA un altro additivo testato da O'Regan *et al.* è stato lo ioduro di guanidinio, che, nonostante migliori la J_{sc} , conferisce alla cella una bassa stabilità nel tempo e peggiora la bagnabilità dell'ossido a causa del desorbimento del CDCA dalla sua superficie [50].

L'ultimo metodo utilizzato per l'attivazione del fotoanodo è stato quello proposto da Spiccia e collaboratori, i quali hanno modificato le proprietà superficiali del TiO_2 utilizzando l'ottadeciltriclorosilano (ODTS), in modo da creare uno strato isolante capace di ridurre la ricombinazione elettronica, impedendo alla coppia redox a base cobalto di entrare in contatto con la superficie della titania. Sulla superficie dell'ossido avvengono reazioni di condensazione tra i gruppi $-OH$ e gli ODTS, che generano dei legami $Si-O-Si$ e $Si-O-Ti$, responsabili della formazione dello strato non conduttivo (Figura 3.6) [51].

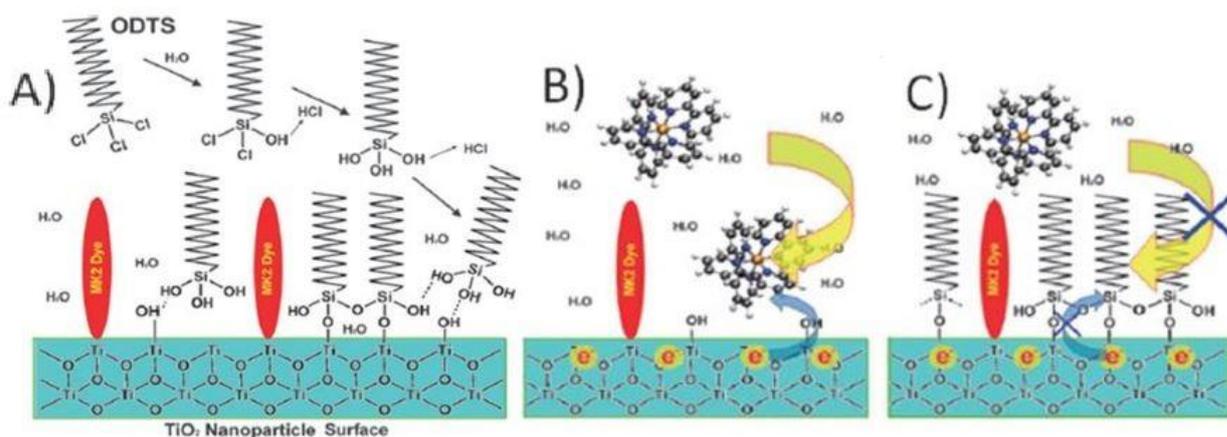


Figura 3.6: (A) Reazione tra un ODTS e la superficie del TiO₂ ricoperta dal colorante; (B) ricombinazione elettronica in assenza del trattamento con ODTS; (C) inibizione della ricombinazione elettronica a seguito del trattamento con ODTS [51].

3.2.6 Coloranti per DSSC acquose

In passato il lavoro della comunità scientifica era rivolto principalmente alla modificazione dell'elettrolita e all'attivazione del fotoanodo, e nella fabbricazione delle DSSC acquose venivano impiegati i coloranti usati nelle DSSC tradizionali, come coloranti organici od organometallici. Poiché oltre alle prestazioni della cella è importante anche la stabilità a lungo termine, negli ultimi decenni l'interesse degli scienziati verso sensibilizzatori più compatibili con l'ambiente acquoso è diventato via via maggiore.

L'aspetto critico del colorante è costituito dal fatto che deve essere idrofobo per non distaccarsi dalla superficie della titania e disciogliersi in soluzione; allo stesso tempo deve permettere l'infiltrazione dell'elettrolita all'interno dei mesopori dell'ossido, per non limitare la J_{sc} generata dalla cella. A tal proposito la ricerca scientifica si è mossa per trovare o sintetizzare dei coloranti con doppia natura: una componente idrofoba per aderire saldamente alla superficie del TiO₂, e una porzione idrofila per permettere all'elettrolita di permeare nel semiconduttore.

Inizialmente Grätzel e collaboratori hanno focalizzato la loro attenzione su coloranti a con lunghe catene apolari, in grado di interagire con complessi a base rutenio [36]. In seguito a test di stabilità a lungo termine, confrontando le prestazioni del colorante N3 e [Ru(H₂dc bpy)(mhdbpy)(NCS)₂] (con H₂dc bpy = 4,4'-dicarbossi-2,2'-bipiridina e mhdbpy = 4-metil-4'-esadecil-2,2'-bipiridina), è stato osservato che aumentando la concentrazione di acqua all'interno dell'elettrolita dal 5% al 10%, le prestazioni della

cella a base N3 erano inferiori rispetto alla cella con il colorante idrofobico, che si dimostrava più stabile (Figura 3.7) [36].

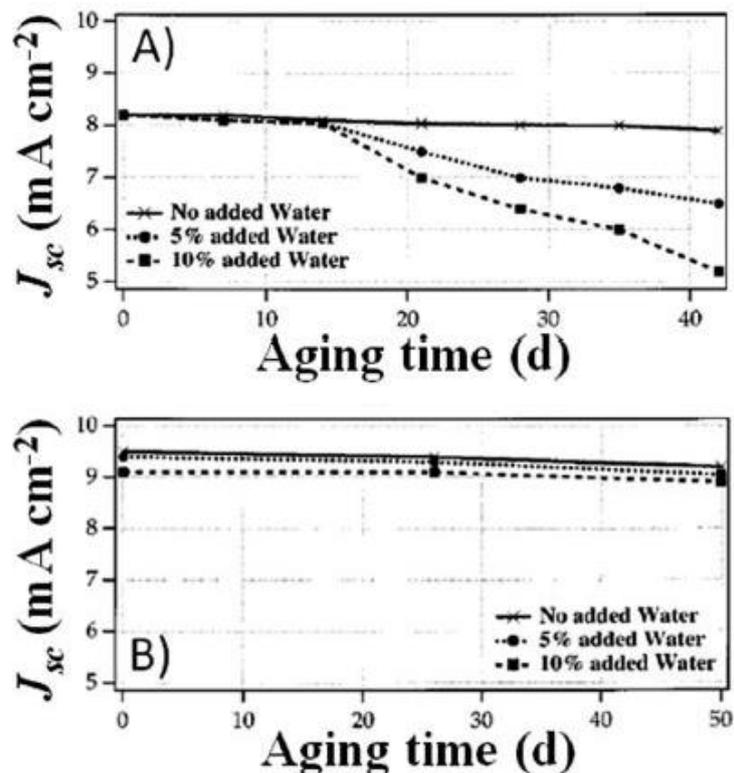


Figura 3.7: Test di stabilità con elettrolita a diverse percentuali di acqua. I coloranti utilizzati sono: (A) N3 e (B) $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{mhdbpy})(\text{NCS})_2]$ [36].

Nel lavoro di Miyasaka e colleghi vengono confrontate le prestazioni di celle utilizzando N719 ed N3 come coloranti. In entrambi i casi si ottengono efficienze molto basse (0.5% e 0.6%, rispettivamente), e le J_{sc} registrate sono inferiori nelle celle a base N719. Questa differenza può essere spiegata dal momento che l’N719 è più idrofilico rispetto all’N3, dunque la sua solubilità in acqua è maggiore, e di conseguenza non riesce ad adsorbirsi efficacemente sulla superficie del TiO_2 . Al contrario l’N3 possiede quattro gruppi $-\text{COOH}$ che assicurano una forte interazione con lo strato mesoporoso di titania, migliorando la sua stabilità in ambiente acquoso [52].

Altri coloranti testati sono stati D5L6, D21L6 e JK-310, analizzati da Ko e collaboratori nel loro lavoro di ricerca [36]. Tutti questi sensibilizzatori hanno sei sostituenti solubili in acqua, infatti aumentando la percentuale di H_2O all’interno dell’elettrolita (passando da 0 vol% a 50 vol%) si sono ottenute le performance riportate in Tabella 3.8.

Tabella 3.8: Parametri fotovoltaici ($P_{in}=1$ sun) delle DSSC aventi come coloranti D5L6, D21L6 e JK-310 in presenza di elettrolita con 0% e 50% di acqua [36].

Dye	H ₂ O (vol%)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
D5L6	0	10.50	0.66	0.75	5.20
	50	6.22	0.75	0.73	3.40
D21L6	0	12.57	0.71	0.74	6.56
	50	7.46	0.77	0.77	4.41
JK-310	0	12.28	0.70	0.72	6.18
	50	6.62	0.75	0.76	3.77

Una ricerca approfondita riguardante i coloranti compatibili in ambiente acquosi è stata condotta da Galliano *et al.*, che nel loro lavoro hanno deciso di testare nove differenti molecole per valutare la loro resistenza all'acqua e la stabilità nel tempo [53].

In generale è possibile suddividere i sensibilizzatori utilizzati in tre categorie (Tabella 3.9).

Tabella 3.9: Suddivisione dei diversi coloranti testati nel lavoro di Galliano e collaboratori.

Coloranti organici idrofobi	Squaraine debolmente idrofobe	Complessi organometallici con differente idrofilia
<ul style="list-style-type: none"> • D35 • D131 • D149 • D205 • MK2 	<ul style="list-style-type: none"> • VG10-C8 • VG11-C2 	<ul style="list-style-type: none"> • N719 (idrofilo) • Z907 (idrofobo)

Nel dettaglio N719 e Z907 sono costituiti da uno scheletro a base rutenio, polare (N719) o non polare (Z907), con dei gruppi carbossilici che costituiscono le unità di ancoraggio per legarsi alla superficie dell'ossido.

D131, D149 e D205 sono stati selezionati per le loro differenti proprietà strutturali e coloranti: infatti il D131 conferisce alla cella una colorazione gialla e possiede dei gruppi cianoacrilici come unità ancoranti; il D149 e il D205 attribuiscono entrambi una sfumatura color porpora alla cella, ma il primo possiede gruppi ancoranti carbossilici legati ad anelli tiazolidinici, mentre il secondo possiede una lunga catena alchilica legata agli anelli tiazolidinici. D35 e MK2 sono stati scelti come rappresentativi di coloranti rispettivamente trifenilamminici e a base carbazolo: D35 conferisce alla cella una

colorazione arancione, è costituito da uno scheletro di trifenilammina con catena C₄, ed è ancorato alla superficie della titania tramite unità cianoacriliche; MK-2, color porpora, è formato da quattro unità tiofeniche e gruppi acrilici lo ancorano all'ossido.

VG10-C8 e VG-C2 presentano una colorazione azzurro-verde, una struttura simmetrica e possiedono due gruppi carbossilici come unità di ancoraggio (Figura 3.8).

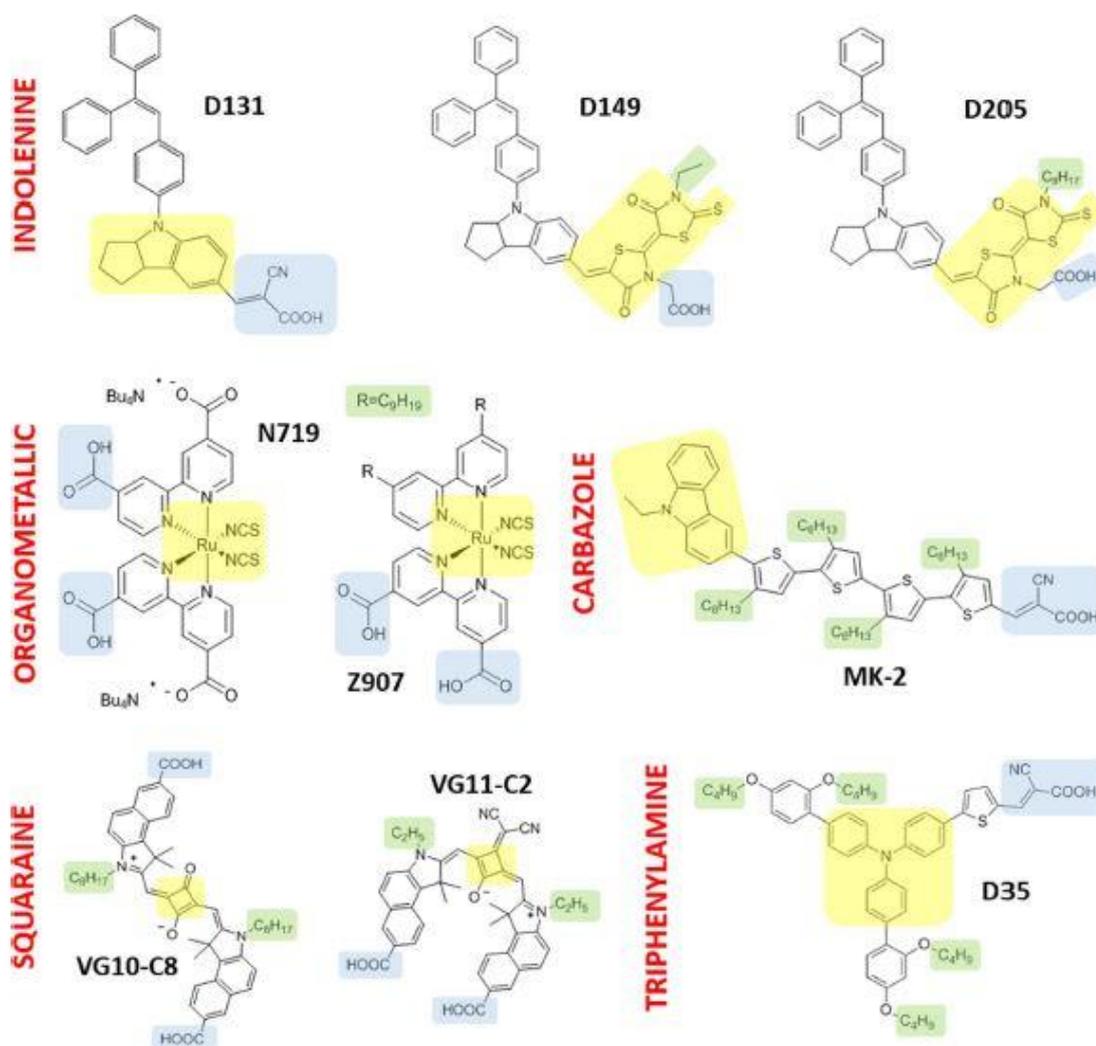


Figura 3.8: Strutture dei coloranti indagati da Galliano e collaboratori: le parti evidenziate in giallo indicano il gruppo funzionale principale, in azzurro le unità di ancoraggio e in verde le catene laterali [53].

Per valutare la stabilità delle celle con questi coloranti, gli esperimenti sono stati condotti in condizioni più drastiche rispetto alle classiche condizioni in cui è esposta la DSSC; i fotoanodi sono stati immersi in una grande quantità di acqua (10 ml, circa quattro ordini

di grandezza in più rispetto a quanto avviene normalmente) per una settimana in condizioni di buio. A seguito di opportune misure elettrochimiche, gli autori della ricerca hanno concluso che il colorante a base di squaraine VG11-C2 mostra un desorbimento molto marcato in ambiente acquoso, mentre la VG10-C8 riesce a mantenere circa il 70% del segnale di assorbimento dopo una settimana immersa in acqua, probabilmente perché possiede delle lunghe catene alchiliche a carattere più idrofobico rispetto alla struttura del VG11-C2. Opposto è invece il comportamento dei coloranti idrofobici privi di metalli, cioè D35, D131, D149, D205 e MK2, che non hanno presentato fenomeni di desorbimento nelle condizioni sperimentali descritte. A seguito della misura dell'angolo di contatto si è inoltre ipotizzato che l'acqua sia permeata all'interno dei mesopori, grazie al lungo periodo di immersione. Per quanto riguarda i sensibilizzatori a base rutenio, sono stati osservati due comportamenti opposti: l'N719 desorbe molto velocemente a causa della sua natura idrofilica, mentre lo Z907 risulta essere più stabile grazie alla presenza di lunghe catene non polari alchiliche [53].

Una proposta totalmente innovativa rispetto ai coloranti sintetici presentati finora sono i pigmenti estratti da fonti naturali, che hanno il vantaggio di essere a basso costo, ampiamente disponibili e distribuiti sul globo e basso impatto ambientale. I primi passi verso l'utilizzo di questi coloranti naturali sono stati mossi da Rabani e collaboratori nel 2001 [55]. Essi hanno utilizzato le antocianine presenti nel tegumento dei semi di melograno, ottenendo una DSSC acquosa in grado di generare una J_{sc} di 2.2 mA/cm² e una V_{oc} di 0.44 V. Tuttavia per quanto riguarda i pigmenti naturali la ricerca si trova ancora nelle prime fasi di sviluppo.

3.2.7 Catodi compatibili in ambiente acquoso

Il materiale utilizzato finora come catodo è il platino, in relazione alle sue eccezionali proprietà catalitiche, alla sua alta conducibilità elettrica e perché permette di ottenere delle DSSC con elevate prestazioni. Tuttavia anche il platino presenta alcuni inconvenienti: in primo luogo è un metallo raro, di conseguenza ha un elevato costo; inoltre il platino può essere sciolto da parte degli elettroliti a base iodio, con formazione di PtI₄ e conseguente diminuzione delle prestazioni della cella. Inoltre non è compatibile con i mediatori redox a base zolfo.

Nonostante la ricerca sui materiali catodici sia passata in secondo piano a causa dell'ottimizzazione degli altri componenti della cella, in letteratura è possibile trovare alcune alternative all'utilizzo del platino. Tra queste, vengono citati i composti di metalli di transizione (come ad esempio carburi e nitrucci), grazie alla loro eccellente capacità catalitica soprattutto in presenza di elettroliti a base cobalto e a base zolfo. Un'ulteriore alternativa è rappresentata dai polimeri organici che, oltre ad essere prestanti, presentano la caratteristica di essere trasparenti e flessibili [36].

Spiccia e collaboratori hanno osservato che in sistemi con elettrolita a base cobalto si è misurata un'alta resistenza al trasporto di carica tra l'elettrolita acquoso e il platino del contro elettrodo [54]. La soluzione proposta è stata quella di interporre un sottile strato mesoporoso di ITO tra il substrato di FTO dell'elettrodo e il film di platino. Come risultato la cella raggiungeva efficienze del 5.0% contro i 4.2% in assenza del film di ITO. Questo comportamento indica che lo strato di ITO, essendo mesoporoso, è in grado di contenere più platino all'interno delle porosità, e perciò la reazione di riduzione dell'elettrolita è favorita con conseguente aumento dell'efficienza [54].

Un materiale molto studiato come alternativa al platino è il PEDOT (poli(3,4-etilendiossitiolfene)). Le DSSC con tale polimero conduttivo mostrano valori di J_{sc} e V_{oc} più elevate rispetto alle celle utilizzando contro elettrodi in platino: questo è dovuto alla struttura a foglia del materiale (Figura 3.9), che conferisce un'ampia area superficiale al catodo, incrementando l'attività catalitica. Allo stesso tempo è stata osservata una minor tendenza del colorante a desorbire dalla superficie dell'ossido in presenza del PEDOT, probabilmente perché quest'ultimo è in grado di intrappolare nella sua matrice ioni in grado di adsorbirsi sulla superficie del TiO_2 e che possono promuovere il distacco del colorante. Il problema principale di questo polimero è la bassa stabilità in ambiente acquoso che costituisce la causa del suo distacco dalla superficie dell'elettrodo [36].

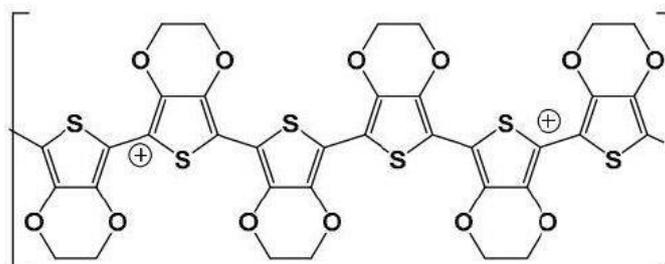


Figura 3.9: Struttura molecolare del PEDOT [42].

3.2.8 Sigillatura della cella in presenza di acqua

Poiché oltre alle prestazioni della cella è importante anche la stabilità a lungo termine, gli scienziati si sono interrogati su quale fossero i migliori materiali in grado di agire come sigillanti per la cella. Affinché un buon elettrolita venga considerato tale, è necessario che prevenga la perdita o l'evaporazione del solvente, e nel caso di DSSC tradizionali l'introduzione di acqua dall'esterno. I materiali esplorati sono stati fogli di polimeri termofusibili (ad esempio il Surlyn[®] o il Bynel[®]), colla polimerizzabile ai raggi UV e glass frit (GF), ovvero miscele vetrificabili. Il GF è il materiale attualmente candidato ad essere utilizzato come sigillante nelle DSSC, in quanto possiede le stesse caratteristiche del substrato; inoltre non è permeabile, è stabile sotto la radiazione UV e ad elevate temperature. Il problema di principale è costituito dalla presenza di piombo, che si trova molto spesso nella composizione di queste miscele, poiché è un materiale tossico per l'uomo e inquinante per l'ambiente [36].

Capitolo 4

4.1 Sezione sperimentale

Di seguito è riportata la procedura sperimentale utilizzata in questo lavoro di tesi per assemblare e caratterizzare celle DSSC su scala di laboratorio.

4.1.1 Preparazione di paste di TiO_2 additivate

I fotoanodi preparati in questa tesi differiscono tra di loro per la natura e la concentrazione di un additivo miscelato con la pasta di titania commerciale. Gli additivi utilizzati sono composti organici e verranno approfonditi nel Capitolo 5. Il loro scopo è quello di modificare la struttura mesoporosa del TiO_2 a seguito della loro evaporazione/termodegradazione durante il processo di sinterizzazione della titania. Il risultato finale del processo sono degli anodi che presentano degli *spot* composti unicamente da ossido di titanio e che possono differire tra di loro soltanto per porosità, spessore e morfologia.

Per la preparazione delle paste di TiO_2 additivate si pesano 2 g di titania commerciale opaca della *Dyesol* in un portacampioni. Il composto presenta un aspetto omogeneo e molto viscoso. Agitando per mezzo di una spatola l'amalgama, la sua viscosità diminuisce e in questo modo è possibile lavorarla più facilmente. Successivamente si pesano 0.4 g dell'additivo scelto, che viene poi unito alla pasta di titania e posto in agitazione magnetica fino ad avere una miscela omogenea. Si ripete la stessa procedura pesando 0.8 g dello stesso additivo. In questo modo si ottengono due campioni, uno al 20% e l'altro

al 40% in peso dell'additivo scelto. Il procedimento è analogo per gli altri additivi da testare.

4.1.2 Preparazione del fotoanodo

Per la realizzazione del fotoanodo si utilizzano delle lastre di vetro con uno strato conduttivo di FTO con resistenza media pari a circa 19Ω .

I vetri sono sottoposti a tre processi di lavaggio:

- Lavaggio con una soluzione di acqua e tensioattivo allo 0.5 vol%;
- Lavaggio in acetone puro;
- Lavaggio in etanolo puro.

Ognuno di questi passaggi è condotto immergendo il becher contenente i vetri in un bagno ad ultrasuoni, per un tempo pari a 10 min.

In seguito si asciugano con della carta e si impiega aria compressa per eliminare eventuali residui lasciate dalla carta. È fondamentale che vengano eliminate le possibili tracce di solvente, in quanto queste potrebbero evaporare negli step di lavorazione successiva, causando il distacco tra il substrato e l'ossido semiconduttivo.

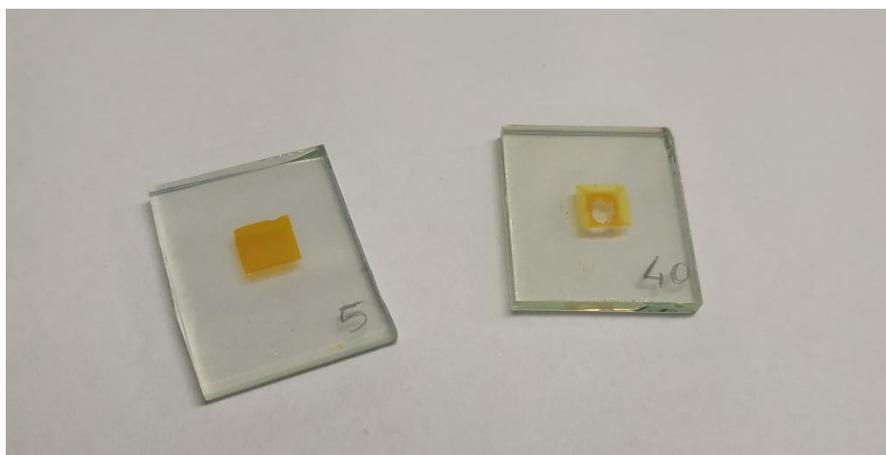


Figura 4.1: Anodi su cui è stato fatto adsorbire il colorante, in cui è possibile notare un parziale distacco dello spot di ossido di titanio attribuibile all'evaporazione del solvente.

Il taglio della lastra in piastre di piccole dimensioni può essere effettuato prima o dopo il processo di stesura della pasta di titania, a seconda del metodo utilizzato per depositare l'ossido.

A questo punto i vetri possono essere utilizzati come supporto per la stesura dello strato di ossido semiconduttivo. La pasta di titania additivata deve essere stesa sul lato conduttivo del vetro, che può essere individuato grazie all'aiuto di un multimetro.

Per la deposizione si possono utilizzare due tecniche:

- *screen printing*
- *doctor blade*

La prima è una tecnica di stampa di tipo permeografico: si utilizza una maglia di dimensioni note per depositare un liquido più o meno viscoso su un substrato. A tale scopo si impiega un telaio con *spot* quadrati, porosi, di dimensione $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ e in grado di far permeare la pasta. Tale geometria permette di avere degli anodi come quelli rappresentati in Figura 4.2. Tuttavia è possibile utilizzare telai aventi geometrie differenti (ad esempio è possibile creare fotoanodi di forma circolare).

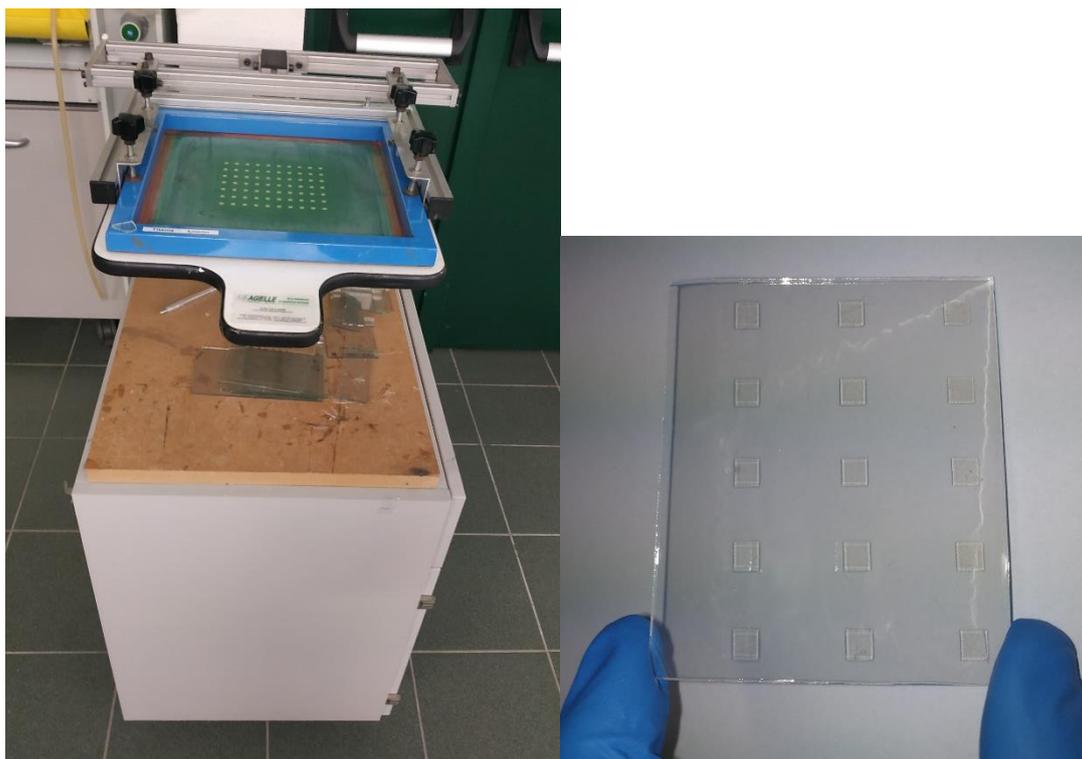


Figura 4.2: A sinistra la postazione per la stesura della pasta con la tecnica *screen printing*, a destra gli anodi ottenuti attraverso questo processo.

L'operazione di stesura avviene utilizzando una racla, una barra con un bordo in gomma, indispensabile per la buona riuscita del processo. La titania viene depositata a una delle due estremità del telaio, e distesa con un movimento deciso e uniforme della racla. Per

assicurare una buona riuscita è necessaria una prima passata in un verso, seguita da una seconda nella direzione opposta.

Gli anodi così ottenuti vengono fatti parzialmente asciugare a temperatura ambiente per circa 15 min, in modo che la titania si distenda in maniera uniforme senza bolle d'aria, poi posti in muffola a 450 °C per 30 min, tempo sufficiente per assicurare l'evaporazione dei solventi contenuti all'interno della pasta. Dopo lo *step* di sinterizzazione si procede con il taglio della lastra di vetro per ottenere degli anodi singoli di dimensione 1.5×2 cm. La seconda tecnica utilizzata è il *doctor blade*, che è stata quella impiegata maggiormente durante le prove sperimentali di questa tesi. A differenza del metodo precedente, in questo caso la lastra di vetro viene prima suddivisa in singoli anodi, e successivamente si effettua la deposizione della pasta di titania additivata. Per fare ciò si utilizza una maschera adesiva di spessore 55 µm, con uno spot di dimensione 0.5×0.5 cm² (Figura 4.3). La stesura della pasta avviene utilizzando una bacchetta di vetro, in un movimento analogo a quanto avveniva con la racla nello *screen printing*. In questo modo si ottengono meno campioni nell'unità di tempo, e inoltre anche la riproducibilità degli stessi è inferiore a quella del metodo precedente. Tuttavia quando si lavora con piccole quantità di pasta o se il liquido è troppo viscoso è necessario impiegare questa seconda tecnica.

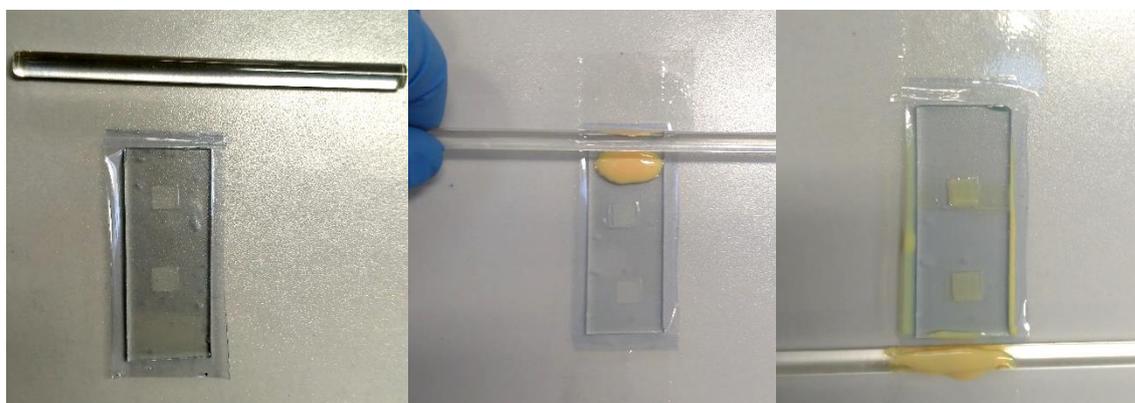


Figura 4.3: Processo di deposizione della pasta di titania attraverso la tecnica del *doctor blade*. Per facilità di lavoro si preferisce operare su coppie di anodi che verranno suddivisi in seguito al processo di sinterizzazione.

Seguono due trattamenti termici: il primo condotto su piastra riscaldante a 100 °C per 20 min circa, al fine di eliminare i solventi più volatili, e fissare la pasta di titania in modo omogeneo, il secondo avviene in muffola a 300 °C per 30 min e successivamente 450 °C

per 30 min per completare il processo di sinterizzazione e assicurare la completa evaporazione dell'additivo organico.

4.1.2.1 *Trattamento al fotoanodo*

Per migliorare le prestazioni delle DSSC è necessario effettuare uno specifico trattamento sul fotoanodo. In questo caso si è scelto di usare il trattamento al TiCl_4 . Gli anodi vengono immersi in una soluzione acquosa di TiCl_4 40 mM, a 70 °C per 30 minuti. Il titanio presente in soluzione si deposita sull'anodo sotto forma di ossido, nella fase cristallina rutilo. Terminata la deposizione gli anodi vengono lavati prima con acqua deionizzata, poi con etanolo, per eliminare la soluzione in eccesso ed evitare la formazione di uno strato di ossido eccessivo sullo spot di titania; vengono poi asciugati con aria compressa (Figura 4.4).

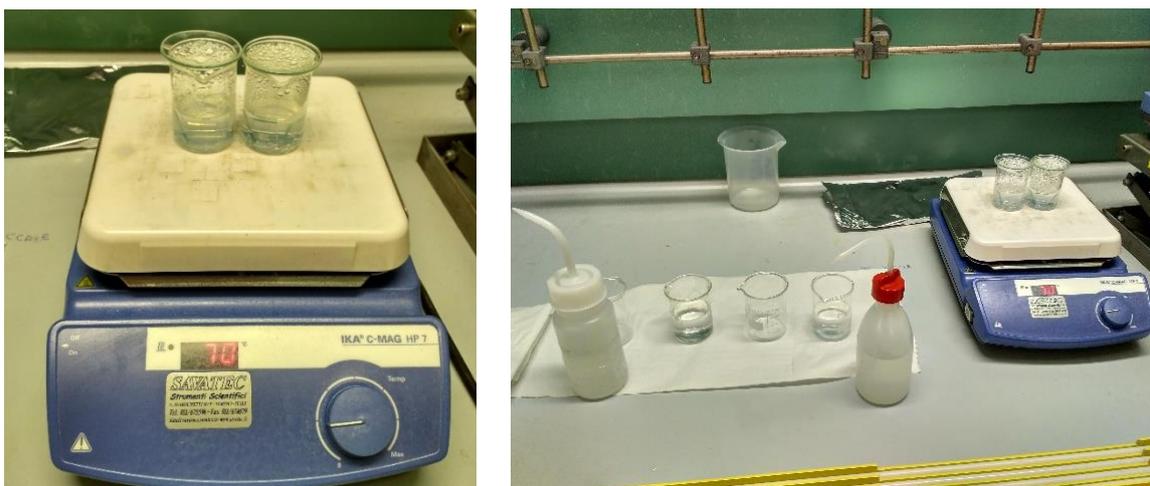


Figura 4.4: A sinistra, il trattamento al TiCl_4 eseguito sui fotoanodi, a destra il processo di lavaggio in seguito al trattamento.

Infine vengono trattati termicamente in muffola a 500 °C per 30 min. In questo modo la titania risulta essere attivata, ovvero la superficie attiva del fotoanodo aumenta, migliora l'assorbimento delle molecole di colorante, diminuiscono i fenomeni di ricombinazione di carica e di conseguenza aumenta l'efficienza della cattura della luce [56].



Figura 4.5: Riscaldamento in muffola per far avvenire il processo di sinterizzazione.

In Tabella 4.1 è possibile confrontare i parametri fotovoltaici di una cella non sottoposta al trattamento con TiCl_4 con quelli di una DSSC trattata invece con questa soluzione. È evidente il miglioramento delle *performance* fotovoltaiche a seguito del trattamento appena descritto.

Tabella 4.1: Parametri fotovoltaici di due celle con elettrolita gel rispettivamente con e senza trattamento al TiCl_4 .

Cella TiO_2 SENZA trattamento				Cella TiO_2 CON trattamento			
V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
0.47	1.43	0.47	0.31	0.61	5.26	0.62	2.01

4.1.3 Preparazione del catodo

Come per gli anodi, la produzione dei catodi parte da una lastra di vetro con uno strato superficiale di FTO su cui si deposita il catalizzatore al platino.

Il processo di lavaggio è analogo a quello visto per i fotoanodi, con la differenza che la lastra di vetro viene tagliata in celle di dimensioni di circa 1.5×2 cm prima di effettuare il lavaggio.

Il precursore del platino depositato sul FTO è una soluzione di acido cloroplatinico (H_2PtCl_6) 5 mM in isopropanolo. Si procede come segue:

1. Con una pipetta automatica si prelevano 20 μl di soluzione che viene depositata sull'elettrodo. È consigliabile depositare la goccia di precursore su un terzo del vetrino, e non centralmente. Questo perché l'assemblaggio degli elettrodi avviene in maniera sfalsata.
2. I vetri vengono lasciati asciugare per 10-15 min per far evaporare il solvente.
3. Si completa il processo di decomposizione di H_2PtCl_6 su una piastra riscaldante a 450 °C per 30 min. I catodi così ottenuti presentano una colorazione grigiastra, conseguenza del fatto che il platino si è ridotto e ha aderito saldamente alla superficie conduttiva del vetro.
4. Dopo aver lasciato raffreddare i controelettrodi, si procede con una seconda deposizione del platino. Il tempo di raffreddamento è fondamentale per evitare stress termici e quindi rotture del vetro.
5. Si ripete il processo di decomposizione e fissaggio del platino sul vetro (Figura 4.6).



Figura 4.6: A sinistra decomposizione dell' H_2PtCl_6 su piastra riscaldante; a destra il catodo che si ottiene al termine del processo.

4.1.4 Preparazione del colorante

Il colorante impiegato durante questo lavoro di tesi è stato il D131 (acido 2-ciano-3-[4-[4-(2,2-difeniletetil)fenil]-1,2,3,3a,4,8b-esaidrociclopent[b]indol-7-ile]-2-propenoico).

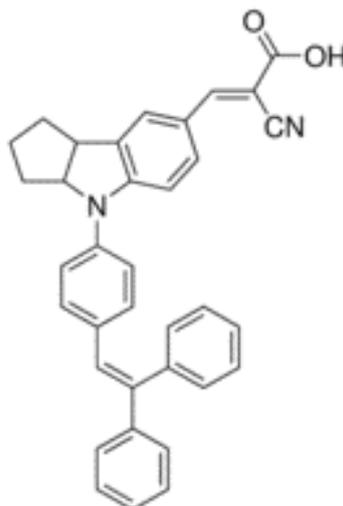


Figura 4.7: Struttura molecolare del D131 [42].

Come discusso nel capitolo precedente, la scelta è ricaduta su questo colorante organico idrofobo in quanto permette alla cella di raggiungere delle buone prestazioni, ha un ampio spettro di assorbimento, è ecocompatibile e a basso costo [53].

La soluzione di colorante utilizzata è così composta:

- Colorante: D131 0.5 mM;
- Solvente: t-butanolo e acetonitrile in rapporto 1:1;
- Tensioattivo: CDCA in rapporto 1:25 rispetto al colorante.

Per preparare 25 mL di soluzione si miscelano t-butanolo e acetonitrile, in rapporto 1:1 in volume. Il t-butanolo viene prima scaldato, in quanto è solido a temperatura ambiente. Si pesano 6.4 mg di D131 e si trasferiscono nel matraccio insieme ad una piccola quantità della miscela dei solventi, in modo da solubilizzare il colorante. A parte si pesano 122.7 mg di CDCA e si trasferiscono nello stesso matraccio. Si aggiunge un'altra aliquota della miscela di solventi e si sciolgono i soluti immergendo il matraccio in un bagno a ultrasuoni per alcuni secondi. Si finisce l'operazione andando a volume.

4.1.5 Sensitizzazione

Questa operazione permette di far adsorbire le molecole di colorante sulla superficie mesoporosa del TiO₂. Il processo è condotto immergendo i fotoanodi fabbricati in precedenza nella soluzione di colorante. L'immersione (*dipping*) all'interno di questo tipo di colorante dura all'incirca 4 h, durante le quali gli anodi devono trovarsi in ambiente

buio affinché le molecole di colorante non si degradino. Trascorso questo tempo, gli anodi vengono lavati con acetone, per eliminare il colorante in eccesso e sono pronti per poter essere assemblati con i catodi. Il processo di sensitizzazione avviene in condizioni statiche, ovvero non è prevista l'agitazione del liquido in quanto il sistema risulta essere sensibile e si potrebbero avere dei distacchi di ossido dalla superficie del substrato. È importante che gli elettrodi non siano particolarmente caldi in fase di immersione, in quanto l'elevata temperatura potrebbe provocare l'evaporazione del solvente contenuto nella soluzione di colorante.



Figura 4.8: Anodi sottoposti a sensitizzazione.

4.1.6 Preparazione dell'elettrolita

Per la preparazione dell'elettrolita, sia liquido che gel, a base acqua si parte da una soluzione satura di CDCA. La solubilità dell'acido chendesossicolico in acqua a 20 °C è di 89.9 mg/L. Per preparare 25 mL di soluzione satura si pesano circa 10 mg di CDCA e si trasferiscono in un matraccio da 25 mL. Si va a volume con acqua deionizzata milliQ (18 M Ω cm⁻¹ a 25 °C) e si mantiene il sistema in agitazione magnetica alla temperatura di 40 °C per una notte. Il giorno successivo la soluzione di CDCA viene fatta raffreddare a temperatura ambiente. Si filtra il soluto non disciolto con carta da filtro opportunamente piegata; la soluzione rimasta è impiegata per la produzione dell'elettrolita acquoso.

Per preparare l'elettrolita liquido con coppia redox I^-/I_3^- si utilizzano NaI in concentrazione 3 M e I_2 in concentrazione 20 mM. 11.240 g di NaI e 0.127 g di I_2 vengono pesati e trasferiti in un matraccio da 25 mL. Si va a volume con la soluzione satura di CDCA. Per facilitare la dissoluzione del solido è possibile sonicare la soluzione per alcuni secondi. Per preparare l'elettrolita acquoso gel, si aggiunge alla soluzione il 3% in peso di agente gelificante gomma xantano, e si lascia sotto agitazione per una notte.



Figura 4.9: A sinistra l'elettrolita acquoso gel, a destra il corrispettivo in forma liquida.

4.1.7 Chiusura delle celle

L'assemblaggio delle celle avviene in maniera differente a seconda che si tratti di una DSSC con elettrolita gel o con elettrolita liquido.

Per prima cosa è necessario preparare il sigillante: in questo lavoro si è utilizzato il Surlyn[®], un film polimerico termoplastico di spessore pari a 50 μm , che viene ritagliato in cornici quadrate di dimensioni compatibili con lo *spot* di titania presente sugli elettrodi. Il sigillante viene adagiato sulla parte conduttiva del catodo e questi sono poi posti sulla pressa riscaldata, in modo da favorire il rammollimento e l'adesione del polimero. La pressa ha un valore di temperatura impostato a 110 °C, temperatura alla quale il Surlyn[®] inizia a rammollire.

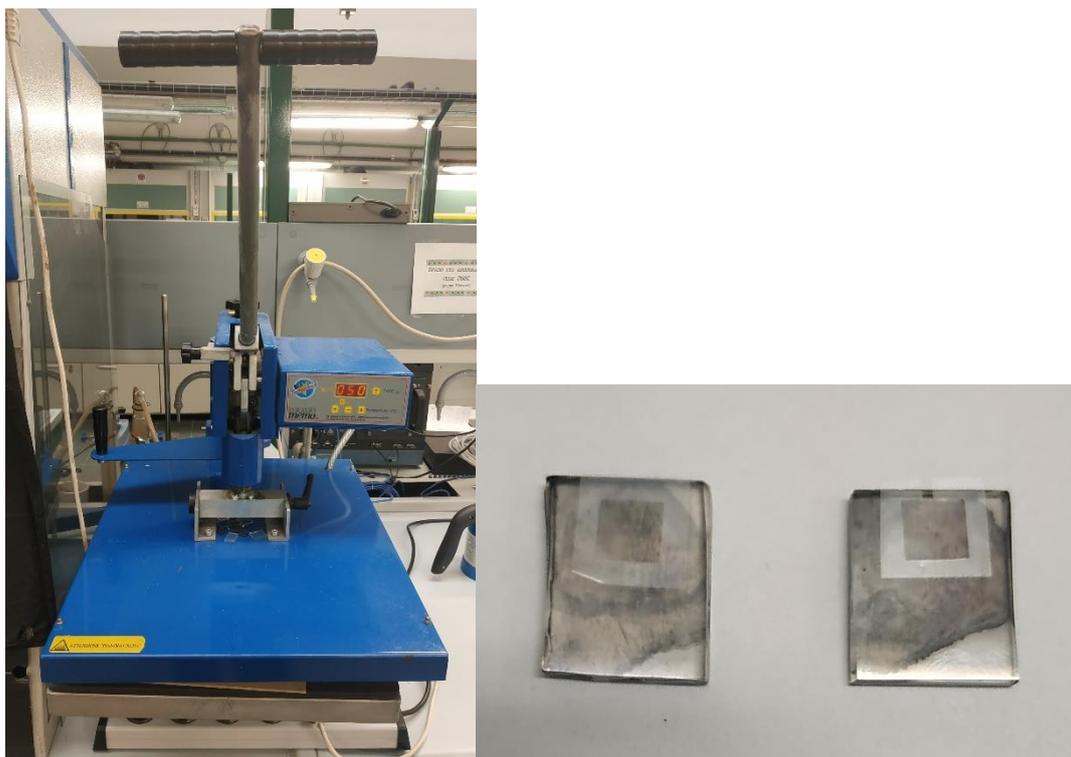


Figura 4.10: A sinistra la pressa riscaldante utilizzata per la chiusura delle celle; a destra due catodi con sopra il Surlyn: il primo è utilizzato per le DSSC con elettrolita gel, il secondo per quelle con elettrolita liquido.

DSSC gel: si pesa una quantità di elettrolita gel di circa 1.8 ± 0.2 mg, che tramite una spatola è distribuita sullo *spot* di TiO_2 del fotoanodo. A questo punto la cella è chiusa facendo attenzione che il sigillante incornici esattamente lo spot di titanio. L'applicazione combinata di calore e pressione per un tempo pari a circa 15-20 s fa sì che il polimero rammollisca e la cella venga saldamente chiusa. In caso di mancata chiusura è possibile ripetere il procedimento di pressatura.

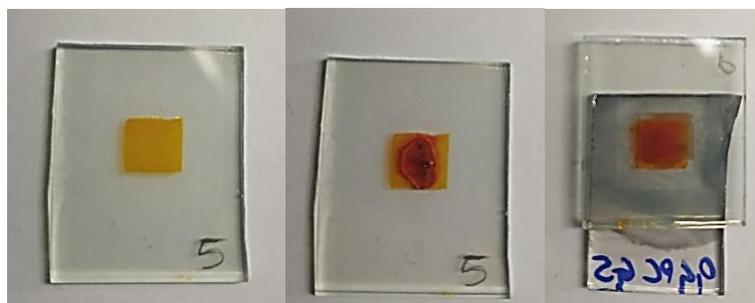


Figura 4.11: Processo di preparazione e assemblaggio di una cella con elettrolita gel.

DSSC liquide: in questo caso è necessario praticare un piccolo taglio con larghezza pari a 0.5-1 mm nella cornice polimerica (Figura 4.10). Questa fessura permetterà l'introduzione dell'elettrolita liquido, che a differenza del caso precedente viene inserito dopo aver chiuso la cella. L'assemblaggio dell'anodo e del catodo avviene nella stessa modalità descritta per le DSSC gel. L'introduzione dell'elettrolita liquido è possibile grazie all'utilizzo di una pompa da vuoto. Con una pipetta si distribuisce l'elettrolita liquido in prossimità del canalino ritagliato, successivamente mediante la produzione del vuoto l'aria fuoriesce dalla cella, permettendo l'ingresso del liquido che bagna l'ossido. La cella viene poi ripulita dall'elettrolita in eccesso con carta e aria compressa e sigillata per impedire la fuoriuscita del liquido dal canalino. Per la sigillatura finale si utilizza una resina epossidica bicomponente.



Figura 4.12: A sinistra la pompa da vuoto utilizzata per introdurre l'elettrolita liquido all'interno delle celle; a destra una DSSC con elettrolita liquido.

4.2 Caratterizzazioni elettrochimiche

Caratterizzare una DSSC è necessario per misurarne le prestazioni e capire come i vari componenti interagiscono tra di loro. La caratterizzazione di una DSSC viene effettuata attraverso due tipologie di misurazioni:

1. *Curve J-V (o I-V)*, che permettono di valutare la tensione a circuito aperto, la densità di corrente di corto circuito, il fill factor e l'efficienza della cella;
2. *Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)*, che permette di analizzare i fenomeni di trasferimento di carica e diffusione all'interno della cella [10].

4.2.1 Parametri fotovoltaici

Le curve J-V possono essere registrate subito dopo aver chiuso la cella per valutarne le prestazioni, e per valutare la stabilità della cella nel tempo, monitorando come i parametri fotovoltaici variano rispetto a quello misurati inizialmente. I parametri che vengono valutati sono:

- V_{oc} (*tensione a circuito aperto*), ovvero la differenza di potenziale che si misurerebbe qualora i terminali del dispositivo non fossero connessi. A questo valore di tensione, che è il più alto possibile, non è erogata alcuna corrente. La V_{oc} è definita come differenza energetica tra il livello di Fermi dell'ossido semiconduttore e il potenziale della coppia redox.
- J_{sc} (*densità di corrente di cortocircuito*), cioè la densità di corrente che si misurerebbe se la resistenza del circuito fosse prossima a zero. In questa situazione si ottiene la corrente più alta erogabile e il valore di tensione misurato è pari a zero. Lo strumento misura la corrente e, conoscendo l'area del fotoanodo (0.25 cm^2 nel nostro caso), calcola il valore di densità di corrente.
- FF (*fill factor*), quantità definita come rapporto tra la potenza massima generata dal sistema (P_{max}) e potenza teorica ($P_{teorica}$), definita come il prodotto tra la tensione a circuito aperto e la corrente di cortocircuito:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teorica}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (4.3)$$

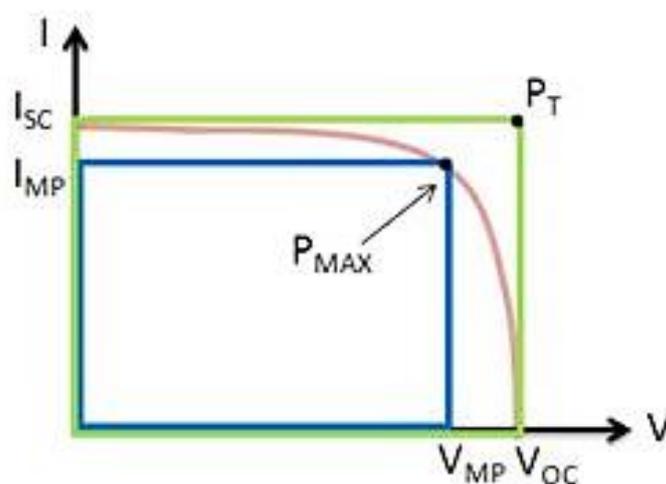


Figura 4.13: Rappresentazione grafica del *fill factor* sul diagramma I-V.

dove:

P_T è la potenza teorica;

I_{MP} è la corrente erogata in condizioni di potenza massima;

V_{MP} è la tensione misurata in condizioni di potenza massima.

Il Maximum Power Point è il punto che massimizza il prodotto $I \cdot V$. Nella pratica questa quantità numerica misura la qualità di una cella: più il suo valore è elevato, migliore sarà la cella. Generalmente il valore di FF è espresso come percentuale.

- η (*efficienza*), definita come rapporto tra potenza massima erogabile e potenza in ingresso (P_{in}):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \quad (4.4)$$

il valore di efficienza misura la quantità di luce convertita in elettricità da parte della cella [10].

Il multimetro è lo strumento che, variando il carico resistivo, permette di misurare le curve J-V. Anodo e catodo della cella vengono collegati allo strumento tramite cavi a coccodrillo; la cella viene illuminata dal lato dell'anodo per iniziare la misura. I parametri fotovoltaici possono essere letti direttamente sul grafico J-V (o I-V) che si ottiene mediante l'utilizzo del software LabView, inserendo in input al programma il valore dell'area della cella è possibile ottenere le curve in Figura 4.14.

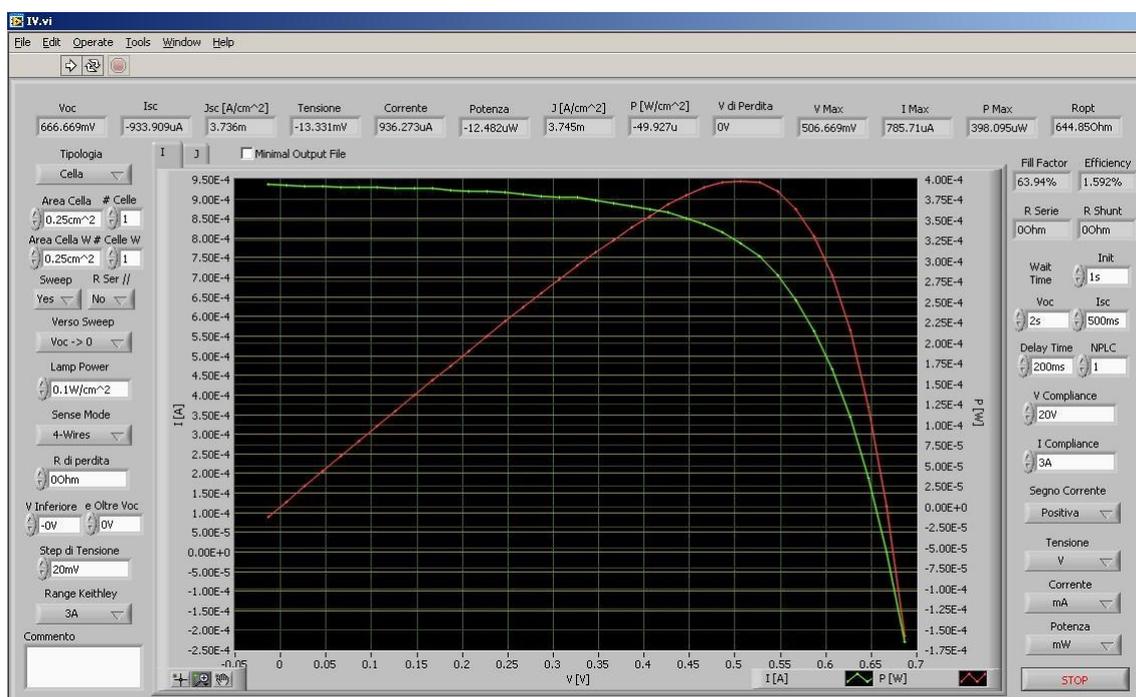


Figura 4.14: Interfaccia grafica del software LabView in cui è possibile vedere la curva J-V (in verde) e la curva relativa alla potenza (in rosso).

Affinché i valori dei parametri fotovoltaici di diverse DSSC testate siano confrontabili è necessario irradiare il fotoanodo con una luce incidente che sia sempre la stessa per qualsiasi cella. A tal proposito viene impiegato un simulatore di luce solare, che è possibile impostare con una definita quantità di potenza da fornire. Il valore standard di potenza in ingresso usata è di 1000 W/m^2 , quantità nota come 1 sole, con spettro AM (*air mass*) 1.5G.

Tale coefficiente definisce il rapporto tra il percorso effettivo della radiazione in atmosfera e il cammino più breve possibile, cioè quello verticale. Per un'atmosfera omogenea ideale, questa quantità è definita come:

$$AM = \frac{1}{\cos\varphi} \tag{4.5}$$

dove:

φ = angolo di Zenit, definisce l'angolo di elevazione del Sole.

Per le misure di efficienza si utilizza un valore di $\varphi = 42^\circ$, che corrisponde al valore AM 1.5G (globale) [10].

La potenza del simulatore solare viene misurata e regolata usando una cella standard al silicio come riferimento.

Nel seguente lavoro alcune celle verranno testate anche a valori di potenza minori di 1 sole per valutare il comportamento della DSSC in ambienti in cui è presente luce diffusa e per simulare il caso di luce solare schermata dalla presenza di nuvole.

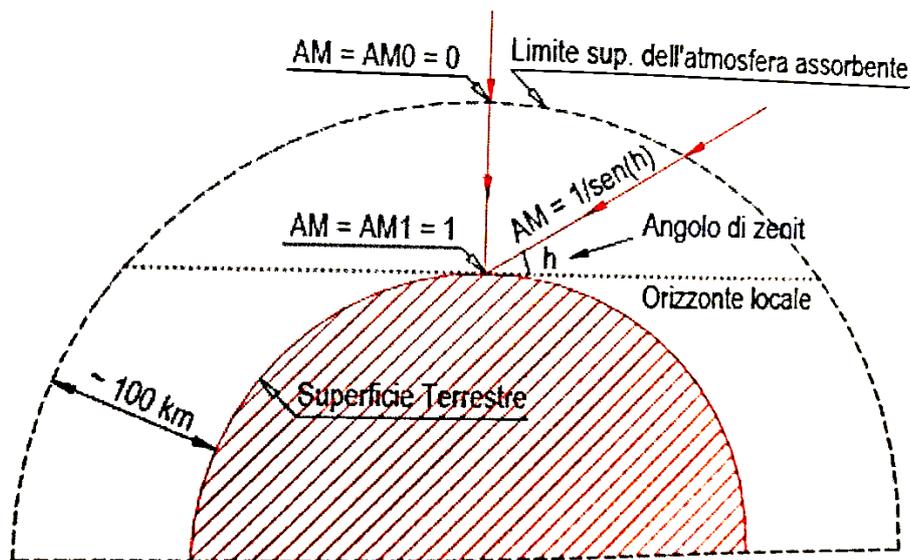


Figura 4.15: Rappresentazione grafica del concetto di *Air Mass*.

4.2.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza serve ad analizzare i tre processi caratteristici di una DSSC:

1. il trasferimento di carica all'elettrodo di platino;
2. il trasporto degli elettroni nello strato di titania e il fenomeno di ricombinazione tra elettrone e lacuna;
3. la diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita.

4.2.2.1 Elementi elettrici

L'EIS si basa sul principio di applicare una tensione AC (o una corrente) al sistema e analizzare come questo si comporta misurando la corrente AC (o tensione) in risposta in funzione della frequenza. A questo segnale è sovrapposto uno di tensione DC, costante. L'ampiezza del segnale sinusoidale deve essere la più bassa possibile in modo da poter approssimare lo studio del sistema ad uno pseudo-lineare. Anche se è noto che i sistemi elettrochimici non sono lineari, considerando piccole regioni del sistema è possibile fare questa approssimazione senza generare un errore rilevante.

Si può esprimere il segnale sinusoidale di tensione come:

$$V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (4.6)$$

dove:

V_0 è l'ampiezza del segnale di tensione;

ω è la frequenza angolare.

L'applicazione di questa tensione genera una corrente $I(\omega, t)$ in risposta. L'impedenza $Z(\omega, t)$ associata al sistema in questione può essere calcolata attraverso la legge di Ohm:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (4.7)$$

Per una ω fissata, la corrente generata può essere in fase o fuori fase rispetto allo stimolo di tensione. Noto ciò è possibile esprimere in maniera più generale la corrente come:

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta) \quad (4.8)$$

dove:

I_0 è l'ampiezza del segnale di corrente;

θ è l'angolo di fase tra corrente e tensione.

Utilizzando la notazione dei numeri complessi è possibile esprimere tensione e corrente nel seguente modo:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (4.9)$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)} \quad (4.10)$$

dove j è l'unità immaginaria. Di conseguenza l'equazione (4.7) può essere espressa come:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)| e^{j\theta} \quad (4.11)$$

dove $|Z|$ e θ sono rispettivamente il modulo e la fase dell'impedenza. L'equazione sovrastante può essere ulteriormente scomposta sfruttando la relazione di Eulero:

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)| [\cos(\theta) + j\sin(\theta)] = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (4.12)$$

dove $Z' = |Z(\omega)|\cos(\theta)$ e $Z'' = |Z(\omega)|\sin(\theta)$ sono rispettivamente la parte reale e immaginaria dell'impedenza. Dall'equazione (4.12) è possibile calcolare il modulo e la fase dell'impedenza:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad (4.13)$$

$$\theta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \quad (4.14)$$

I dati ottenuti mediante l'analisi spettroscopica di impedenza vengono rappresentati in forma grafica sotto forma di diagramma di Nyquist e diagramma di Bode.

Per analizzare i fenomeni caratteristici che avvengono all'interno di una cella bisogna modellizzare i dati ottenuti mediante un circuito elettrico equivalente. Gli elementi più ricorrenti all'interno del circuito elettrico sono:

- Resistore, R;
- Capacitore, C;
- Induttore, L;
- Elemento a fase costante (CPE), Q;
- Warburg, W;
- Warburg short, W_s.

L'elemento circuitale più semplice è il resistore. Per tale elemento la relazione tra tensione e corrente è data dalla legge di Ohm, ovvero $V(t) = R I(t)$.

In caso di tensione e corrente sinusoidali in fase tra di loro ($\theta = 0$) l'impedenza del resistore può essere espressa mediante l'equazione (4.11), che diventa:

$$Z_R(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = R \quad (4.15)$$

Nel caso di un condensatore con valore C la corrente viene espressa in funzione della tensione come:

$$I(t) = C \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (4.16)$$

Applicando una tensione sinusoidale $V(\omega, t)$, la corrispondente corrente è:

$$I(\omega, t) = C \left(\frac{dV(\omega, t)}{dt} \right) = C \omega V_0 \cos(\omega t) = C \omega V_0 \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (4.17)$$

cioè la corrente è fuori fase rispetto alla tensione di un angolo $\theta = -\frac{\pi}{2}$. Attraverso la notazione complessa è possibile esprimere l'impedenza relativa al condensatore C:

$$Z_C(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \frac{1}{\omega C} e^{-j\pi/2} = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.18)$$

Il condensatore si comporta come un elemento puramente immaginario con un angolo di fase pari a $-\pi/2$.

Anche per l'induttore L possono essere ripetuti i seguenti passaggi matematici sapendo che la relazione che lega la tensione alla corrente in questo caso è:

$$V(t) = L \left(\frac{dI(t)}{dt} \right) \quad (4.19)$$

L'impedenza legata all'induttore è data da:

$$Z_L(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \omega L e^{j\pi/2} = j\omega L \quad (4.20)$$

Oltre a questi tre componenti basilari, molto spesso vengono utilizzati altri elementi per poter descrivere più precisamente alcuni sistemi o processi elettrochimici, cioè CPE, Warburg e Warburg short.

Il CPE assume lo stesso significato del condensatore, tuttavia a differenza di quest'ultimo tiene in considerazione della non idealità del sistema che si sta analizzando, come ad esempio la presenza di interfacce porose. Viene utilizzato quando si è in presenza di un doppio strato e corrente alternata. L'impedenza del CPE è data da:

$$Z_Q(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (4.21)$$

dove Q è chiamato prefattore del CPE e β è l'indice del CPE, che assume valori compresi tra 0 ed 1 (se $\beta = 1$ il CPE si comporta come un condensatore ideale).

Il Warburg rappresenta l'impedenza di uno strato diffusivo di Nernst semi-infinito da o verso un elettrodo. L'espressione della sua impedenza è rappresentata da:

$$Z_W(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad (4.22)$$

dove W è il parametro di Warburg. Il Warburg è un caso particolare del CPE, in cui $Q = 1/W$ e $\beta = 1/2$.

L'elemento Warburg short ha lo stesso significato del Warburg, ma viene utilizzato per lunghezze di diffusione finite. La sua impedenza è data da:

$$Z_{W_s}(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right) \quad (4.23)$$

dove R_d è chiamato resistenza di diffusione e ω_d è la frequenza caratteristica di diffusione. In Tabella 4.1 sono riassunti i vari elementi circuitali con le rispettive impedenze [11].

Tabella 4.1: Elementi elettrici e relative impedenze [11].

Element	Symbol	Impedance
Resistor	R	R
Capacitor	C	$\frac{1}{j\omega C}$
Inductor	L	$j\omega L$
Constant phase element	Q	$\frac{1}{Q(j\omega)^\beta}$
Warburg	W	$\frac{W}{\sqrt{j\omega}}$
Warburg short	W_s	$R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right)$

4.2.2.2 Circuito elettrico equivalente di una DSSC

Per la descrizione di una DSSC esistono diversi modelli, fra cui il più impiegato è quello proposto dai gruppi di Bisquert e Grätzel, ovvero il *modello della linea di trasmissione* (TLM) [11]. Tale rappresentazione permette di interpretare il comportamento di uno strato mesoporoso di TiO_2 nanostrutturata in cui è penetrato dell'elettrolita. Il circuito elettrico utilizzato è quello presente in Figura 4.16:

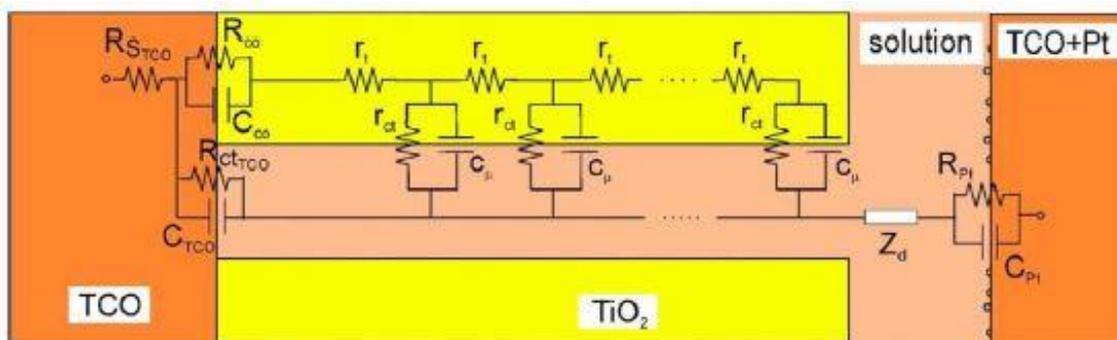


Figura 4.16: Circuito equivalente di una DSSC secondo il modello della linea di trasmissione [11].

dove:

- $R_{S_{TCO}}$ (Ω) è la resistenza del vetro conduttivo e dei collegamenti elettronici;
- R_{CO} (Ω) è la resistenza di contatto del substrato all'interfaccia tra TCO e film di TiO_2 ;
- C_{CO} (F) è la capacità di contatto del substrato all'interfaccia tra TCO e film di TiO_2 ;
- $R_{ct_{TCO}}$ (Ω) è la resistenza al trasferimento di carica del substrato tenendo conto della ricombinazione elettronica tra lo strato scoperto di TCO e l'elettrolita;
- C_{TCO} (F) è la capacità del doppio strato di substrato all'interfaccia TCO/elettrolita;
- r_t (Ω/m) è la resistenza al trasporto di elettroni nello strato semiconduttivo. La resistenza totale al trasporto nel film è data da $R_t = r_t \cdot d$;
- r_{ct} ($\Omega \cdot m$) è la resistenza alla ricombinazione all'interfaccia TiO_2 /elettrolita. La resistenza totale alla ricombinazione è data da $R_{ct} = r_{ct}/d$;
- c_μ (F/m) è la capacità chimica del fotoanodo. La capacità chimica totale è espressa come $C_\mu = c_\mu \cdot d$;
- Z_d (Ω) è l'impedenza di diffusione dell'elettrolita, che tiene conto del trasferimento di massa delle specie redox nell'elettrolita;
- R_{Pt} (Ω) è la resistenza al trasporto di carica del contro elettrodo all'interfaccia Pt/elettrolita;
- C_{Pt} (F) è la capacità del doppio strato al contro elettrodo all'interfaccia Pt/elettrolita.

Per semplificare questo modello si possono effettuare due assunzioni:

- Ricombinazione all'interfaccia TCO/elettrolita trascurabile rispetto a quella presente all'interfaccia TiO_2 /elettrolita (si trascura $R_{ct_{TCO}}$);
- Resistenza del contatto TCO/ TiO_2 trascurabile (si trascura R_{CO}).

Queste due assunzioni sono in genere verificate, e il circuito elettrico in Figura 4.16 può essere semplificato con quello rappresentato in Figura 4.17:

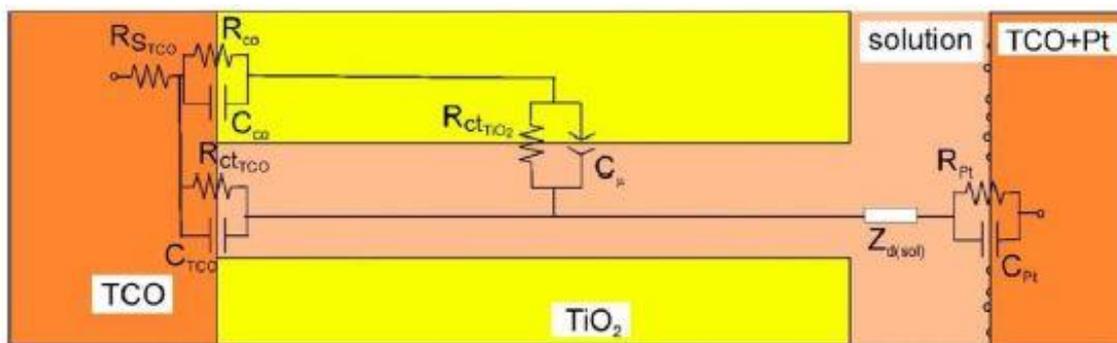


Figura 4.17: Circuito equivalente semplificato di una DSSC secondo il modello della linea di trasmissione [11].

Se queste due condizioni sono verificate, allora l'impedenza totale della cella può essere scritta come:

$$Z = R_{S_{TCO}} + Z_{ph} + Z_d + Z_{CE} \quad (4.17)$$

dove:

- Z_{ph} è l'impedenza del fotoanodo e fornisce informazioni riguardo le proprietà di trasporto elettroniche dello strato semiconduttivo e in merito le proprietà di ricombinazione all'interfaccia con l'elettrolita. È la sommatoria dei contributi di r_t , r_{ct} e C_{μ} .
- Z_d è l'impedenza dell'elettrolita, è correlata al processo di diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita. L'impedenza relativa a questo meccanismo può essere modellata mediante l'impedenza dell'elemento di Warburg *short*.
- Z_{CE} è l'impedenza del contro elettrodo di platino, è legata al trasferimento di carica che avviene all'interfaccia Pt/elettrolita ed è associata allo scambio di elettroni che coinvolge la coppia redox [11].

4.2.2.3 Spettro di impedenza di una DSSC

Lo spettro di impedenza di una DSSC misurata in condizioni di tensione costante pari alla V_{oc} può essere riportato in due diverse rappresentazioni: il diagramma di Nyquist e quello di Bode.

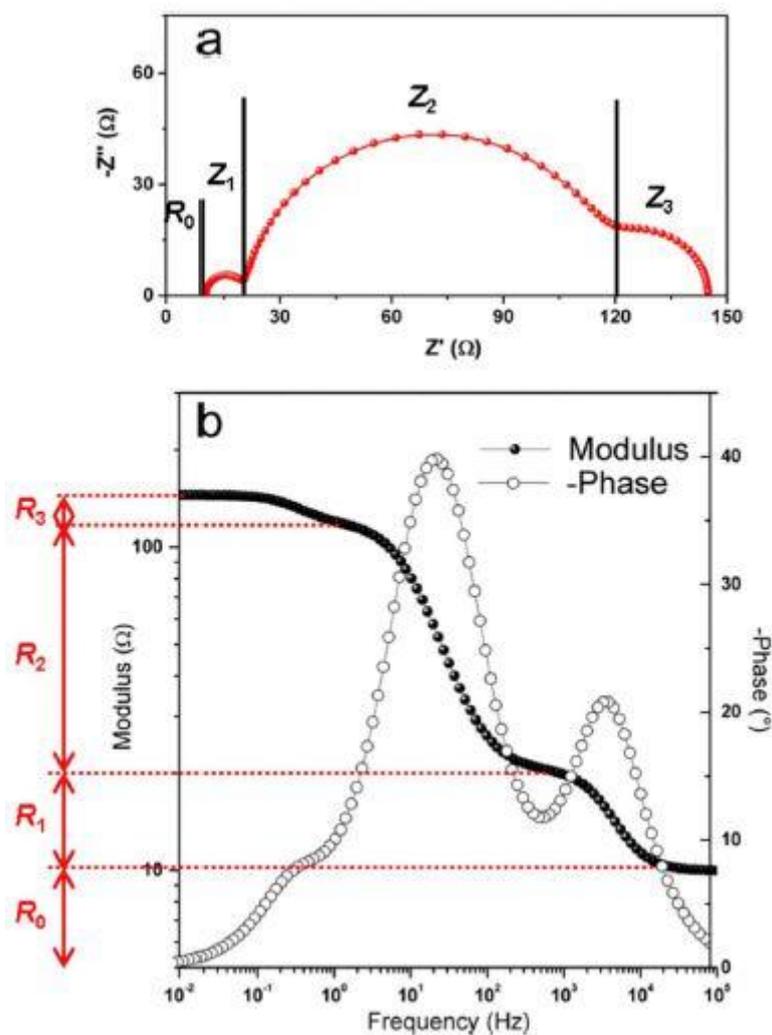


Figura 4.18: Tipico spettro di impedenza di una DSSC misurata a $V = V_{oc}$. (a) *Nyquist plot*; (b) *Bode plot* [11].

Nel diagramma di Nyquist (Figura 4.18a) viene riportata la parte immaginaria dell'impedenza cambiata di segno, $-Z''$, in funzione della parte reale, Z' . È la rappresentazione più compatta.

Il diagramma di Bode (Figura 4.18b) è invece costituito da due grafici dove in ascissa è presente il logaritmo della frequenza e in ordinata è diagrammato il modulo o l'angolo di fase dell'impedenza. Entrambe le rappresentazioni grafiche forniscono le medesime

informazioni a particolari intervalli di frequenze, visibili come picchi nel diagramma di Bode e come archi nel diagramma di Nyquist, correlabili ai fenomeni caratteristici che avvengono in una DSSC.

Partendo da basse frequenze (< 1 Hz) è possibile osservare un arco deformato nel diagramma di Nyquist (Z_3) e un picco nel diagramma di Bode, correlabili con la diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita. Per medie frequenze (comprese tra 1 Hz e 1 kHz) è facilmente distinguibile un ampio arco nel diagramma di Nyquist (Z_2) e un picco elevato nel diagramma di Bode, associabili al trasporto degli elettroni nello strato di titania e al fenomeno di ricombinazione tra elettrone e lacuna. Per avere una DSSC efficiente, la ricombinazione di carica deve essere il più bassa possibile, ovvero la resistenza associata a questo fenomeno deve essere elevata. Ad alte frequenze (> 1 kHz) è visibile un piccolo arco sul diagramma di Nyquist (Z_1) e un lieve picco sul diagramma di Bode, correlabili al trasporto di carica al controlettrodo.

A ciascuna impedenza del diagramma di Nyquist è possibile attribuire un valore di resistenza, stimabile o dal diametro dell'arco stesso (Figura 4.18a), o identificato sul diagramma di Bode (Figura 4.18b) [11].

Per facilitare l'interpretazione degli spettri di impedenza, i dati sperimentali vengono sottoposti a *fitting* tramite il software EC-lab.

Capitolo 5

5.1 Obiettivi del lavoro sperimentale

Lo scopo della suddetta tesi è quello di valutare quale additivo, introdotto nella formulazione della pasta di titania, aumenti maggiormente le prestazioni della DSSC, in termini di efficienza e stabilità. Ad oggi, in letteratura, la modifica del fotoanodo al fine di migliorare le prestazioni della cella è stata effettuata quasi esclusivamente per le DSSC tradizionali, ovvero quelle con elettrolita a base organica. Si è dunque ritenuto opportuno realizzare un lavoro analogo sulle DSSC acquose, poiché in futuro potrebbero sostituire le DSSC classiche in quanto sono più sicure e più ecologiche.

Inizialmente sono state svolte delle prove preliminari per determinare quale tra i diversi additivi scelti andasse a migliorare maggiormente le prestazioni della cella.

Tra i composti organici da testare quali additivi alla pasta di titania, la scelta è ricaduta su:

- α -terpineolo (TP);
- carbossimetilcellulosa (CMC);
- polietilenglicole a basso peso molecolare, $\overline{P. M.} = 200$ g/mol (PEG);
- polietilenglicole ad alto peso molecolare, $\overline{P. M.} = 400\ 000$ g/mol (PEO);
- propilene carbonato (PC);
- gomma xantano (GX).

Si è deciso di scegliere queste sostanze perché sono tra le più utilizzate in ambito elettrochimico per preparare gli elettrodi, in quanto funzionano bene come emulsionanti, *binder* e sono molto stabili elettrochimicamente.

Sono state preparate in laboratorio delle miscele di pasta commerciale di titania e ogni specifico additivo. Per ogni sostanza sono stati realizzati due diversi campioni: uno contenente il 20% in peso rispetto al quantitativo di pasta di titania, l'altro il 40% in peso. Le celle, dopo essere state assemblate, sono state sottoposte a diverse misure: determinazione dei parametri fotovoltaici, spettroscopia UV-Vis per valutare la trasparenza degli elettrodi, misure di invecchiamento di cella per studiare la stabilità nel tempo, analisi di impedenza elettrochimica per distinguere i fenomeni elettrochimici che avvengono all'interno dei dispositivi, diffrattometria ai raggi X per valutare la cristallinità dell'elettrodo, analisi FESEM e profilometria per analizzarne morfologia e spessore.

5.2 Risultati sperimentali

Le condizioni di lavoro sono state mantenute costanti durante tutta l'attività di laboratorio e sono riassunte in Tabella 5.1 e 5.2.

Tabella 5.1: Elettrolita liquido e gel utilizzati.

Elettrolita	Solvente	[NaI]	[I₂]	Gomma xantano
Gel	Acqua	3 M	20 mM	3% w/w
Liquido	Acqua	3 M	20 mM	0%

Tabella 5.2: Colorante utilizzato.

Colorante	Solvente	Surfattante	D131:CDCA
D131 0.5 mM	t-buOH:ACN 1:1	CDCA 12.5 mM	1:25

5.2.1 Additivo α -terpineolo

L' α -terpineolo è un alcol monoterpenco, isolato da diverse varietà di oli. Presenta quattro isomeri denominati alfa, beta, gamma e terpinen-4-olo, generalmente tutti impiegati in formulazioni commerciali per serigrafia. È anche largamente impiegato nell'industria cosmetica poiché risulta essere gradevole all'olfatto. Questa sostanza è già presente come solvente nella pasta commerciale di titania utilizzata, fornita dall'azienda Dyesol [65].

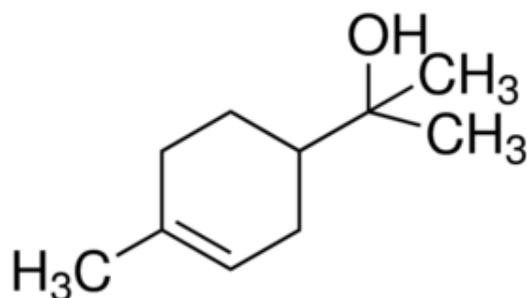


Figura 5.1: Formula di struttura dell' α -terpineolo [42].

L'effetto di questo additivo sui parametri fotovoltaici della cella è riportato in Tabella 5.3. Si sottolinea che le quantità numeriche riportate per ciascun additivo sono la media aritmetica di valori ottenuti dall'assemblaggio di più celle (4-6) dello stesso tipo, al fine di avere un dato statisticamente significativo.

5.2.1.1 Parametri fotovoltaici

Tabella 5.3: Parametri fotovoltaici medi delle celle additate con α -terpineolo a diverse concentrazioni, misurate 24 h dopo la chiusura.

GEL				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.02	4.55±0.66	0.66±0.04	1.84±0.32
20% w/w	0.63±0.01	4.50±0.46	0.65±0.01	1.83±0.19
40% w/w	0.64±0.01	3.68±0.46	0.64±0.07	1.48±0.26

LIQUIDE				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.01	4.36±0.39	0.58±0.05	1.53±0.07
20% w/w	0.64±0.01	4.22±0.52	0.67±0.01	1.80±0.19

40% w/w	0.64 ± 0.01	3.70 ± 0.25	0.67 ± 0.03	1.38 ± 0.10
----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

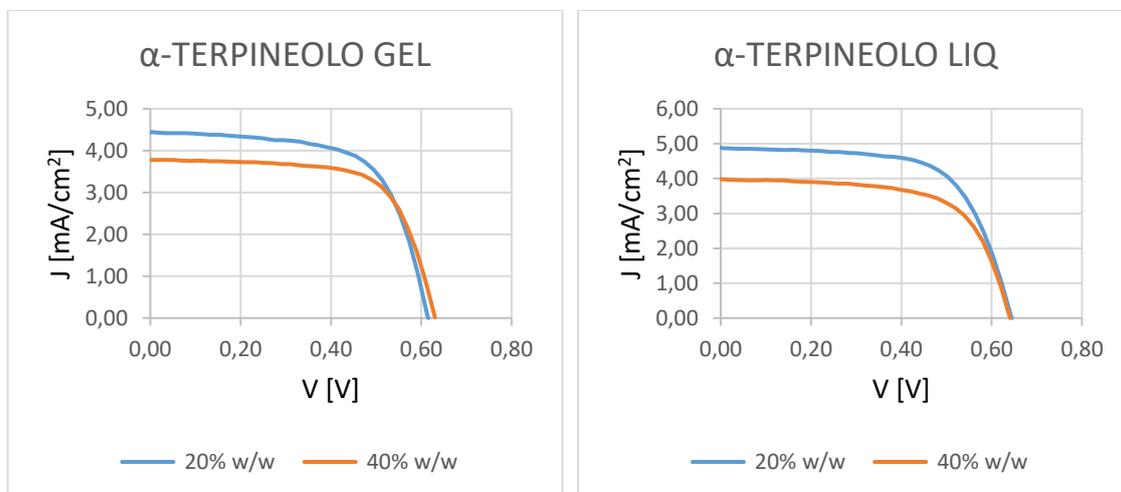
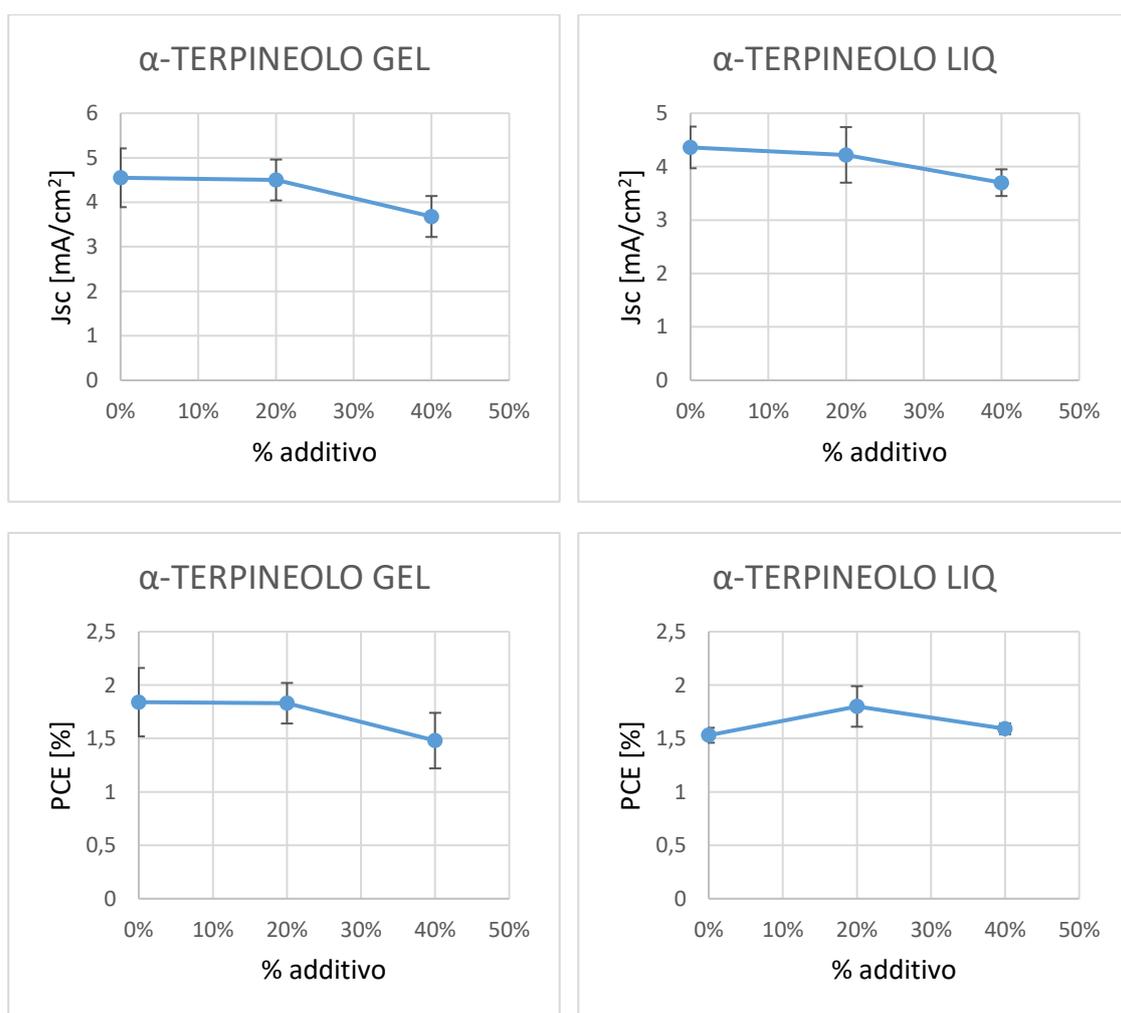


Figura 5.2: Curve J-V per le celle contenenti 20% (blu) e 40% (arancione) di α -terpineolo chiuse con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).



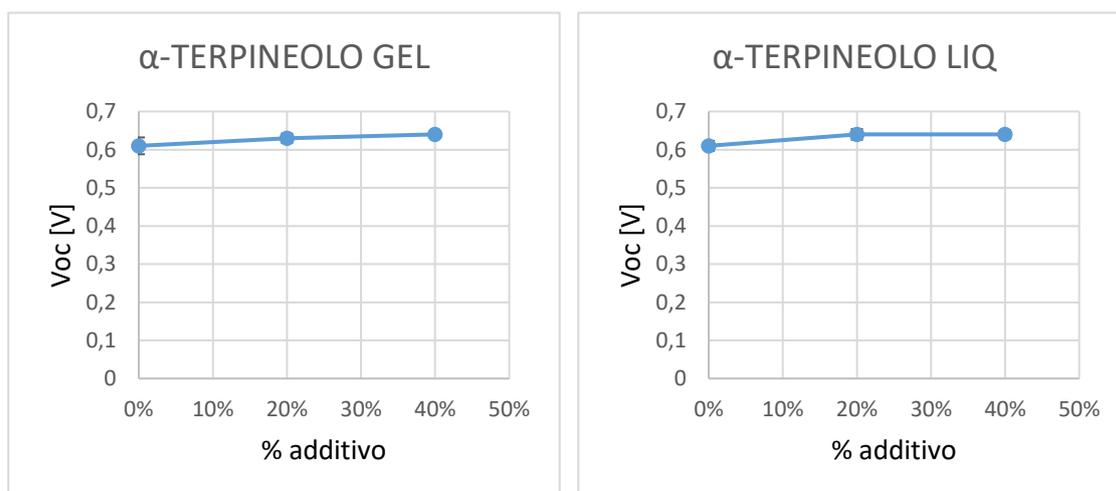


Figura 5.3: Andamenti dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo TP all'interno della pasta di titania per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Confrontando le misure dei parametri fotovoltaici in presenza e in assenza di additivo è chiaramente osservabile dai grafici in Figura 5.3 che l'effetto dell' α -terpineolo risulta essere negativo per la J_{sc} , mentre la V_{oc} migliora all'aumentare della concentrazione di α -terpineolo all'interno della pasta di titania. Il risultato complessivo di questi due andamenti opposti è un aumento della PCE (*power conversion efficiency*) nel caso di celle con elettrolita liquido, poiché l'aumento della V_{oc} riesce a bilanciare il lieve decremento della J_{sc} , mentre nel caso dell'elettrolita gel la PCE rimane costante in corrispondenza del 20% di additivo e diminuisce per concentrazioni più elevate.

5.2.1.2 Test di invecchiamento

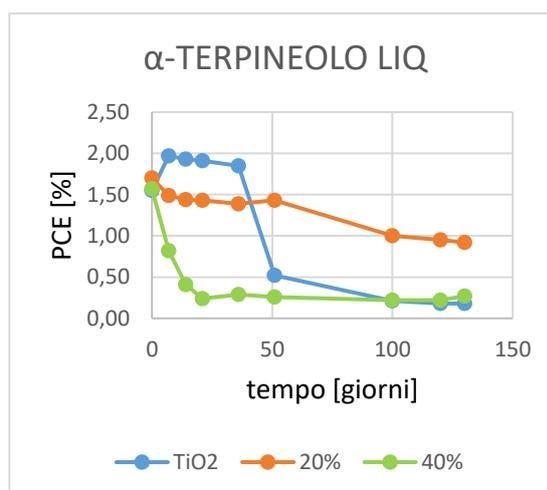
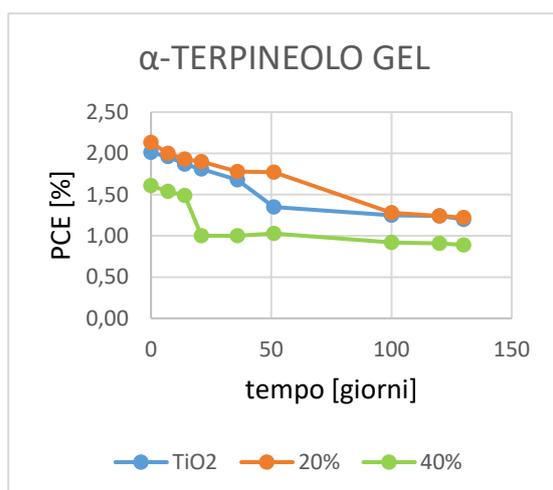
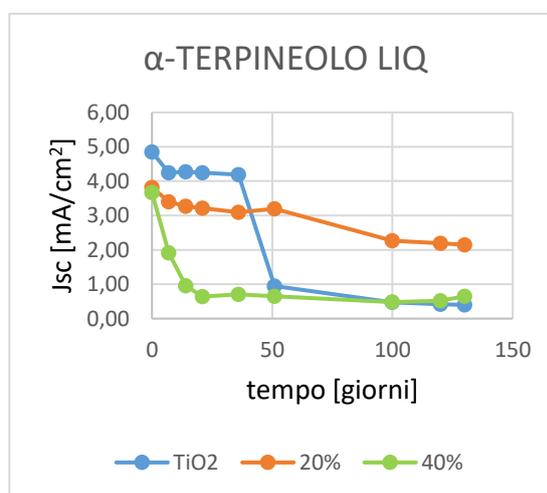
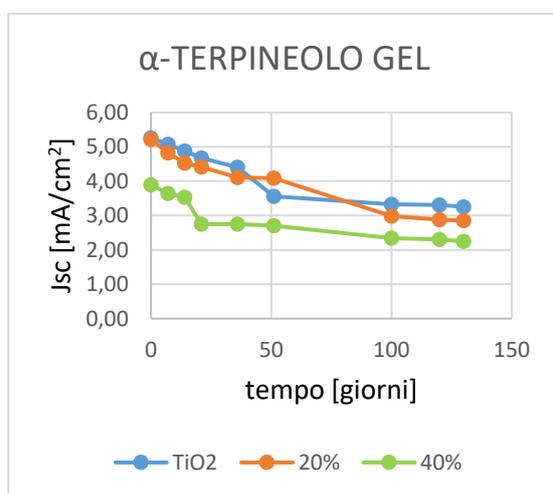
Tabella 5.4: Andamento dei parametri fotovoltaici delle celle additivate con α -terpineolo in funzione del tempo.

GEL					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.61	5.26	0.62	2.01
	20%	0.63	5.21	0.65	2.13
	40%	0.62	3.89	0.67	1.61
7	0%	0.61	5.07	0.64	1.96
	20%	0.64	4.82	0.65	2.00
	40%	0.63	3.64	0.67	1.54
14	0%	0.62	4.88	0.62	1.87

	20%	0.65	4.52	0.66	1.93
	40%	0.63	3.53	0.67	1.49
21	0%	0.62	4.67	0.63	1.81
	20%	0.65	4.41	0.66	1.90
	40%	0.64	2.75	0.57	1.00
36	0%	0.61	4.40	0.62	1.68
	20%	0.66	4.11	0.66	1.78
	40%	0.64	2.75	0.57	1.00
51	0%	0.61	3.56	0.63	1.35
	20%	0.66	4.09	0.66	1.77
	40%	0.64	2.70	0.59	1.03
100	0%	0.60	3.33	0.62	1.25
	20%	0.65	2.98	0.66	1.28
	40%	0.63	2.34	0.62	0.92
120	0%	0.60	3.31	0.62	1.24
	20%	0.65	2.88	0.66	1.24
	40%	0.64	2.30	0.62	0.91
130	0%	0.60	3.25	0.62	1.20
	20%	0.65	2.85	0.66	1.22
	40%	0.64	2.25	0.62	0.89

LIQUIDE					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.63	4.85	0.53	1.55
	20%	0.66	3.82	0.68	1.70
	40%	0.65	3.67	0.66	1.57
7	0%	0.65	4.25	0.69	1.97
	20%	0.66	3.40	0.66	1.49
	40%	0.67	1.91	0.65	0.82
14	0%	0.66	4.27	0.68	1.93
	20%	0.66	3.27	0.67	1.44
	40%	0.69	0.96	0.63	0.41
21	0%	0.66	4.25	0.68	1.91
	20%	0.66	3.21	0.67	1.43
	40%	0.68	0.64	0.56	0.24
36	0%	0.65	4.19	0.67	1.85
	20%	0.66	3.09	0.68	1.39
	40%	0.69	0.71	0.59	0.29
51	0%	0.71	0.95	0.77	0.52

	20%	0.66	3.20	0.68	1.43
	40%	0.72	0.65	0.56	0.26
100	0%	0.74	0.42	0.6	0.18
	20%	0.65	2.27	0.68	1.00
	40%	0.69	0.48	0.67	0.22
120	0%	0.71	0.40	0.61	0.18
	20%	0.64	2.19	0.68	0.95
	40%	0.67	0.52	0.64	0.22
130	0%	0.70	0.42	0.64	0.19
	20%	0.64	2.15	0.68	0.92
	40%	0.66	0.65	0.64	0.27



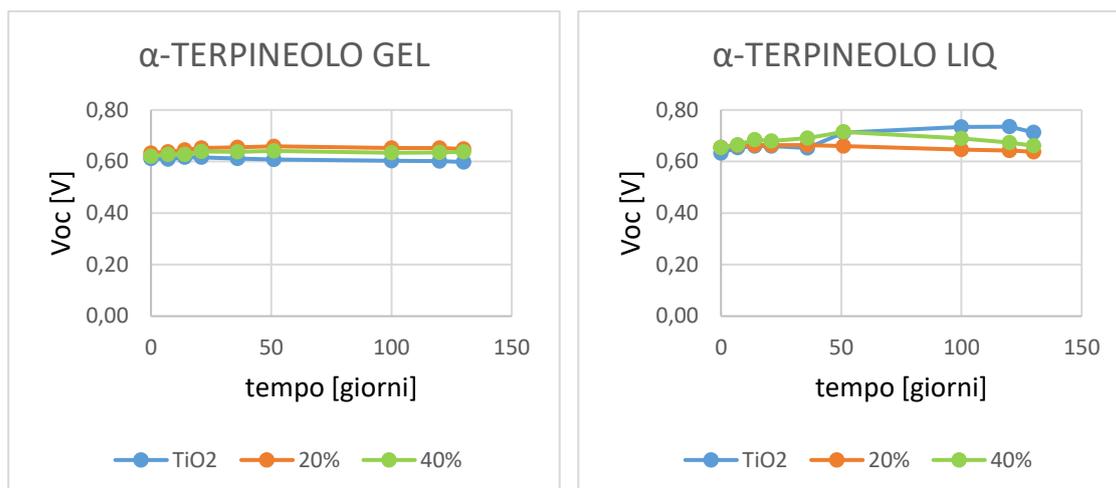


Figura 5.4: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Per la costruzione dei grafici relativi alle misure di invecchiamento (o *ageing*) si è scelto di riportare le celle che sono risultate più stabili nel tempo, ossia quelle sigillate meglio tramite il protocollo sperimentale di laboratorio.

I test di stabilità sono stati condotti su celle conservate al buio e a temperatura ambiente. Le celle sono state monitorate per 130 giorni, ed è possibile osservare dai grafici in Figura 5.4 come le DSSC assemblate con l'elettrolita gel siano molto più stabili nel tempo rispetto a quelle utilizzando l'elettrolita liquido. Questo perché il solvente evapora molto prima in assenza di una matrice polimerica gelificante l'elettrolita; inoltre per un liquido è più facile fuoriuscire dalle piccole imperfezioni che possono essere presenti nello strato di film termoplastico (Surlyn[®]) usato per la sigillatura dei due elettrodi. Si può osservare come la V_{oc} aumenti nel tempo in misura poco apprezzabile, mentre la J_{sc} e la PCE diminuiscano col passare dei giorni. Nel caso delle celle liquide si nota un miglioramento dell'efficienza della cella priva di additivo dopo una settimana dalla sua chiusura, fenomeno che non si verifica in presenza dell' α -terpineolo, che al contrario vede una diminuzione della PCE, in maniera più marcata per alte concentrazioni di additivo.

5.2.2 Additivo carbossimetilcellulosa

La carbossimetilcellulosa è un derivato della cellulosa in cui alcuni gruppi ossidrili sono sostituiti da gruppi carbossimetilici (-CH₂-COOH). Commercialmente si presenta come una polvere dall'aspetto granulare e fibroso di colore bianca. Viene utilizzata generalmente in campo industriale come modificatore di viscosità (agente addensante) e per stabilizzare emulsioni [65].

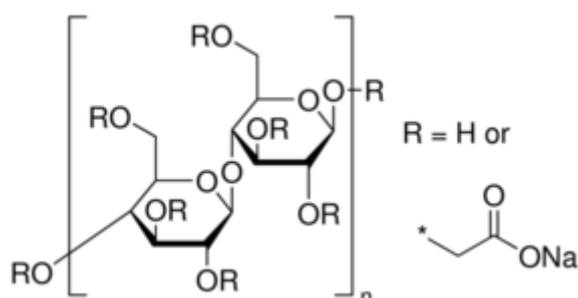


Figura 5.5: Formula di struttura della carbossimetilcellulosa [42].

L'effetto della carbossimetilcellulosa sui parametri fotovoltaici della cella è visibile in Tabella 5.5.

5.2.2.1 Parametri fotovoltaici

Tabella 5.5: Parametri fotovoltaici medi delle celle additate con carbossimetilcellulosa a diverse concentrazioni misurate 24 h dopo la chiusura.

GEL				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.02	4.55±0.66	0.66±0.04	1.84±0.32
20% w/w	0.64±0.01	4.37±0.40	0.69±0.02	1.93±0.15
40% w/w	0.65±0.01	3.81±0.53	0.68±0.02	1.70±0.29

LIQUIDE				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.01	4.36±0.39	0.58±0.05	1.53±0.07
20% w/w	0.65±0.01	4.19±0.30	0.61±0.04	1.65±0.17
40% w/w	0.65±0.02	2.57±0.40	0.61±0.05	1.03±0.24

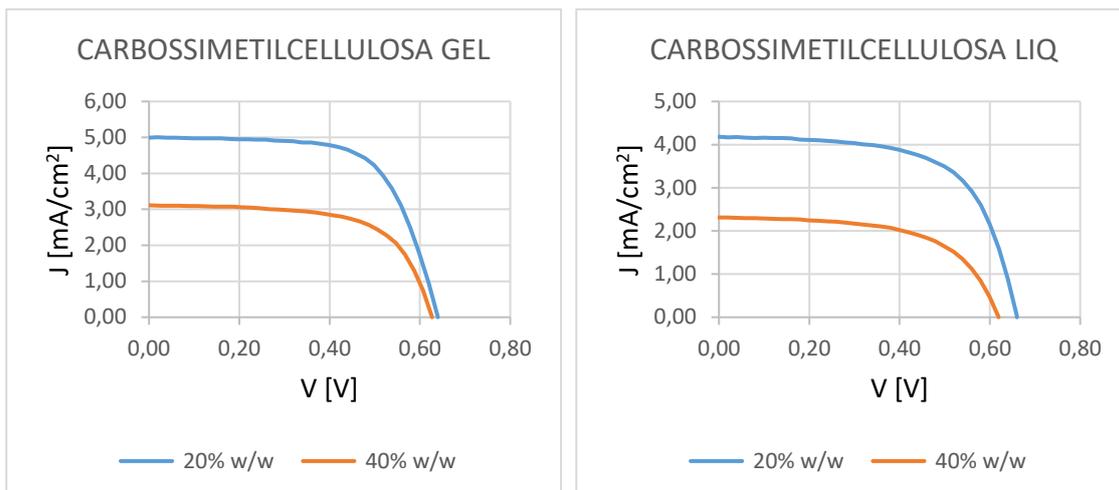
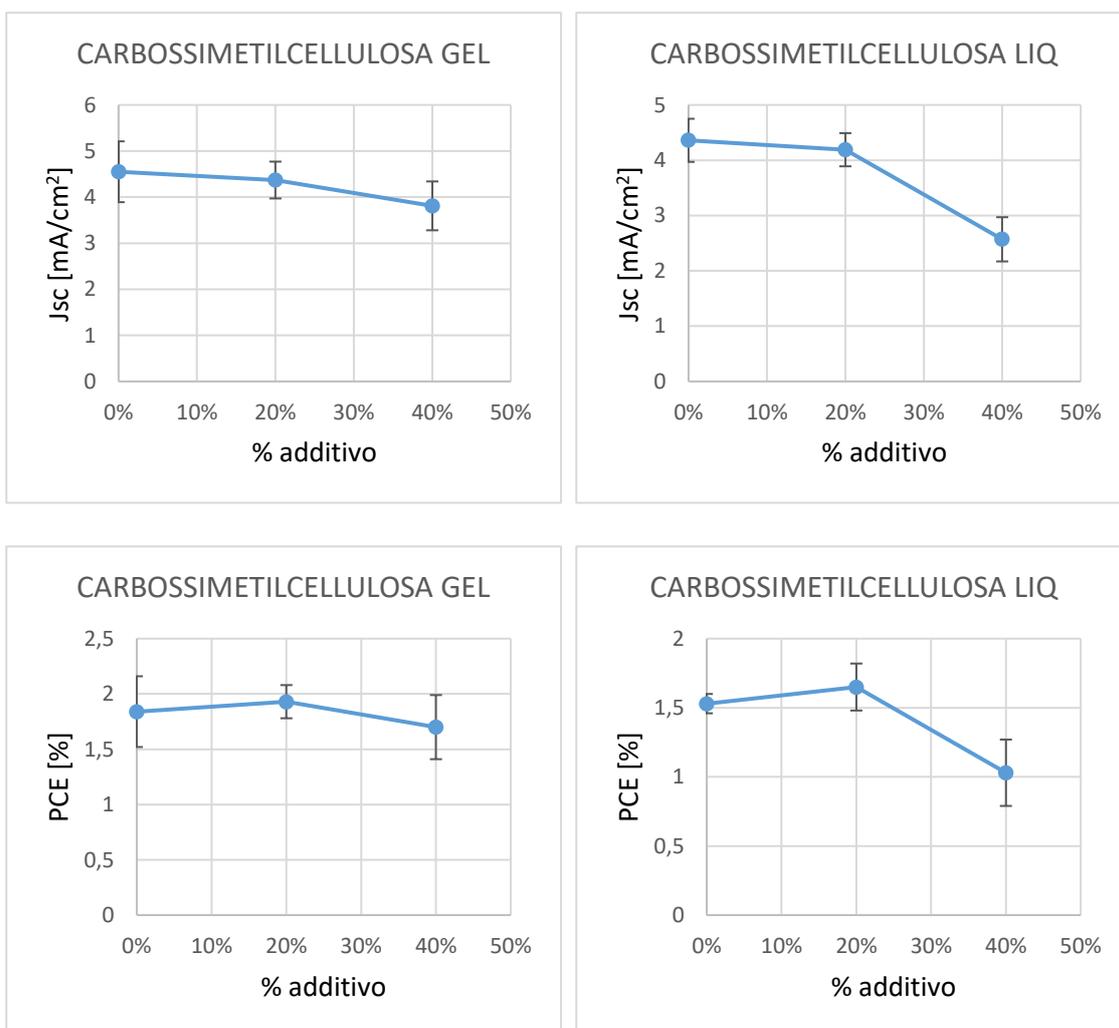


Figura 5.6: Curve J-V per le celle contenenti 20% (blu) e 40% (arancione) di carbossimetilcellulosa con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).



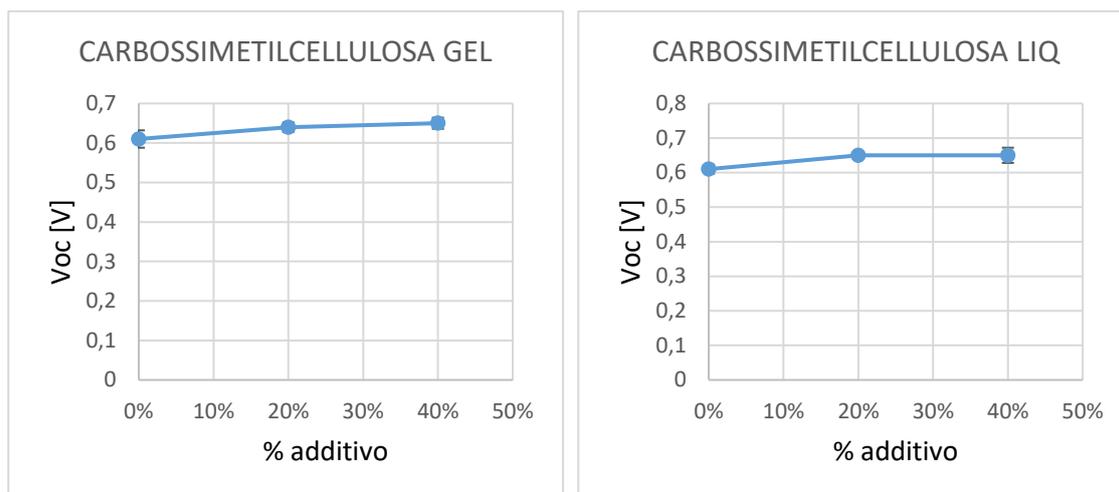


Figura 5.7: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo all'interno della pasta di titania per DSSC chiuse con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Anche in questo caso l'aggiunta dell'additivo ha un effetto positivo sulla V_{oc} , che aumenta con l'aumentare della concentrazione di CMC nella pasta commerciale di titania, mentre l'effetto sulla J_{sc} è negativo. Per la cella contenente il 20% di CMC la variazione di J_{sc} è poco significativa (-1.8% rispetto alla cella priva di additivo), mentre per quella contenente il 40% di CMC l'effetto della diminuzione della densità di corrente risulta essere più marcato (-13.4% rispetto alla cella priva di additivo). Il risultato della combinazione tra l'incremento della V_{oc} e la decrescita della J_{sc} porta ad un lieve aumento della PCE quando la concentrazione della CMC è del 20% (prevale l'effetto dell'aumento della V_{oc}), mentre se la concentrazione di CMC è elevata prevale l'effetto della J_{sc} , e quindi la PCE diminuisce rispetto al valore standard.

5.2.2.2 Test di invecchiamento

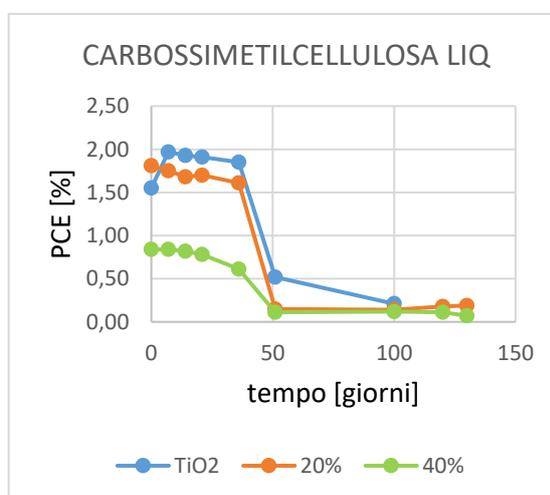
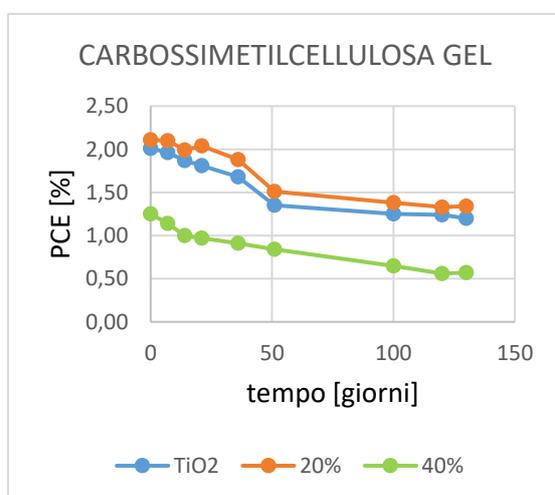
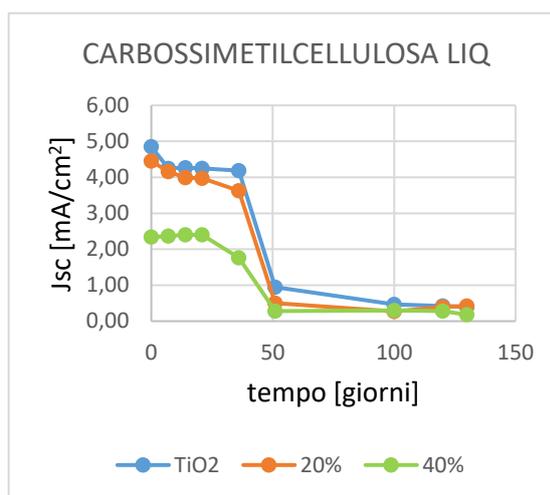
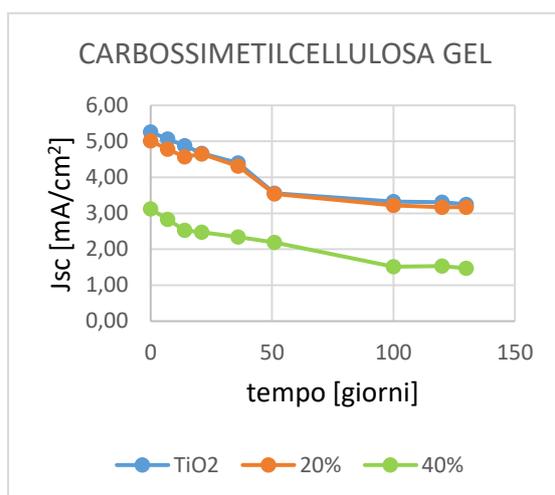
Tabella 5.6: Andamento dei parametri fotovoltaici delle celle additivate con carbossimetilcellulosa in funzione del tempo.

GEL					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.61	5.26	0.62	2.01
	20%	0.64	5.01	0.66	2.11
	40%	0.63	3.12	0.62	1.25
7	0%	0.61	5.07	0.64	1.96
	20%	0.65	4.78	0.68	2.10

	40%	0.64	2.83	0.64	1.14
14	0%	0.62	4.88	0.62	1.87
	20%	0.65	4.57	0.66	1.99
	40%	0.64	2.53	0.63	1.00
21	0%	0.62	4.67	0.63	1.81
	20%	0.66	4.65	0.66	2.04
	40%	0.64	2.47	0.61	0.97
36	0%	0.61	4.40	0.62	1.68
	20%	0.67	4.31	0.65	1.88
	40%	0.64	2.34	0.62	0.91
51	0%	0.61	3.56	0.63	1.35
	20%	0.66	3.54	0.65	1.51
	40%	0.64	2.19	0.60	0.84
100	0%	0.60	3.33	0.62	1.25
	20%	0.66	3.22	0.65	1.38
	40%	0.63	1.51	0.60	0.65
120	0%	0.60	3.31	0.62	1.24
	20%	0.65	3.17	0.64	1.33
	40%	0.62	1.53	0.60	0.56
130	0%	0.60	3.25	0.62	1.20
	20%	0.65	3.17	0.65	1.34
	40%	0.63	1.47	0.60	0.57

LIQUIDE					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.63	4.85	0.53	1.55
	20%	0.66	4.45	0.62	1.81
	40%	0.61	2.34	0.59	0.84
7	0%	0.65	4.25	0.69	1.97
	20%	0.66	4.16	0.64	1.75
	40%	0.66	4.27	0.61	0.84
14	0%	0.66	3.99	0.68	1.93
	20%	0.58	2.40	0.64	1.68
	40%	0.66	4.25	0.60	0.82
21	0%	0.66	3.97	0.68	1.91
	20%	0.58	2.40	0.65	1.70
	40%	0.65	4.19	0.56	0.78
36	0%	0.67	3.63	0.68	1.85

	20%	0.60	1.76	0.67	1.61
	40%	0.71	0.95	0.58	0.61
51	0%	0.70	0.50	0.76	0.52
	20%	0.72	0.28	0.44	0.15
	40%	0.63	4.85	0.28	0.11
100	0%	0.73	0.47	0.61	0.21
	20%	0.77	0.27	0.66	0.14
	40%	0.63	0.30	0.66	0.12
120	0%	0.74	0.42	0.60	0.18
	20%	0.68	0.40	0.67	0.18
	40%	0.60	0.28	0.68	0.11
130	0%	0.71	0.40	0.61	0.18
	20%	0.65	0.42	0.68	0.19
	40%	0.61	0.18	0.65	0.07



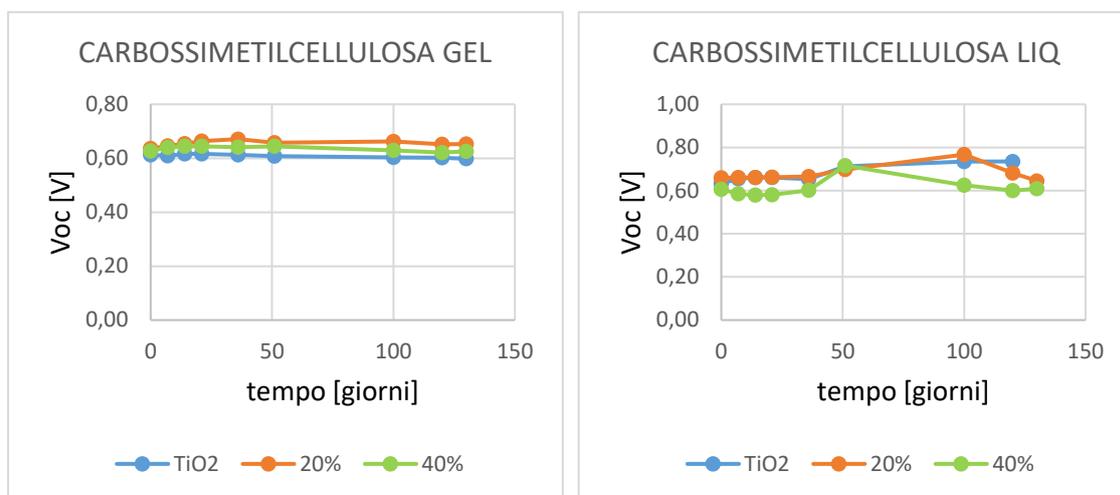


Figura 5.8: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Le misure di invecchiamento sono state condotte su celle conservate in condizioni di buio e monitorate per 130 giorni.

Dai grafici in Figura 5.8 si può osservare l'andamento nel tempo dei parametri fotovoltaici. Anche in questo caso l'aggiunta dell'additivo non influenza la variazione nel tempo della V_{oc} , J_{sc} e PCE, che tendono a diminuire in maniera costante per le celle utilizzando elettrolita gel, mentre nel caso di elettrolita liquido l'andamento dei parametri risulta calare bruscamente dopo circa 35 giorni di monitoraggio.

5.2.3 Additivo polietilenglicole a basso peso molecolare

Il polietilenglicole è un polimero, più precisamente un polietere, le cui unità monomeriche sono costituite da ossido di etilene, prodotto in grande quantità nell'industria chimica grazie ai suoi numerosi utilizzi in diversi settori. Commercialmente si presenta sotto forma di liquido incolore con una viscosità simile a quella dell'acqua, per bassi pesi molecolari, o come polvere, per alti pesi molecolari. Prende il nome di PEG se il peso molecolare medio è inferiore a 20 000 g/mol, PEO se superiore. Le proprietà chimiche di questo polimero rimangono all'incirca costanti al variare della lunghezza della catena polimerica, mentre le proprietà fisiche dipendono molto dal numero di ripetizioni del monomero all'interno della catena [65].

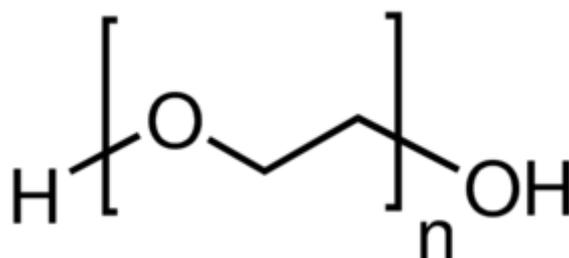


Figura 5.9: Formula di struttura del polietilenglicole [42].

L'effetto del polietilenglicole a basso peso molecolare sui parametri fotovoltaici della cella è visibile in Tabella 5.7.

5.2.3.1 Parametri fotovoltaici

Tabella 5.7: Parametri fotovoltaici medi delle celle additate con polietilenglicole a basso peso molecolare a diverse concentrazioni misurate 24 h dopo la chiusura.

GEL				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.02	4.55±0.66	0.60±0.02	1.84±0.32
20% w/w	0.64±0.01	5.10±0.48	0.69±0.01	2.25±0.19
40% w/w	0.64±0.01	4.01±0.57	0.70±0.01	1.79±0.27

LIQUIDE				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.01	4.36±0.39	0.58±0.05	1.53±0.07
20% w/w	0.64±0.01	5.17±0.28	0.69±0.01	2.27±0.10
40% w/w	0.65±0.02	3.41±0.38	0.68±0.02	1.51±0.17

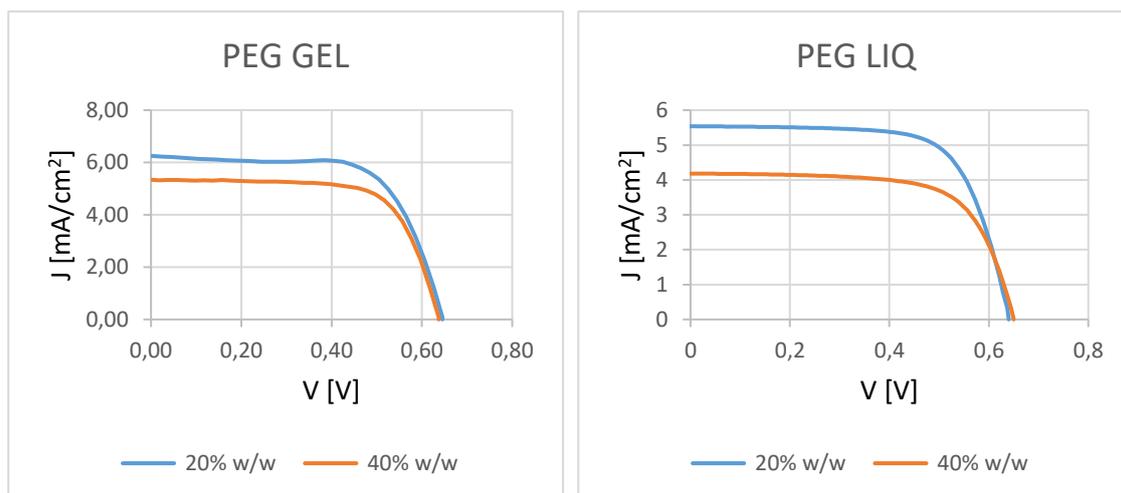
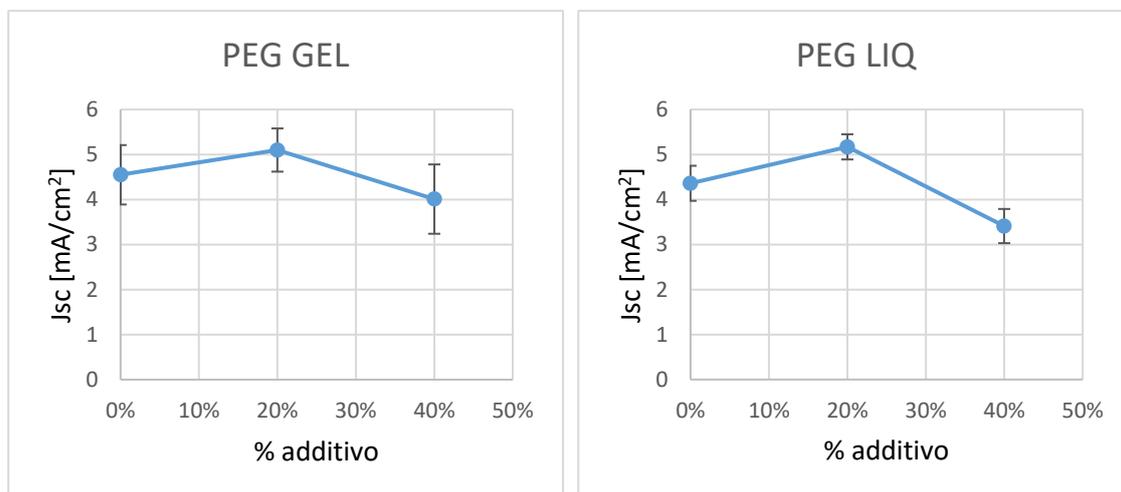


Figura 5.10: Curve J-V per i campioni contenenti 20% (blu) e 40% (arancione) di PEG.



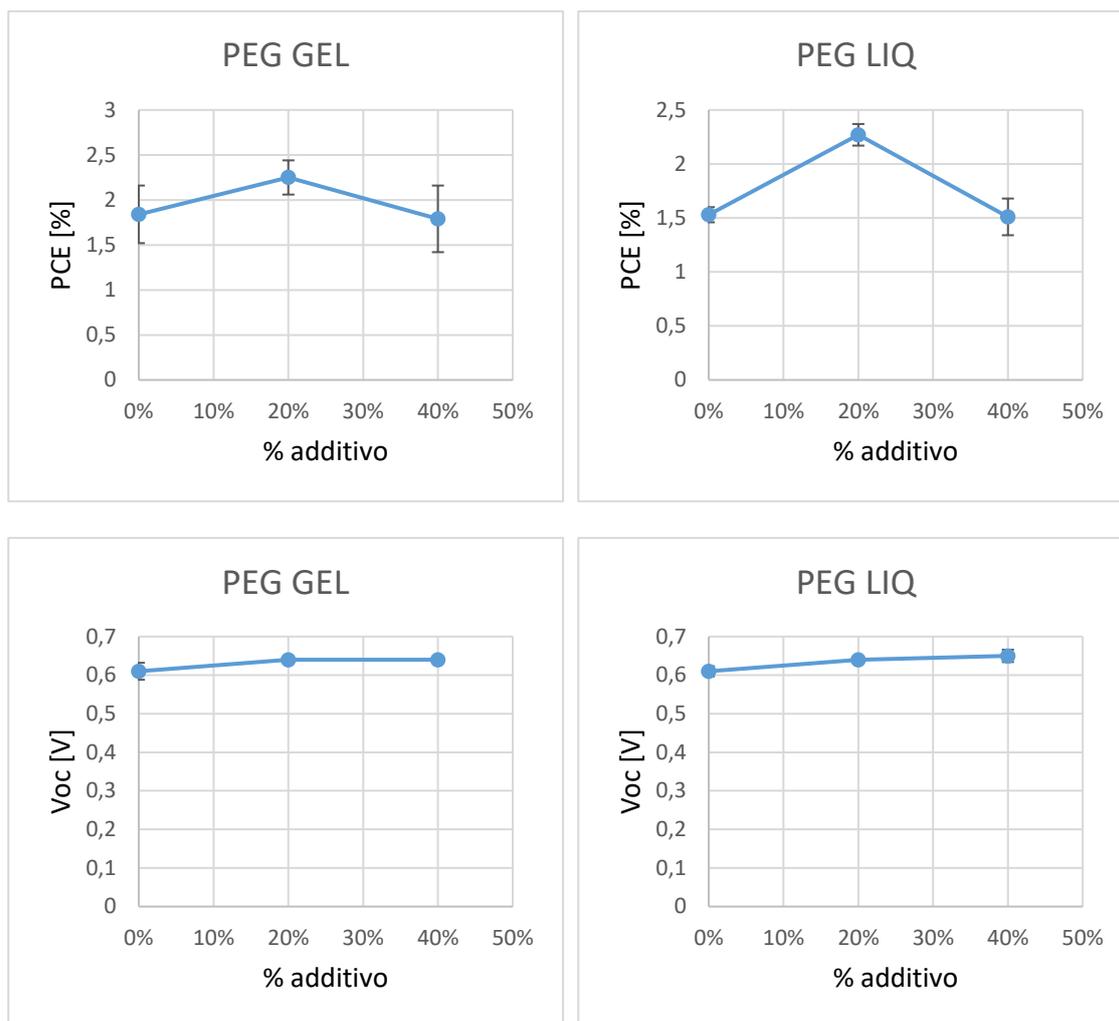


Figura 5.11: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo all'interno della pasta di titania per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Dai grafici riportati sopra si nota come l'additivo polietilenglicole a basso peso molecolare tenda ad aumentare la V_{oc} della cella, per entrambe le concentrazioni in peso all'interno della pasta, mentre la J_{sc} segue due andamenti diversi a seconda del quantitativo di PEG presente nella titania: per concentrazioni modeste (20% w/w) si ha un notevole incremento della J_{sc} , mentre per concentrazioni più elevate (40% w/w) la J_{sc} decresce. Questa diminuzione è poco apprezzabile nel caso di DSSC assemblate utilizzando elettrolita gel, mentre diventa più marcata nel momento in cui si considerano le celle con elettrolita liquido. L'effetto complessivo sulla PCE è molto positivo nel primo caso, mentre nel secondo caso il peggioramento è poco rilevante, perché la diminuzione della J_{sc} è controbilanciata dall'aumento della V_{oc} .

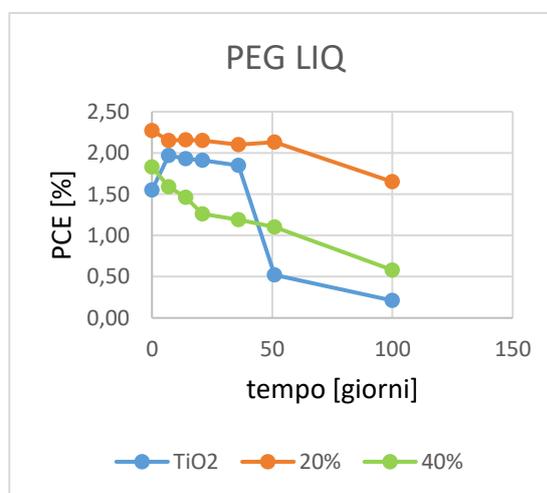
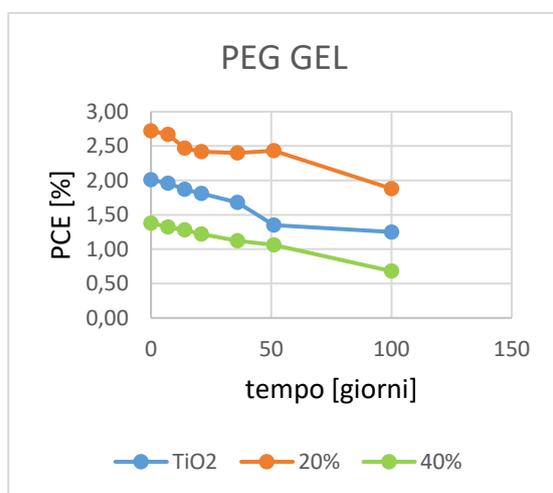
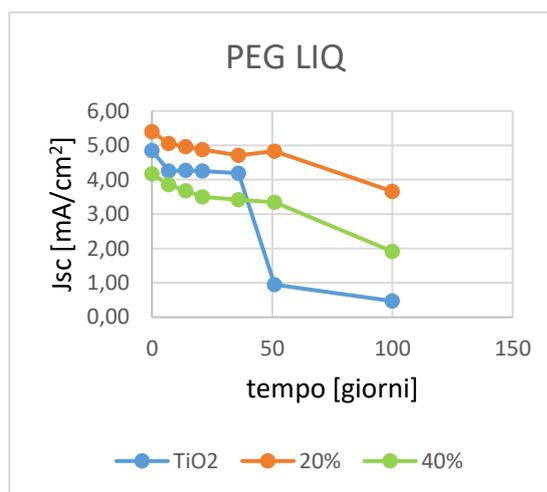
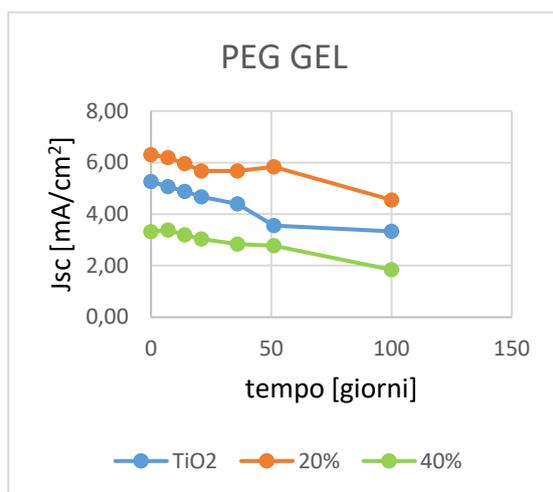
5.2.3.2 Test di invecchiamento

Tabella 5.8: Andamento dei parametri fotovoltaici delle celle additivate con polietilenglicole a basso peso molecolare in funzione del tempo.

GEL					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.61	5.26	0.62	2.01
	20%	0.65	6.31	0.67	2.72
	40%	0.65	3.32	0.65	1.38
7	0%	0.61	5.07	0.64	1.96
	20%	0.65	6.19	0.67	2.67
	40%	0.65	3.38	0.60	1.32
14	0%	0.62	4.88	0.62	1.87
	20%	0.64	5.96	0.65	2.47
	40%	0.65	3.19	0.62	1.28
21	0%	0.62	4.67	0.63	1.81
	20%	0.64	5.67	0.67	2.42
	40%	0.65	3.04	0.62	1.68
36	0%	0.61	4.40	0.62	2.40
	20%	0.64	5.67	0.66	1.12
	40%	0.64	2.83	0.62	2.01
51	0%	0.61	3.56	0.63	2.72
	20%	0.64	5.83	0.65	1.38
	40%	0.63	2.78	0.60	1.96
100	0%	0.60	3.33	0.62	1.25
	20%	0.63	4.55	0.65	1.88
	40%	0.61	1.84	0.60	0.68

LIQUIDE					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.63	4.85	0.53	1.55
	20%	0.64	5.40	0.66	2.27
	40%	0.65	4.17	0.68	1.83
7	0%	0.65	4.25	0.69	1.97
	20%	0.64	5.05	0.66	2.15
	40%	0.64	3.85	0.65	1.59
14	0%	0.66	4.27	0.68	1.93

	20%	0.65	4.96	0.68	2.16
	40%	0.62	3.68	0.64	1.46
21	0%	0.66	4.25	0.68	1.91
	20%	0.65	4.88	0.68	2.15
	40%	0.60	3.50	0.60	1.26
36	0%	0.65	4.19	0.67	1.85
	20%	0.65	4.71	0.68	2.10
	40%	0.60	3.42	0.59	1.19
51	0%	0.71	0.95	0.77	0.52
	20%	0.65	4.83	0.62	2.13
	40%	0.59	3.34	0.56	1.10
100	0%	0.73	0.47	0.61	0.21
	20%	0.66	3.66	0.67	1.65
	40%	0.56	1.91	0.54	0.58



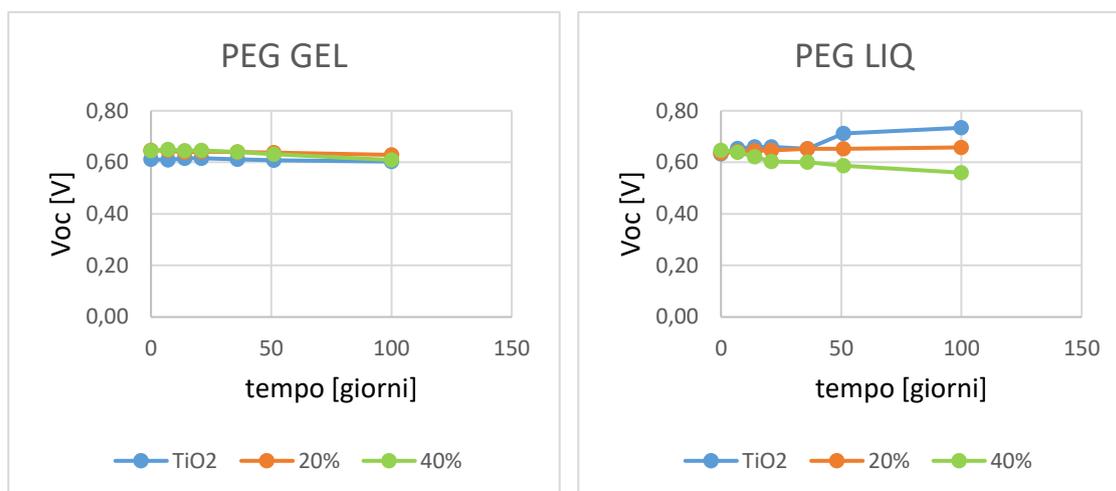


Figura 5.12: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Le misure di invecchiamento sono state condotte su celle conservate in condizioni di buio e monitorate per 100 giorni.

Si può osservare che l'aggiunta dell'additivo PEG migliora molto la stabilità nel tempo delle DSSC, soprattutto quelle utilizzando l'elettrolita liquido. Infatti in queste ultime la variazione della J_{sc} è soltanto del -11% dopo 50 giorni con l'aggiunta del 20% di PEG, contro il -80% della titania in assenza di additivo. Con l'aggiunta del 40% di additivo si verifica comunque un aumento della stabilità della cella se confrontata con quella in assenza di additivo, tuttavia questo miglioramento risulta essere minore di quello ottenuto nel caso del 20% di additivo.

5.2.4 Additivo polietilenglicole ad alto peso molecolare

L'effetto del polietilenglicole ad alto peso molecolare sui parametri fotovoltaici della cella è visibile in Tabella 5.9.

5.2.4.1 Parametri fotovoltaici

Tabella 5.9: Parametri fotovoltaici medi delle celle additivate con polietilenglicole ad alto peso molecolare a diverse concentrazioni misurate 24 h dopo la chiusura.

GEL				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.02	4.55±0.66	0.60±0.02	1.84±0.32
20% w/w	0.63±0.01	3.80±0.57	0.68±0.01	1.67±0.25
40% w/w	0.64±0.01	3.77±0.24	0.67±0.03	1.61±0.20

LIQUIDE				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.01	4.36±0.39	0.58±0.05	1.53±0.07
20% w/w	0.63±0.01	3.13±0.10	0.66±0.02	1.38±0.05
40% w/w	0.65±0.03	3.30±0.02	0.68±0.05	1.45±0.06

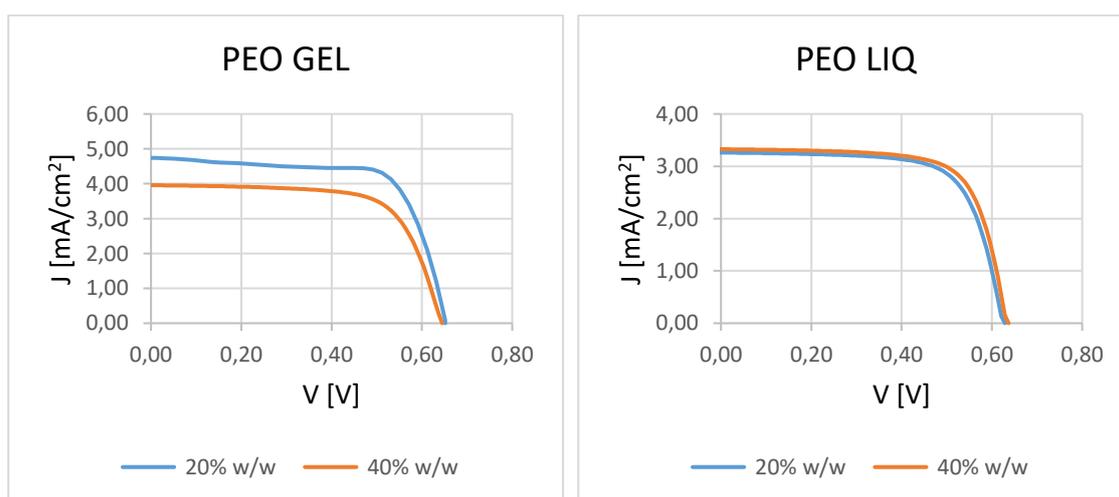


Figura 5.13: Curve J-V per i campioni contenenti 20% (blu) e 40% (arancione) di PEO.

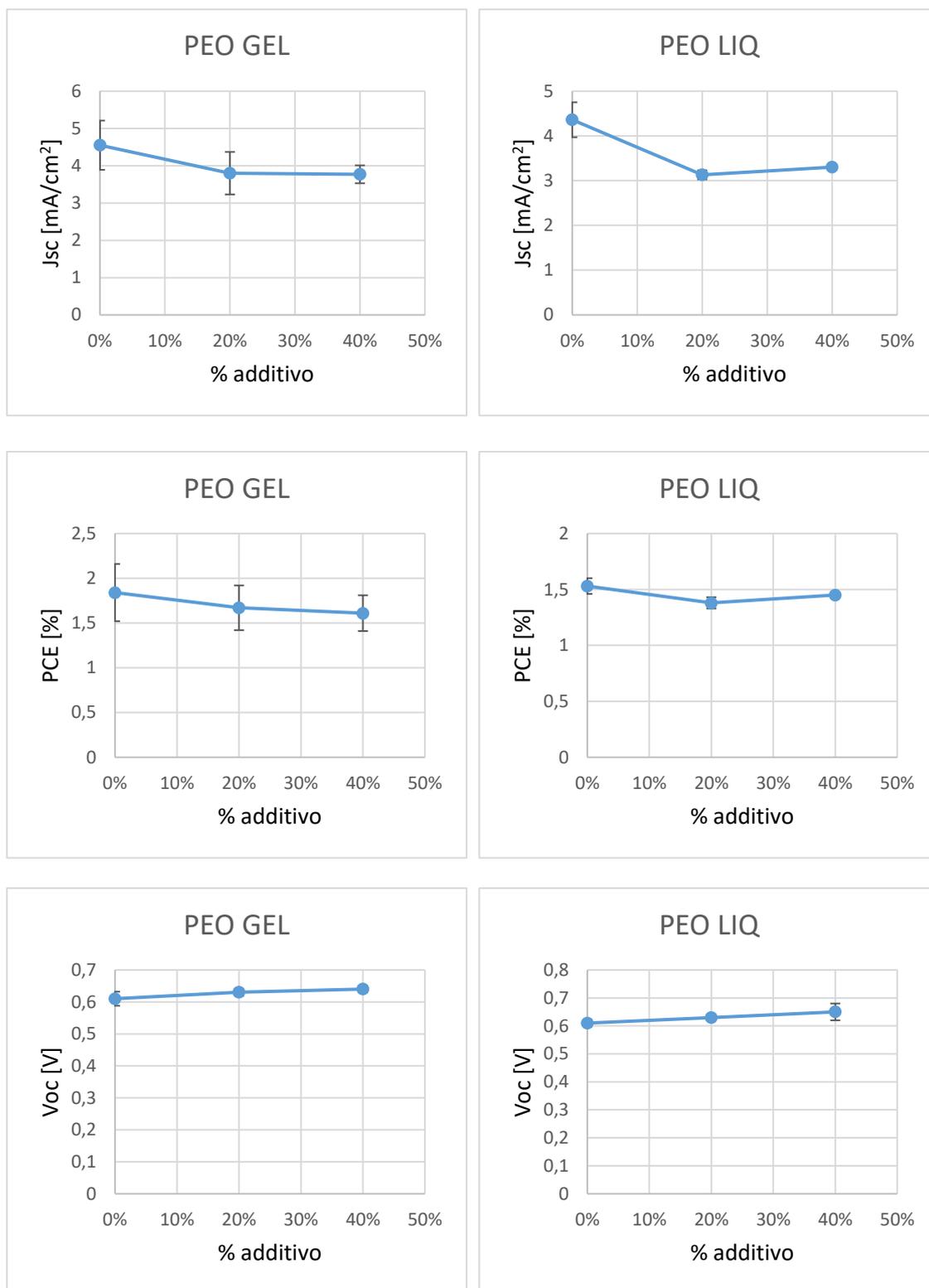


Figura 5.14: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo all'interno della pasta di titania per DSSC chiuse con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Nonostante la natura chimica dell'additivo sia la stessa di quello precedente, all'aumentare del peso molecolare del polimero i parametri fotovoltaici variano in maniera differente. Utilizzando il PEO infatti non si nota nessun aumento delle prestazioni, se non della V_{oc} . Al contrario si può evidenziare una diminuzione della J_{sc} e conseguentemente anche della PCE della cella, in maniera proporzionale alla quantità di additivo aggiunto alla pasta di titania per le celle con elettrolita gel, mentre nel caso di DSSC con elettrolita liquido si osserva un minimo in presenza del 20% di additivo.

5.2.4.2 Test di invecchiamento

Tabella 5.10: Andamento dei parametri fotovoltaici delle celle additivate con polietilenglicole ad alto peso molecolare in funzione del tempo.

GEL					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.61	5.26	0.62	2.01
	20%	0.65	4.95	0.69	2.21
	40%	0.63	3.59	0.65	1.46
7	0%	0.61	5.07	0.64	1.96
	20%	0.65	4.80	0.62	1.93
	40%	0.65	3.41	0.64	1.41
14	0%	0.62	4.88	0.62	1.87
	20%	0.63	4.71	0.61	1.81
	40%	0.65	3.23	0.64	1.36
21	0%	0.62	4.67	0.63	1.81
	20%	0.63	4.59	0.61	1.76
	40%	0.66	3.08	0.65	1.31
36	0%	0.61	4.40	0.62	1.68
	20%	0.64	4.60	0.59	1.73
	40%	0.67	3.12	0.64	1.34
51	0%	0.61	3.56	0.63	1.35
	20%	0.64	4.75	0.59	1.78
	40%	0.67	3.10	0.64	1.30
100	0%	0.60	3.33	0.62	1.25
	20%	0.63	3.74	0.61	1.47
	40%	0.67	2.14	0.65	0.93
120	0%	0.60	3.31	0.62	1.24
	20%	0.64	3.48	0.61	1.35

	40%	0.67	2.06	0.65	0.89
130	0%	0.60	3.25	0.62	1.20
	20%	0.63	3.41	0.60	1.27
	40%	0.67	2.02	0.65	0.87

LIQUIDE					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.63	4.85	0.53	1.55
	20%	0.65	4.32	0.66	1.86
	40%	0.67	3.28	0.64	1.41
7	0%	0.65	4.25	0.69	1.97
	20%	0.65	4.15	0.66	1.77
	40%	0.69	3.01	0.68	1.41
14	0%	0.66	4.27	0.68	1.93
	20%	0.65	1.67	0.65	0.71
	40%	0.70	2.85	0.69	1.38
21	0%	0.66	4.25	0.68	1.91
	20%	0.66	0.65	0.63	0.27
	40%	0.74	1.09	0.63	0.51
36	0%	0.65	4.19	0.68	1.85
	20%	0.72	0.27	0.55	0.11
	40%	0.78	0.48	0.44	0.17
51	0%	0.71	0.95	0.77	0.18
	20%	0.77	0.22	0.44	0.18
	40%	0.78	0.45	0.63	0.08
100	0%	0.73	0.47	0.61	0.18
	20%	0.89	0.23	0.39	0.18
	40%	0.80	0.41	0.63	0.08
120	0%	0.74	0.42	0.60	0.18
	20%	0.80	0.38	0.66	0.18
	40%	0.78	0.29	0.56	0.08
130	0%	0.71	0.40	0.61	0.18
	20%	0.77	0.40	0.59	0.18
	40%	0.78	0.21	0.49	0.08

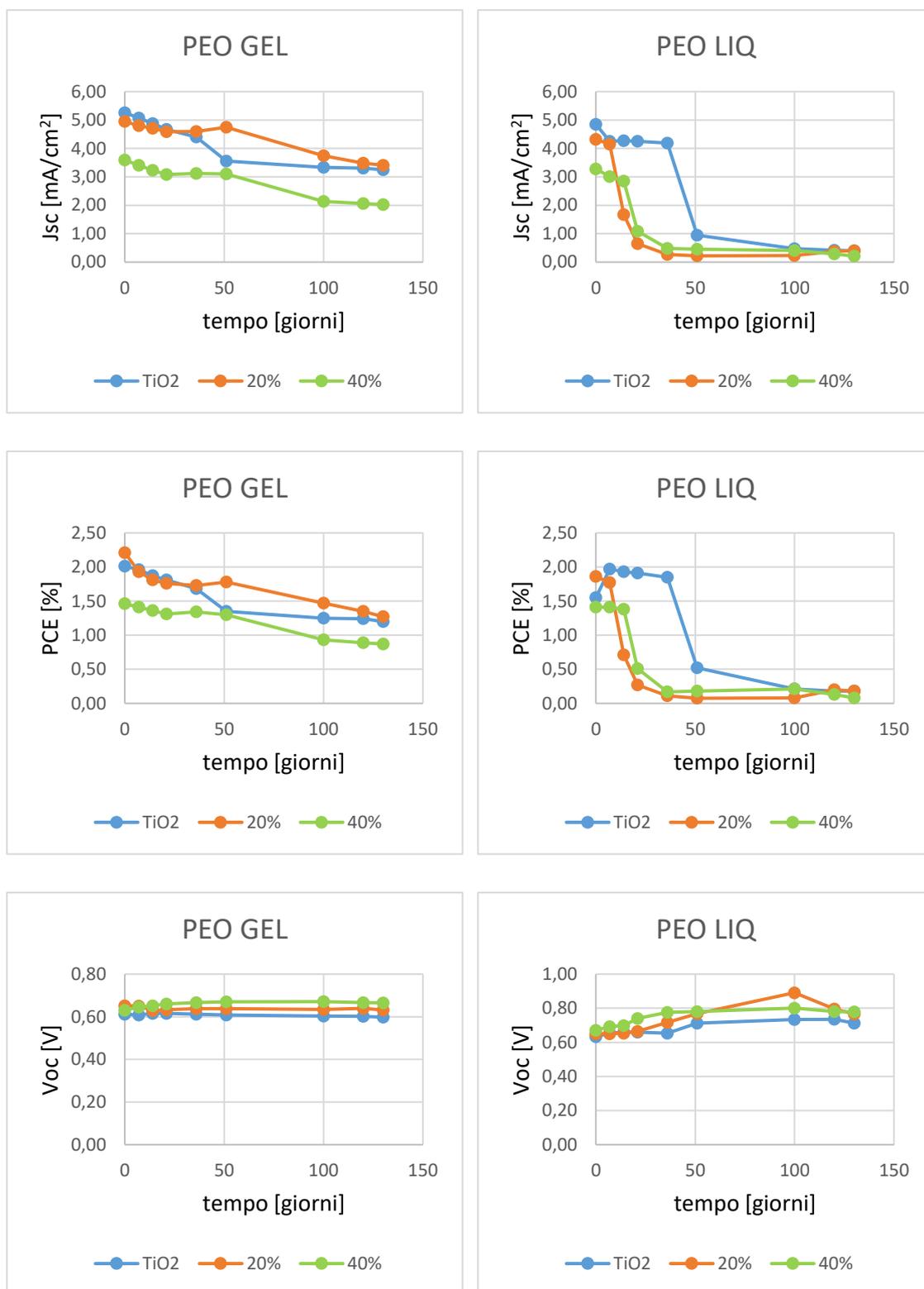


Figura 5.15: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Le misure di invecchiamento sono state condotte su celle conservate in condizioni di buio e monitorate per 130 giorni.

Anche in questo caso, come per il PEG, l'aggiunta dell'additivo tende a migliorare la stabilità delle celle nel tempo, fenomeno visibile soprattutto per le celle con elettrolita gel, mentre nel caso di elettrolita liquido le prestazioni della cella diminuiscono già dopo una settimana (20% w/w) o due (40% w/w). Tale differenza può essere attribuita anche in questo caso alla maggior tendenza dell'elettrolita liquido ad evaporare attraverso le imperfezioni della sigillatura.

5.2.5 Additivo propilene carbonato

Il propilene carbonato è un estere carbonato del glicole propilenico. È una molecola chirale, classificata come diolo, molto utilizzato come solvente polare nell'industria chimica. Commercialmente si presenta come un liquido incolore e inodore [65].

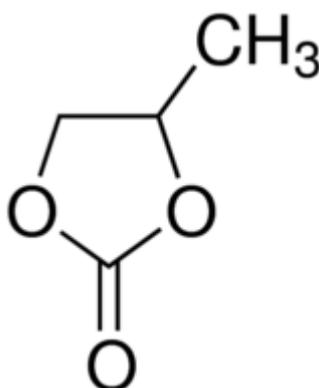


Figura 5.16: Formula di struttura del propilene carbonato [42].

L'effetto del propilene carbonato sui parametri fotovoltaici della cella è visibile in Tabella 5.11.

5.2.5.1 Parametri fotovoltaici

Tabella 5.11: Parametri fotovoltaici medi delle celle additivate con propilene carbonato a diverse concentrazioni misurate 24 h dopo la chiusura.

GEL				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.02	4.55±0.66	0,60±0,02	1.84±0.32
20% w/w	0.62±0.01	4.77±0.58	0,63±0,02	2.04±0.27
40% w/w	0.64±0.01	4.08±0.55	0,62±0,02	1.73±0.19

LIQUIDE				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.01	4.36±0.39	0,58±0,05	1.53±0.07
20% w/w	0.66±0.01	5.26±0.55	0,67±0,02	2.31±0.23
40% w/w	0.64±0.01	3.42±0.19	0,64±0,01	1.38±0.10

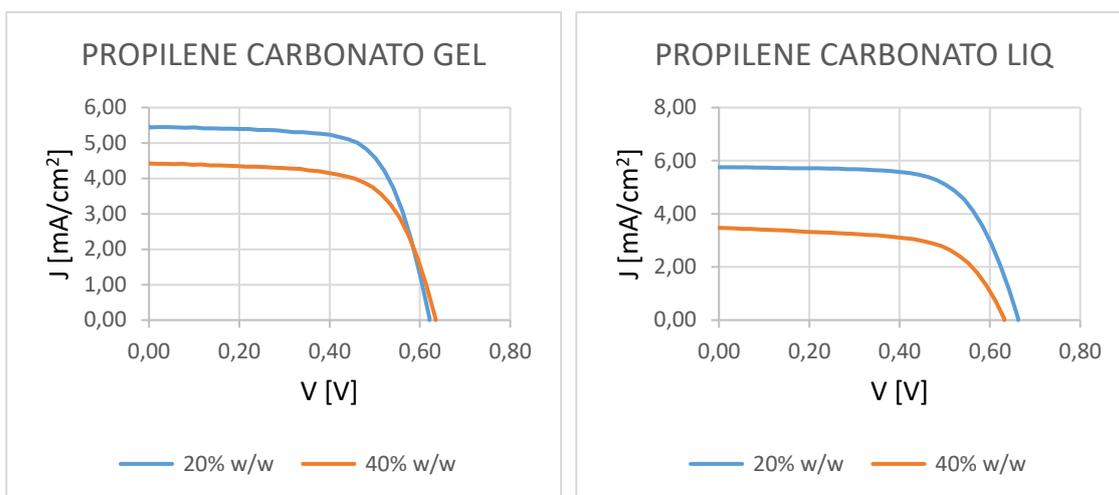
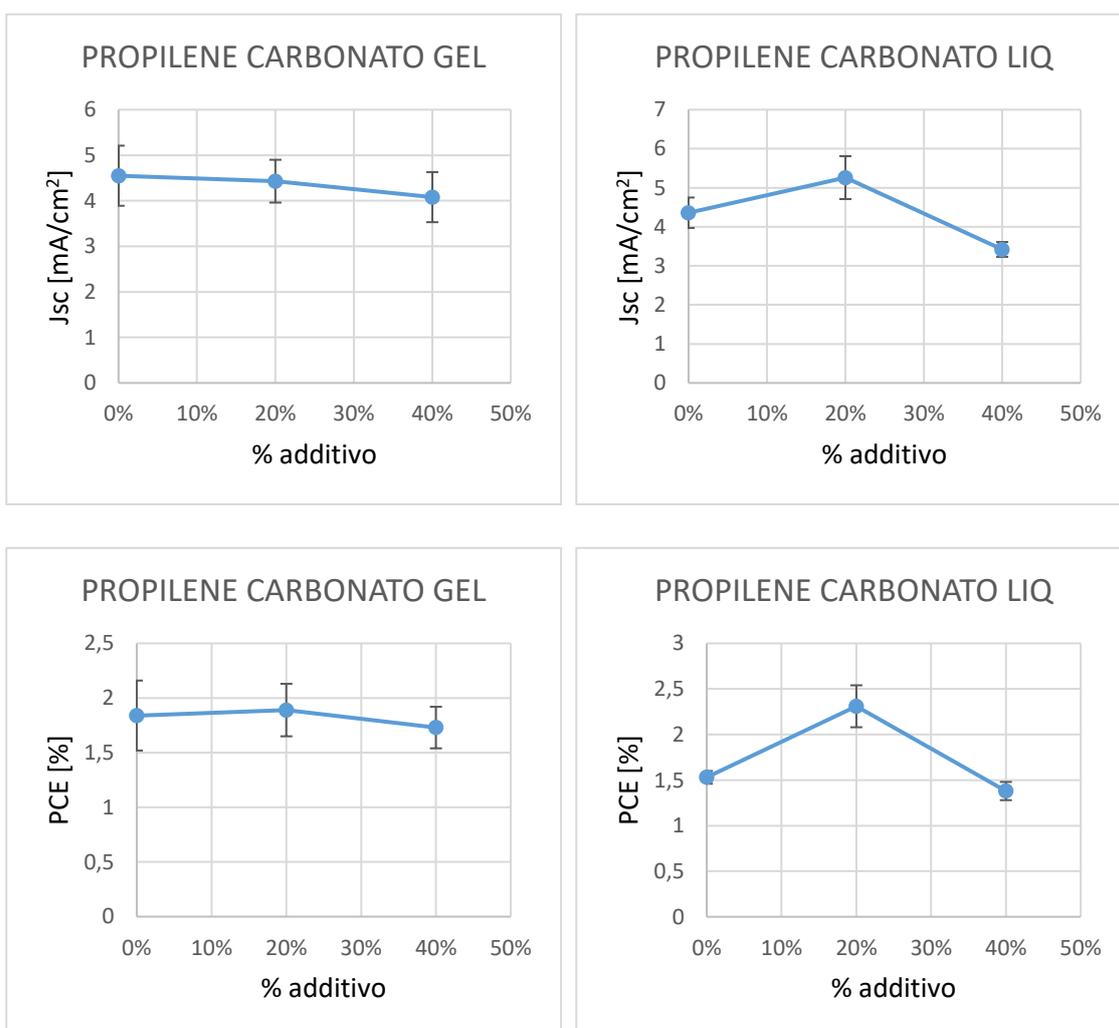


Figura 5.17: Curve J-V per i campioni contenenti 20% (blu) e 40% (arancione) di PC.



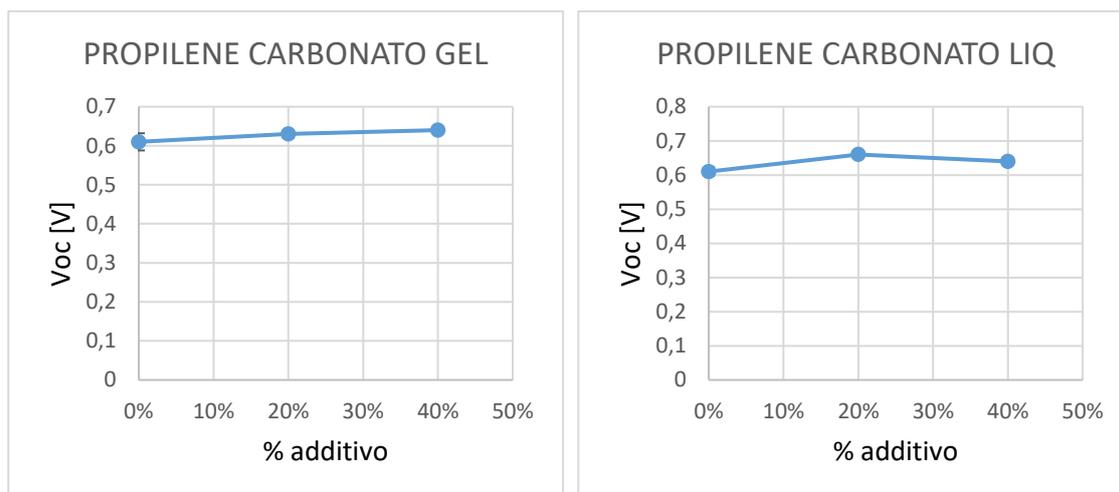


Figura 5.18: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo PC all'interno della pasta di titania per DSSC chiuse con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Anche questo additivo migliora le prestazioni della cella come per il PEG. È possibile notare un aumento notevole della J_{sc} quando la concentrazione di additivo è del 20% nel caso di celle con elettrolita liquido, mentre per quantità più elevate di additivo all'interno della pasta si osserva una diminuzione della corrente, con valori minori rispetto alla cella standard in assenza di additivo. Con l'aggiunta del propilene carbonato all'interno della pasta è possibile anche riscontrare un aumento, seppur lieve, della V_{oc} della cella. L'effetto combinato dell'aumento della densità di corrente di cortocircuito e della tensione a circuito aperto si traduce in un incremento dell'efficienza della cella per valori intermedi di additivo. Il miglioramento dei parametri fotovoltaici risulta essere molto più marcato nel caso di elettrolita liquido. Pertanto è possibile ipotizzare che la struttura della titania derivante dall'aggiunta di tale additivo permetta molto più facilmente l'ingresso di un liquido rispetto ad un gel all'interno dei mesopori, e dunque nel caso di elettrolita liquido la bagnabilità dell'ossido sarà maggiore con conseguente netto miglioramento dei parametri fotovoltaici.

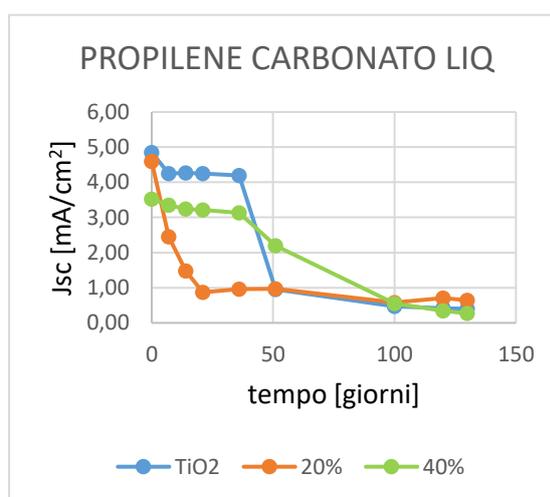
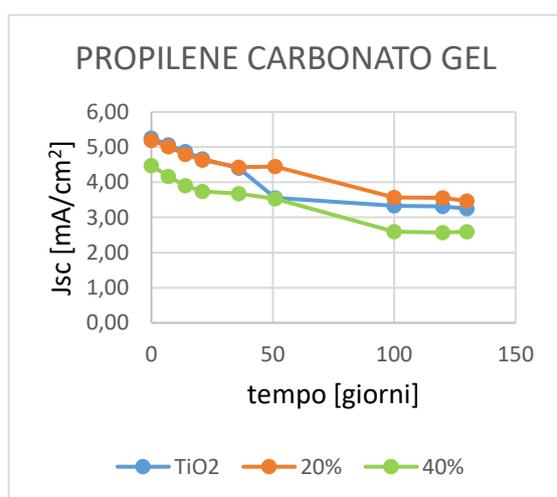
5.2.5.2 Test di invecchiamento

Tabella 5.12: Andamento dei parametri fotovoltaici delle celle additivate con propilene carbonato in funzione del tempo.

GEL					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.61	5.26	0.62	2.01
	20%	0.63	5.19	0.69	2.27
	40%	0.64	4.48	0.66	1.89
7	0%	0.61	5.07	0.64	1.96
	20%	0.64	5.01	0.69	2.22
	40%	0.64	4.17	0.65	1.73
14	0%	0.62	4.88	0.62	1.87
	20%	0.63	4.79	0.65	1.96
	40%	0.64	3.90	0.66	1.64
21	0%	0.62	4.67	0.63	1.81
	20%	0.63	4.63	0.65	1.89
	40%	0.64	3.74	0.65	1.57
36	0%	0.61	4.40	0.62	1.68
	20%	0.63	4.43	0.65	1.83
	40%	0.65	3.68	0.65	1.55
51	0%	0.61	3.56	0.63	1.35
	20%	0.63	4.45	0.63	1.77
	40%	0.65	3.53	0.65	1.50
100	0%	0.60	3.33	0.62	1.25
	20%	0.62	3.57	0.63	1.40
	40%	0.60	2.60	0.65	1.08
120	0%	0.62	3.31	0.62	1.24
	20%	0.64	3.56	0.61	1.35
	40%	0.60	2.57	0.66	1.07
130	0%	0.64	3.25	0.62	1.20
	20%	0.64	3.47	0.61	1.29
	40%	0.60	2.60	0.65	1.08

LIQUIDE					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.63	4.85	0.53	1.55
	20%	0.65	4.59	0.69	2.07
	40%	0.63	3.52	0.63	1.39

7	0%	0.65	4.25	0.69	1.97
	20%	0.68	2.45	0.66	1.09
	40%	0.65	3.35	0.63	1.36
14	0%	0.66	4.27	0.68	1.93
	20%	0.67	1.48	0.65	0.64
	40%	0.65	3.24	0.62	1.31
21	0%	0.66	4.25	0.68	1.91
	20%	0.68	0.87	0.65	0.37
	40%	0.65	3.21	0.62	1.29
36	0%	0.65	4.19	0.68	1.85
	20%	0.69	0.96	0.67	0.43
	40%	0.65	3.13	0.62	1.27
51	0%	0.71	0.95	0.76	0.52
	20%	0.68	0.97	0.68	0.44
	40%	0.66	2.20	0.67	0.96
100	0%	0.73	0.47	0.61	0.21
	20%	0.73	0.58	0.64	0.26
	40%	0.67	0.55	0.66	0.25
120	0%	0.74	0.42	0.60	0.18
	20%	0.70	0.71	0.64	0.32
	40%	0.69	0.34	0.70	0.16
130	0%	0.71	0.40	0.61	0.18
	20%	0.71	0.64	0.63	0.28
	40%	0.73	0.27	0.57	0.12



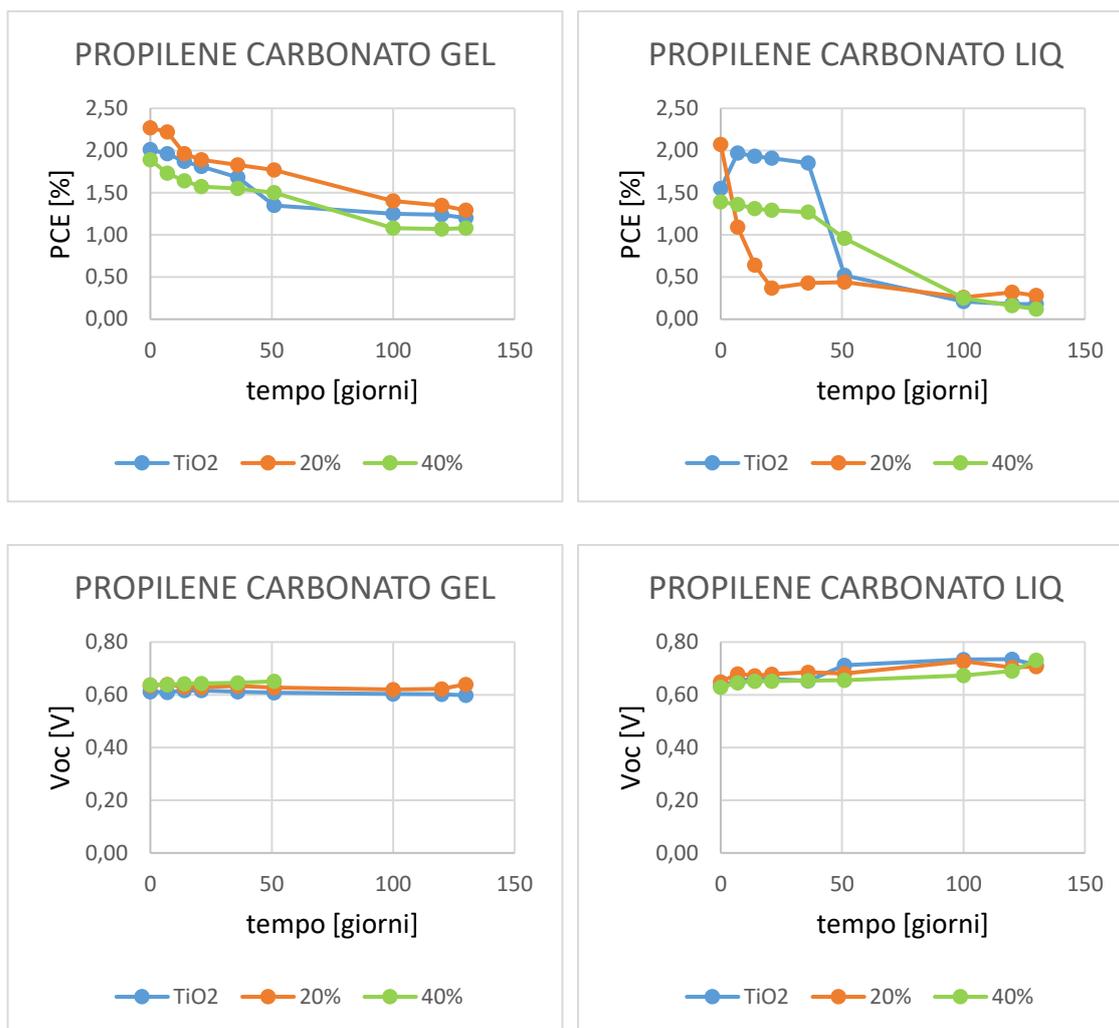


Figura 5.19: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Le misure di invecchiamento sono state condotte su celle conservate in condizioni di buio e monitorate per 130 giorni.

Il valore della J_{sc} e della PCE tende a diminuire col tempo, mentre il valore della V_{oc} aumenta leggermente. Il *trend* di variazione dei parametri fotovoltaici in presenza del propilene carbonato è molto simile a quello che si avrebbe in assenza dell'additivo. Anche in questo caso si può notare come la cella liquida peggiori molto più velocemente rispetto alla corrispettiva gel.

5.2.6 Additivo gomma xantano

La gomma xantano è un polisaccaride naturale con diversi utilizzi in ambito industriale. Viene prodotta per via biochimica sfruttando la reazione di fermentazione del saccarosio ad opera dei batteri *Xanthomonas campestris*. È spesso impiegata come stabilizzante alimentare e utilizzata per modificare la reologia di un liquido. Infatti nel presente lavoro di tesi la gomma xantano viene adoperata, oltre che come additivo per la pasta di titania, anche per gelificare l'elettrolita acquoso liquido e ottenerne il corrispettivo in forma gel [65].

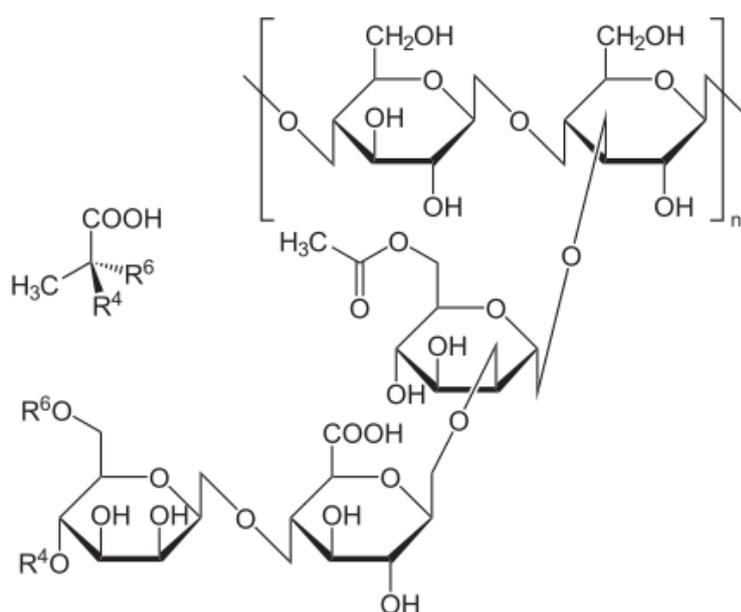


Figura 5.20: Formula di struttura della gomma xantano [42].

L'effetto di questo additivo sui parametri fotovoltaici della cella è riportato in Tabella 5.13.

5.2.6.1 Parametri fotovoltaici

Tabella 5.13: Parametri fotovoltaici medi delle celle additate con gomma xantano a diverse concentrazioni misurate 24 h dopo la chiusura.

GEL				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.02	4.55±0.66	0.66±0.04	1.84±0.32
20% w/w	0.60±0.03	3.31±0.55	0.70±0.06	1.35±0.25

40% w/w	0.64±0.02	3.90±0.19	0.65±0.04	1.63±0.08
----------------	-----------	-----------	-----------	-----------

LIQUIDE				
Conc.	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
0% w/w	0.61±0.01	4.36±0.39	0.58±0.05	1.53±0.07
20% w/w	0.64±0.01	4.34±0.09	0.60±0.02	1.91±0.07
40% w/w	0.64±0.01	4.17±0.38	0.64±0.02	1.83±0.12

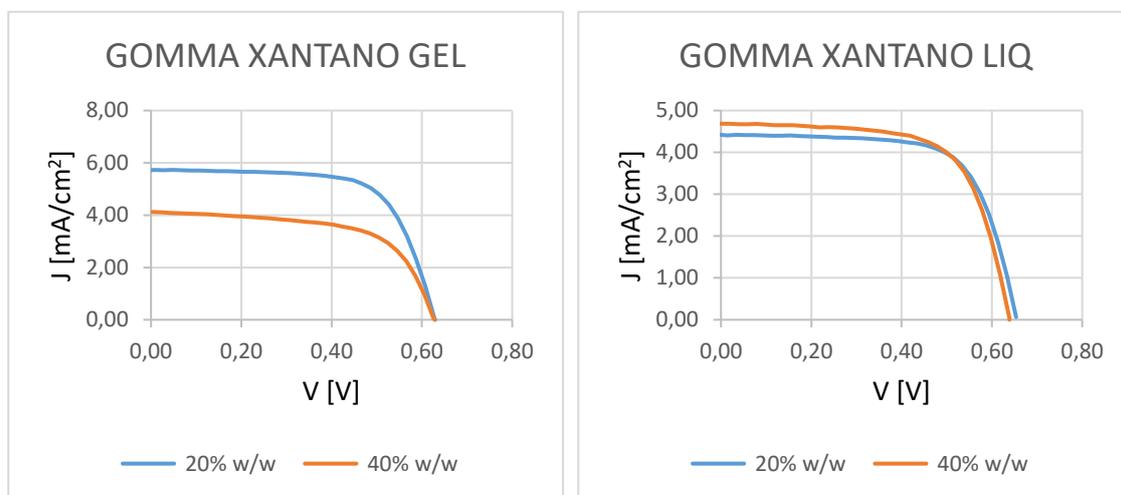
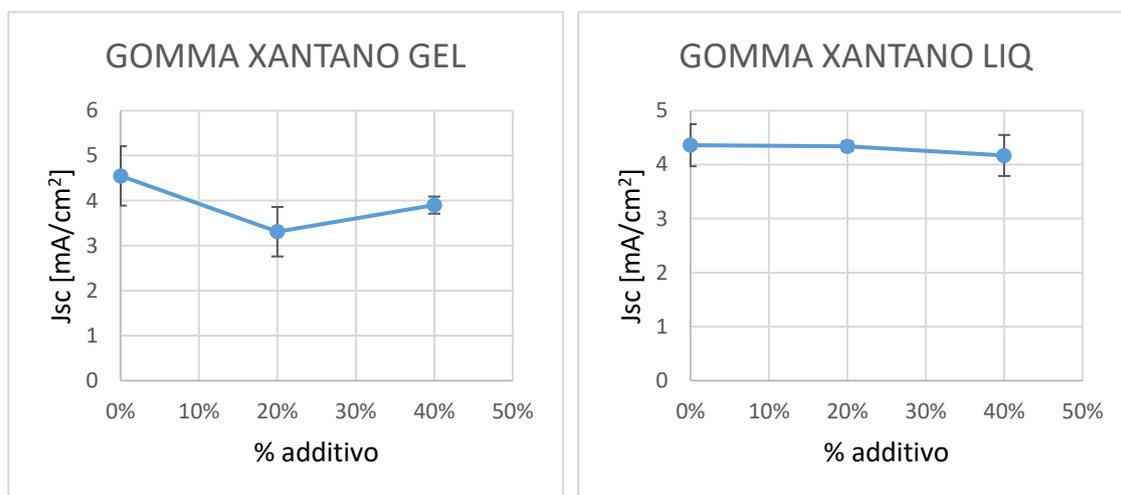


Figura 5.21: Curve J-V per i campioni contenenti 20% (blu) e 40% (arancione) di GX.



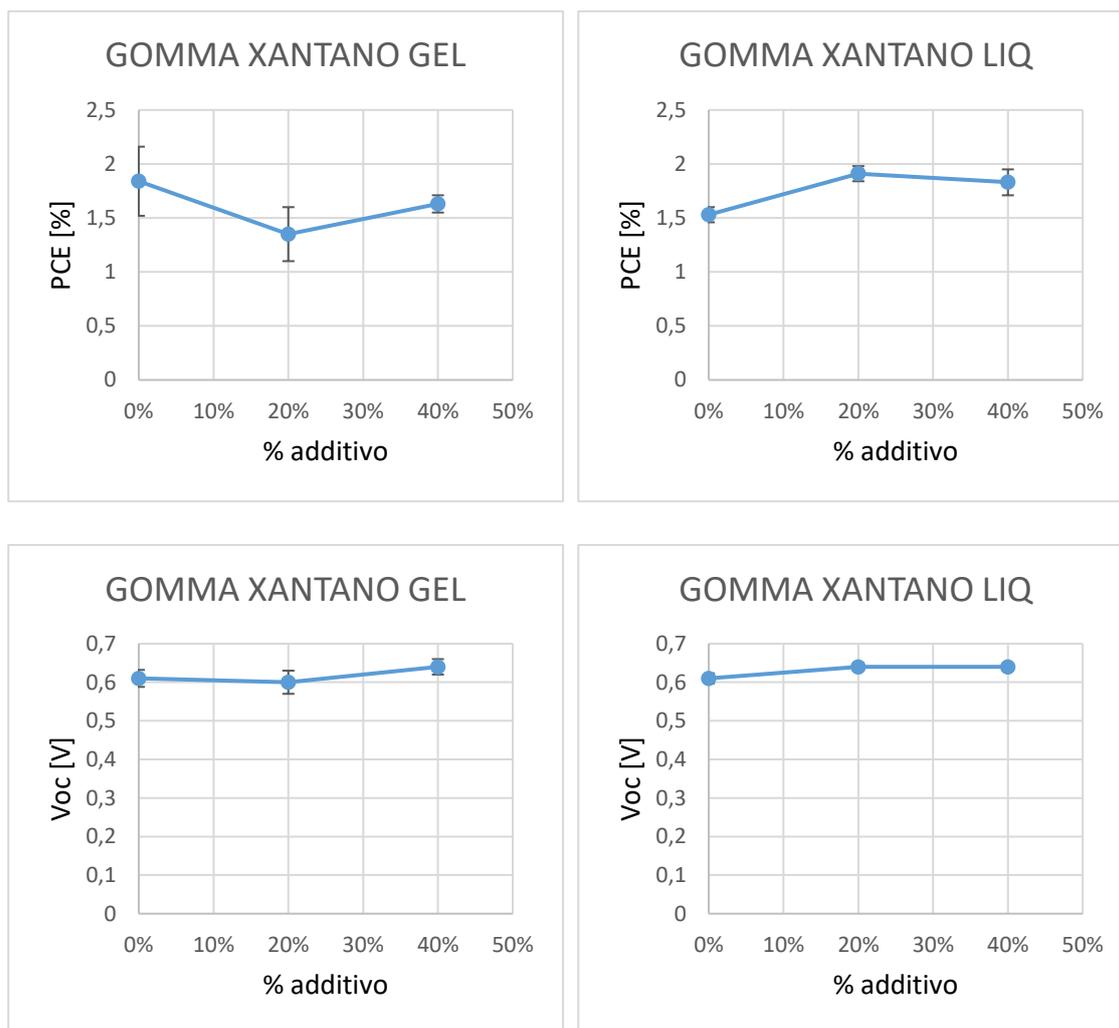


Figura 5.22: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo GX all'interno della pasta di titania per DSSC chiuse con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Con l'aggiunta della gomma xantano è possibile osservare un andamento diverso dei parametri fotovoltaici, dipendente dalla viscosità dell'elettrolita. Nel caso di elettrolita gel si nota un forte peggioramento delle prestazioni della cella, in maggior modo con l'aggiunta del 20% dell'additivo. Nel caso di celle utilizzando elettrolita liquido invece, si può apprezzare un lieve aumento dei parametri fotovoltaici. La spiegazione di tale comportamento può derivare da una maggiore bagnabilità dell'ossido nel caso di elettrolita liquido, fenomeno che non avviene utilizzando l'elettrolita gel, poiché la sua diffusione all'interno dei mesopori dell'ossido è ostacolata dall'elevata viscosità.

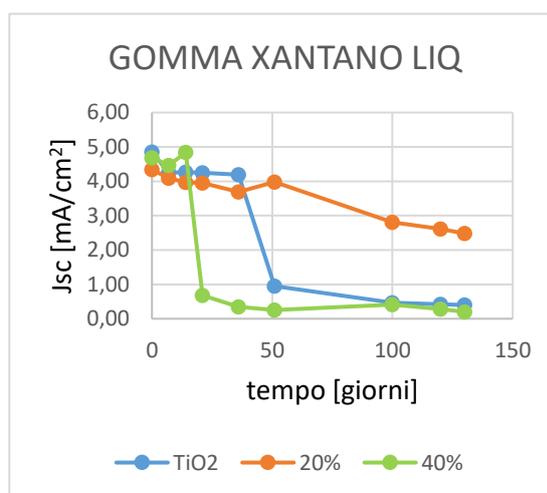
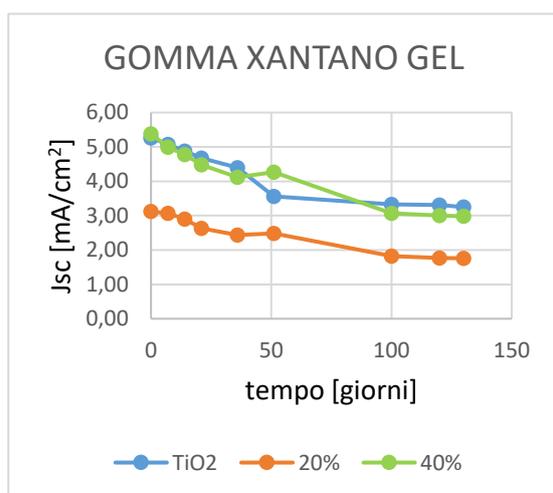
5.2.6.2 Test di invecchiamento

Tabella 5.14: Andamento dei parametri fotovoltaici delle celle additivate con gomma xantano in funzione del tempo.

GEL					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.61	5.26	0.62	2.01
	20%	0.63	5.21	0.63	2.13
	40%	0.62	3.89	0.62	1.61
7	0%	0.61	5.07	0.64	1.96
	20%	0.64	4.82	0.60	2.00
	40%	0.63	3.64	0.64	1.54
14	0%	0.62	4.88	0.62	1.87
	20%	0.65	4.52	0.59	1.93
	40%	0.63	3.53	0.63	1.49
21	0%	0.62	4.67	0.63	1.81
	20%	0.65	4.41	0.58	1.90
	40%	0.64	2.75	0.61	1.00
36	0%	0.61	4.40	0.62	1.68
	20%	0.66	4.11	0.59	1.78
	40%	0.64	2.75	0.62	1.00
51	0%	0.61	3.56	0.63	1.35
	20%	0.66	4.09	0.58	1.77
	40%	0.64	2.70	0.60	1.03
100	0%	0.60	3.33	0.62	1.25
	20%	0.56	1.82	0.59	0.60
	40%	0.64	3.07	0.61	1.19
120	0%	0.60	3.31	0.62	1.24
	20%	0.56	1.77	0.58	0.58
	40%	0.64	3.00	0.62	1.17
130	0%	0.60	3.25	0.62	1.20
	20%	0.55	1.76	0.58	0.57
	40%	0.64	2.98	0.61	1.15

LIQUIDE					
Giorni	Conc [w/w]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	PCE [%]
0	0%	0.63	4.85	0.53	1.55
	20%	0.66	3.82	0.66	1.70
	40%	0.65	3.67	0.67	1.57

7	0%	0.65	4.25	0.69	1.97
	20%	0.66	3.40	0.65	1.49
	40%	0.67	1.91	0.66	0.82
14	0%	0.66	4.27	0.68	1.93
	20%	0.66	3.27	0.64	1.44
	40%	0.69	0.96	0.63	0.41
21	0%	0.66	4.25	0.68	1.91
	20%	0.66	3.21	0.63	1.43
	40%	0.68	0.64	0.51	0.24
36	0%	0.65	4.19	0.67	1.85
	20%	0.66	3.09	0.63	1.39
	40%	0.69	0.71	0.57	0.29
51	0%	0.71	0.95	0.67	0.52
	20%	0.66	3.20	0.63	1.43
	40%	0.72	0.65	0.57	0.26
100	0%	0.73	0.47	0.77	0.21
	20%	0.62	2.81	0.63	1.09
	40%	0.69	0.41	0.52	0.15
120	0%	0.74	0.42	0.61	0.18
	20%	0.61	2.61	0.62	0.99
	40%	0.63	0.28	0.50	0.12
130	0%	0.71	0.40	0.60	0.18
	20%	0.61	2.48	0.61	0.93
	40%	0.63	0.20	0.69	0.09



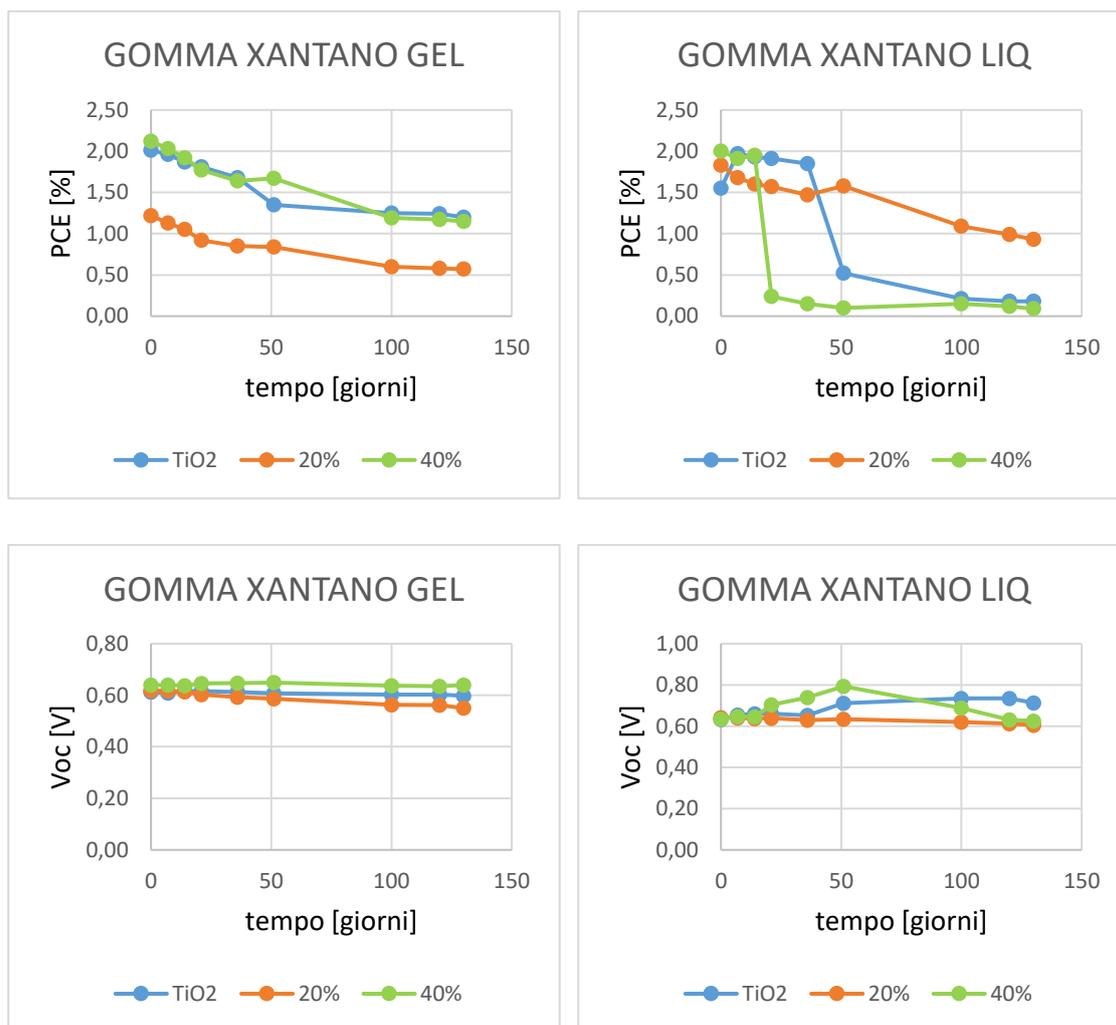


Figura 5.23: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per DSSC con elettrolita gel (a sinistra) e con elettrolita liquido (a destra).

Le misure di invecchiamento sono state condotte su celle conservate in condizioni di buio e monitorate per 130 giorni.

Si può osservare un andamento decrescente di tutti i parametri in funzione del tempo, con una velocità di decrescita molto vicina a quella misurata per la pasta di titania priva di additivo nel caso di elettrolita gel. Nelle DSSC utilizzando elettrolita liquido si può osservare una brusca caduta della J_{sc} e quindi della PCE nelle celle con 40% di additivo dopo soli 20 giorni, fenomeno attribuibile anche in questo caso ad una sigillatura non ottimale della cella.

5.2.7 Confronto parametri fotovoltaici

Si possono osservare di seguito dei grafici riassuntivi che permettono di individuare chiaramente quale tra gli additivi utilizzati abbia migliorato maggiormente le prestazioni delle celle.

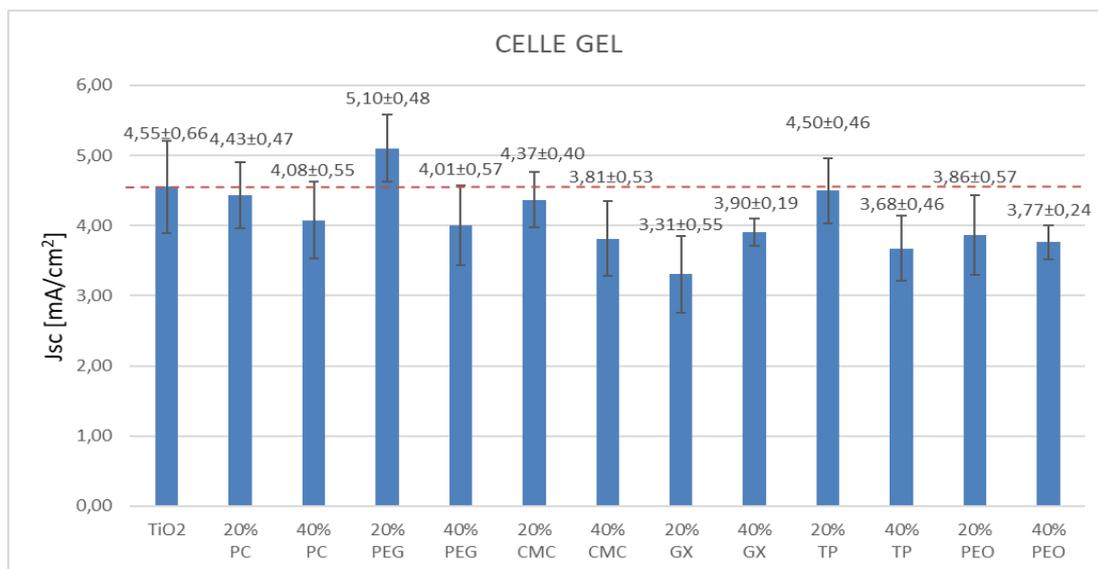


Figura 5.24: Andamento della J_{sc} in funzione degli additivi e delle concentrazioni, nel caso di elettrolita gel. Per confronto la linea tratteggiata in rosso riporta il valore medio della densità di corrente di corto circuito delle celle prive di additivo.

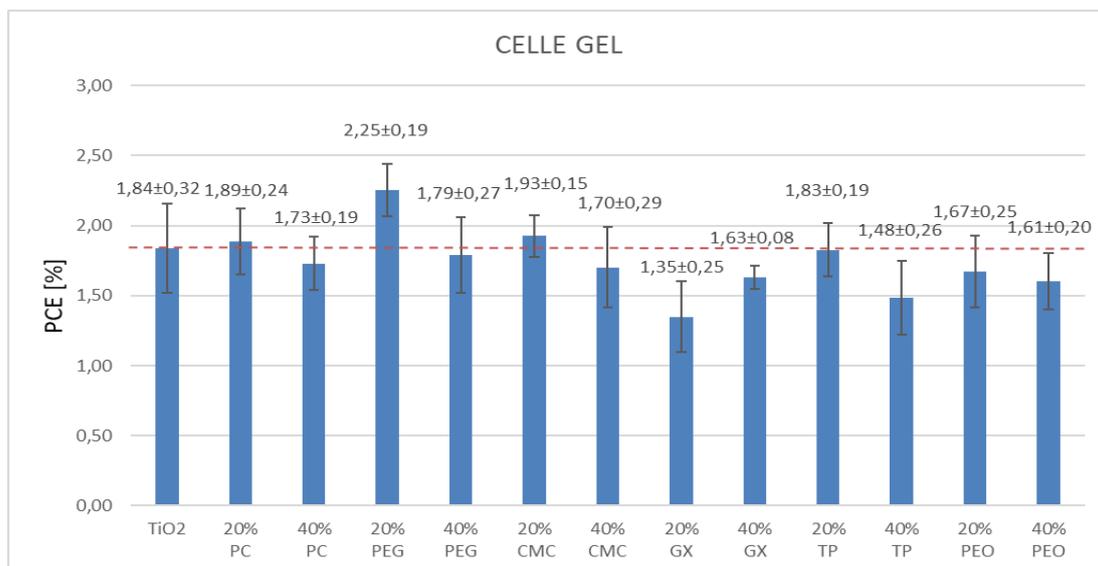


Figura 5.25: Andamento della PCE in funzione degli additivi e delle concentrazioni, nel caso di elettrolita gel. Per confronto la linea tratteggiata in rosso riporta il valore medio dell'efficienza delle celle prive di additivo.

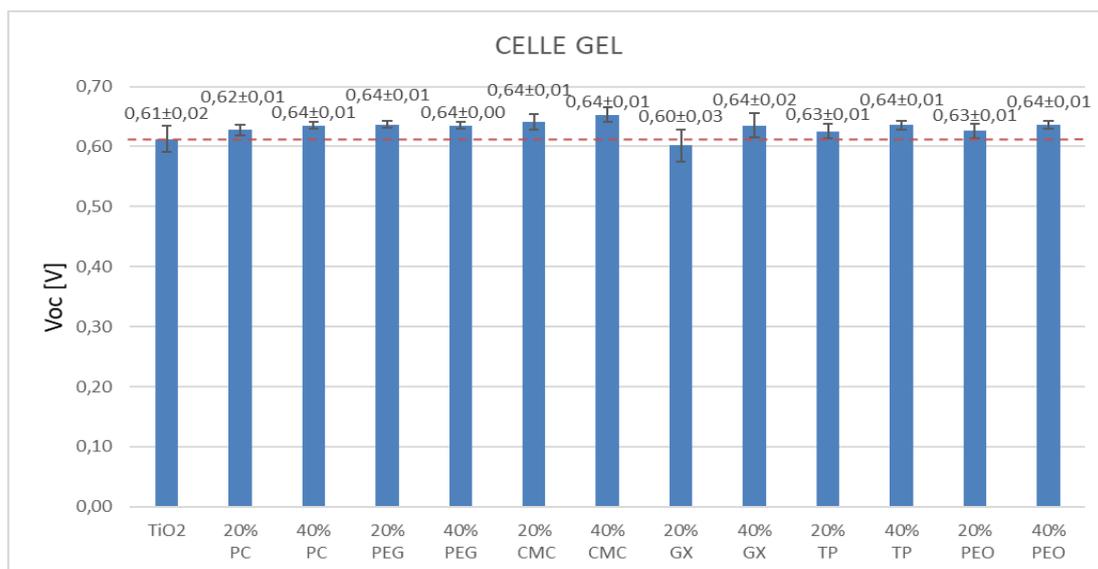


Figura 5.26: Andamento della V_{oc} in funzione degli additivi e delle concentrazioni, nel caso di elettrolita gel. Per confronto la linea tratteggiata in rosso riporta il valore medio della tensione a circuito aperto delle celle prive di additivo.

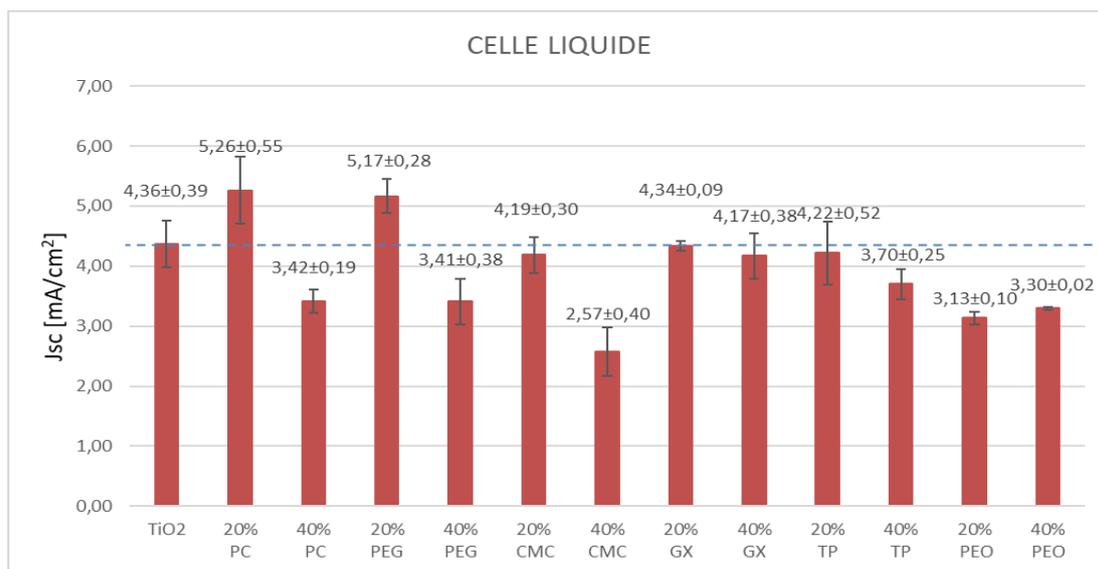


Figura 5.27: Andamento della J_{sc} in funzione degli additivi e delle concentrazioni, nel caso di elettrolita liquido. Per confronto la linea tratteggiata in blu riporta il valore medio della densità di corrente di corto circuito delle celle prive di additivo.

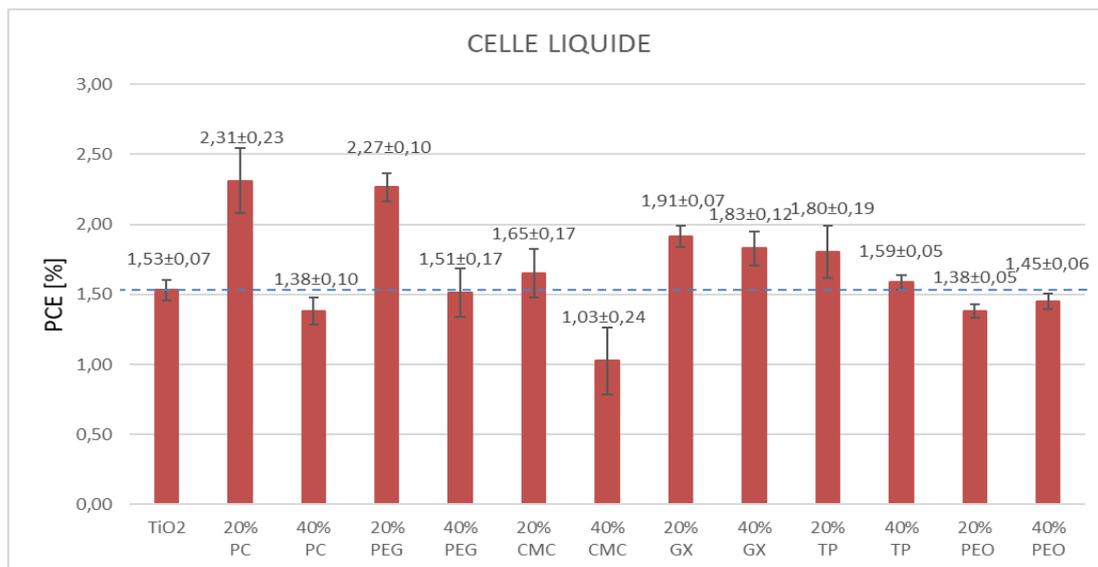


Figura 5.28: Andamento della PCE in funzione degli additivi e delle concentrazioni, nel caso di elettrolita liquido. Per confronto la linea tratteggiata in blu riporta il valore medio dell'efficienza delle celle prive di additivo.

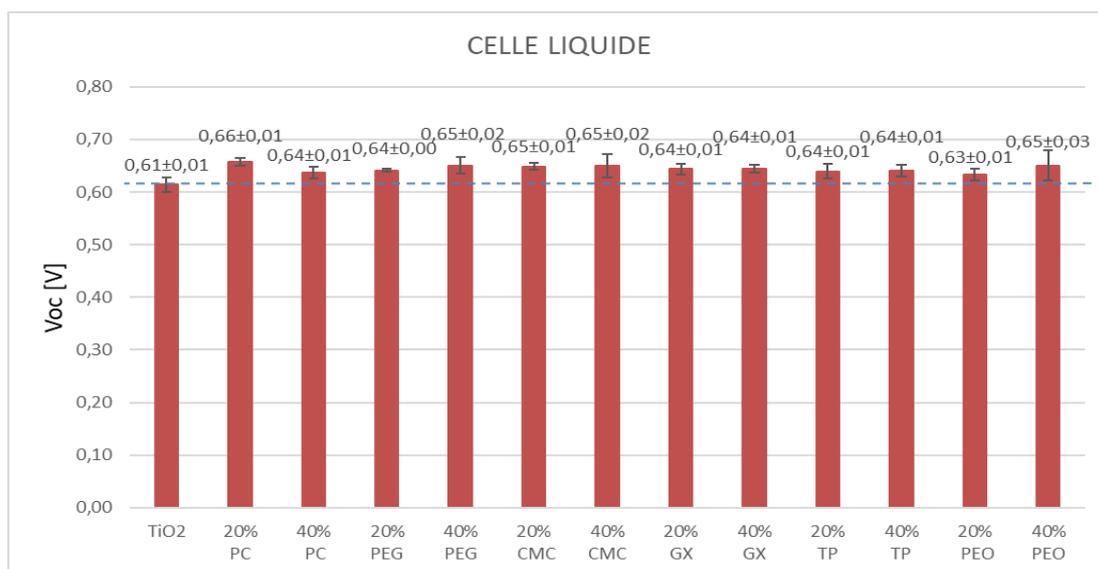


Figura 5.29: Andamento della V_{oc} in funzione degli additivi e delle concentrazioni, nel caso di elettrolita liquido. Per confronto la linea tratteggiata in blu riporta il valore medio della tensione a circuito aperto delle celle prive di additivo.

Negli istogrammi in Figura 5.24-5.29 è stata riassunta la variazione dei vari parametri fotovoltaici in seguito all'aggiunta di ogni additivo nelle concentrazioni del 20% e del 40% in peso. La linea orizzontale tratteggiata in ogni grafico rappresenta il valore del parametro considerato relativo alla pasta di titania in assenza di additivo.

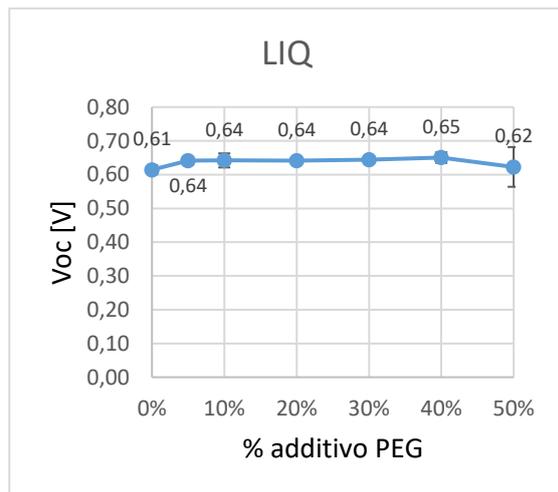
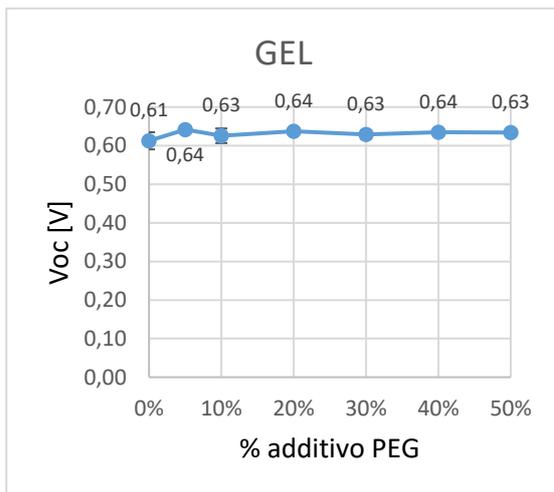
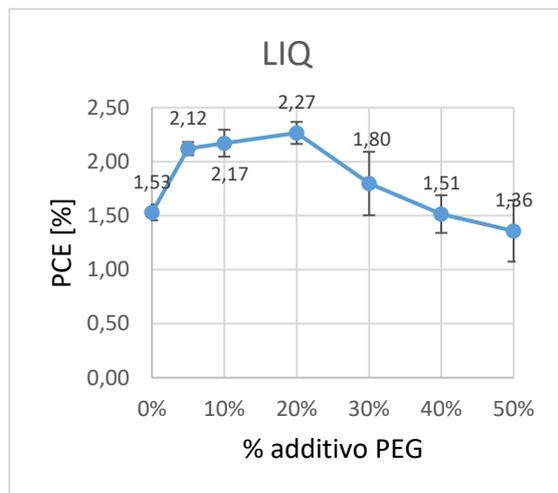
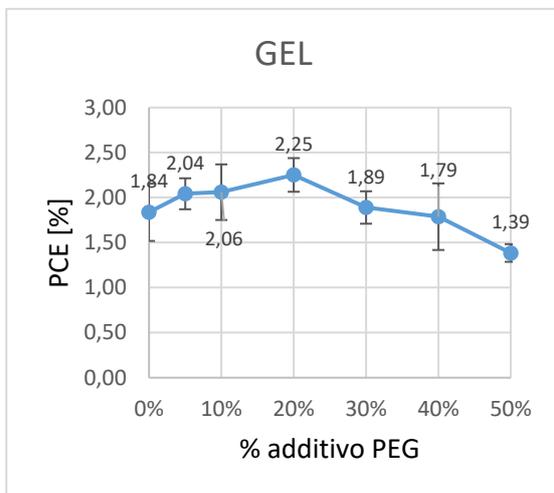
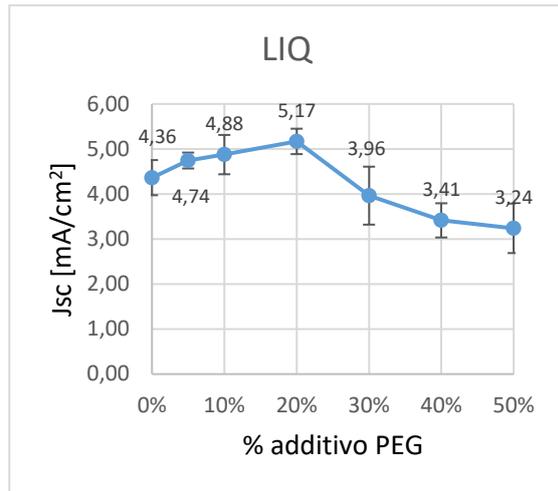
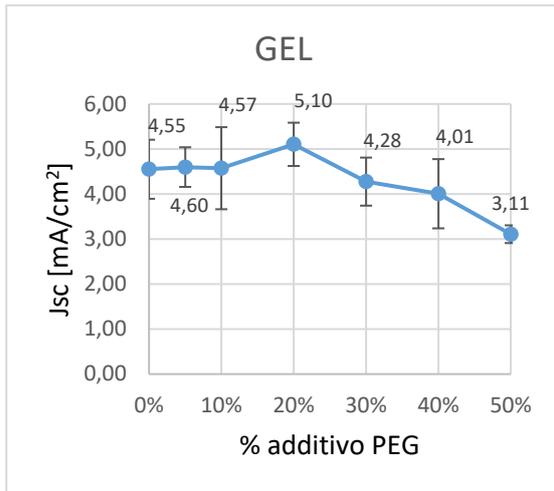
Nel caso delle celle con elettrolita gel è facilmente osservabile come l'unico additivo in grado di aumentare la J_{sc} al di sopra del valore standard del TiO_2 puro sia il polietilenglicole a basso peso molecolare, in entrambe le concentrazioni considerate. La PCE invece risulta migliorata, oltre che con l'aggiunta del PEG, anche con l'aggiunta del 20% di propilene carbonato e del 20% di carbossimetilcellulosa alla pasta di titania, tuttavia l'aumento percentuale in questi due ultimi casi è molto basso (+2% per il propilene carbonato e +5% per la carbossimetilcellulosa) mentre con il PEG si raggiungono efficienze molto più elevate (+27% con l'aggiunta del 20% di additivo e +23% con l'aggiunta del 40%). La V_{oc} non subisce sostanziali variazioni, e l'aggiunta di ogni additivo considerato nelle due diverse concentrazioni favorisce un suo piccolo aumento (ad eccezione della cella con il 20% di gomma xantano).

5.2.8 Scelta additivo

Per le motivazioni spiegate nel paragrafo precedente l'additivo considerato nel portare avanti il lavoro di tesi è stato il polietilenglicole a basso peso molecolare.

5.2.8.1 Parametri fotovoltaici

Si è deciso di effettuare un'analisi più approfondita sugli effetti dell'additivo PEG sulla cella. In primo luogo sono stati realizzati anodi contenenti una concentrazione in peso variabile di PEG, per l'esattezza il 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% rispetto al quantitativo di pasta di titania utilizzata. I risultati dei parametri fotovoltaici ottenuti in funzione della diversa concentrazione di PEG sono riportati in Figura 5.30. Si può notare come la J_{sc} sia crescente con l'aumentare della percentuale di additivo fino al 20%, dopodiché si ha una forte decrescita. Un *trend* analogo lo si può osservare anche per la PCE, con un picco di efficienza in corrispondenza delle celle con il 20% di additivo. Per quanto riguarda la V_{oc} questa non presenta variazioni apprezzabili con il variare del quantitativo di PEG, e il suo valore rimane circa costante, così come avviene anche per il *fill factor*.



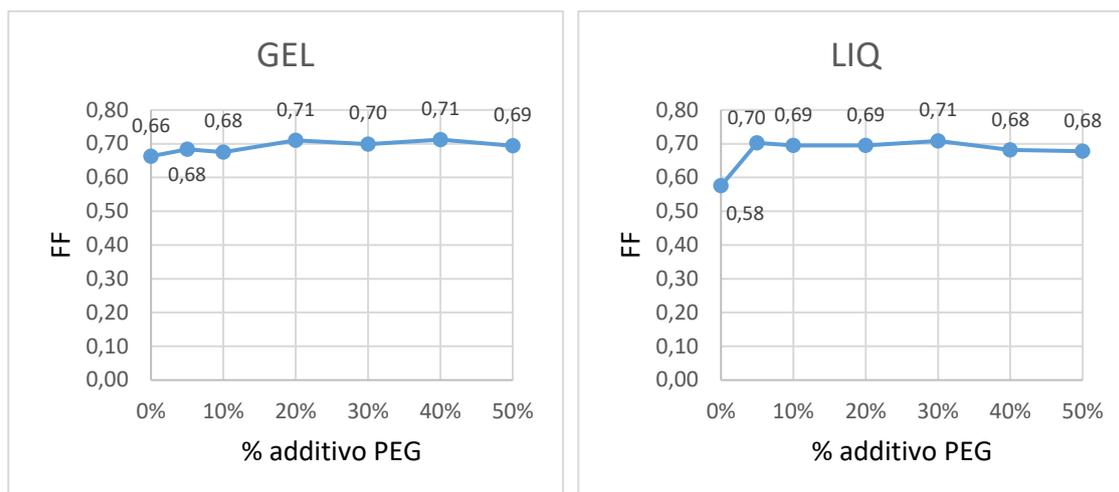


Figura 5.30: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della percentuale di additivo PEG aggiunta alla pasta di titania commerciale.

5.2.8.2 Test di invecchiamento

Le misure di invecchiamento sono state condotte su celle conservate in condizioni di buio, a temperatura ambiente, e monitorate per 100 giorni.

Si può osservare dalla Figura 5.31 un andamento circa costante per quanto riguarda la V_{oc} , sia nel caso di elettrolita liquido sia per le celle contenenti elettrolita gel. La J_{sc} e la PCE seguono invece un *trend* analogo: nel caso di elettrolita gel non si hanno sostanziali diminuzioni nel tempo, anzi, anche dopo 100 giorni le prestazioni della cella sono ancora ottimali. Nel caso dell'elettrolita liquido invece si verifica una caduta delle prestazioni a causa della perdita dell'elettrolita attraverso le imperfezioni presenti nel sigillante. Tuttavia questa drastica riduzione delle prestazioni avviene per tempi più lunghi se paragonata alle misure di invecchiamento delle celle prive di additivo.

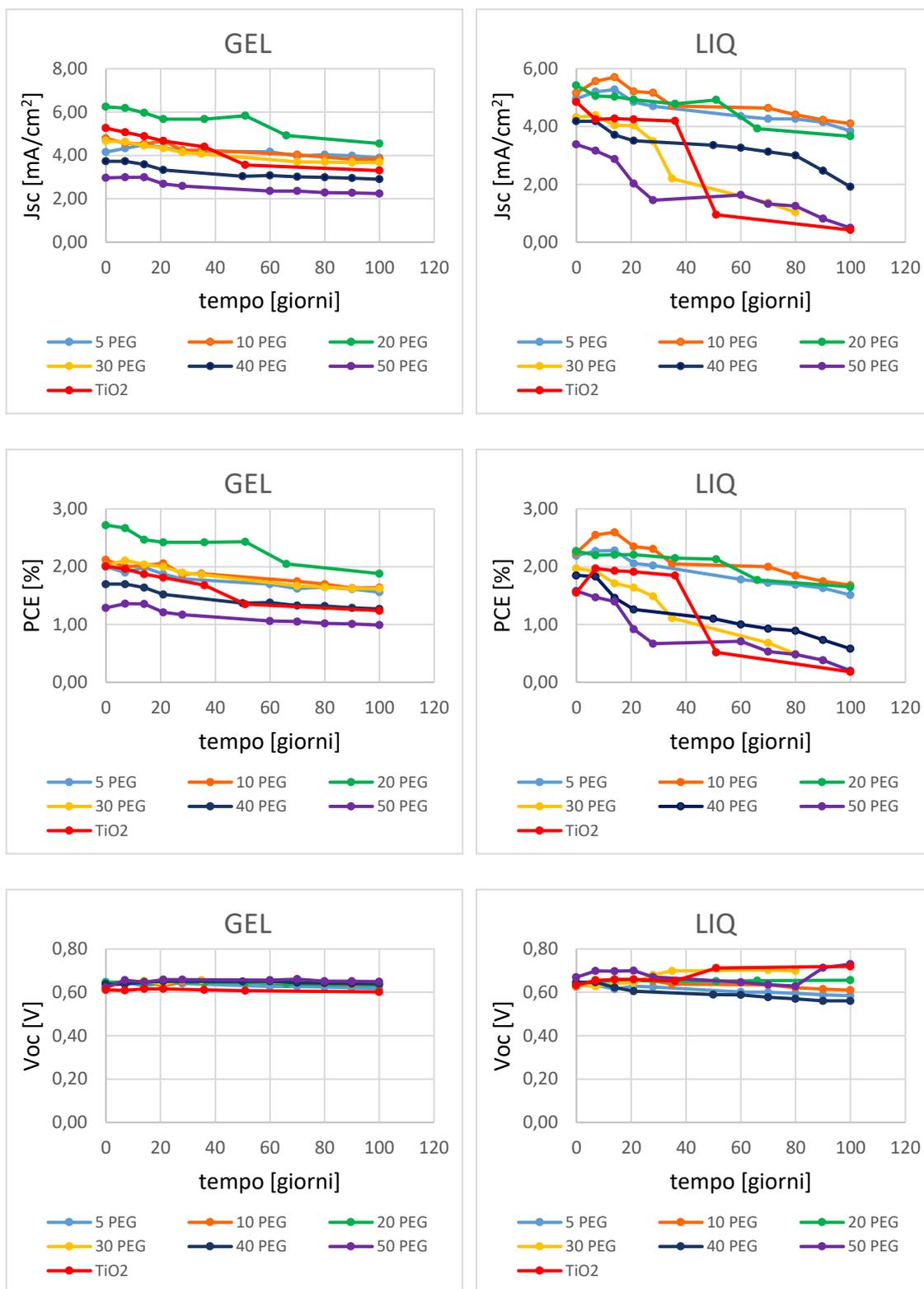
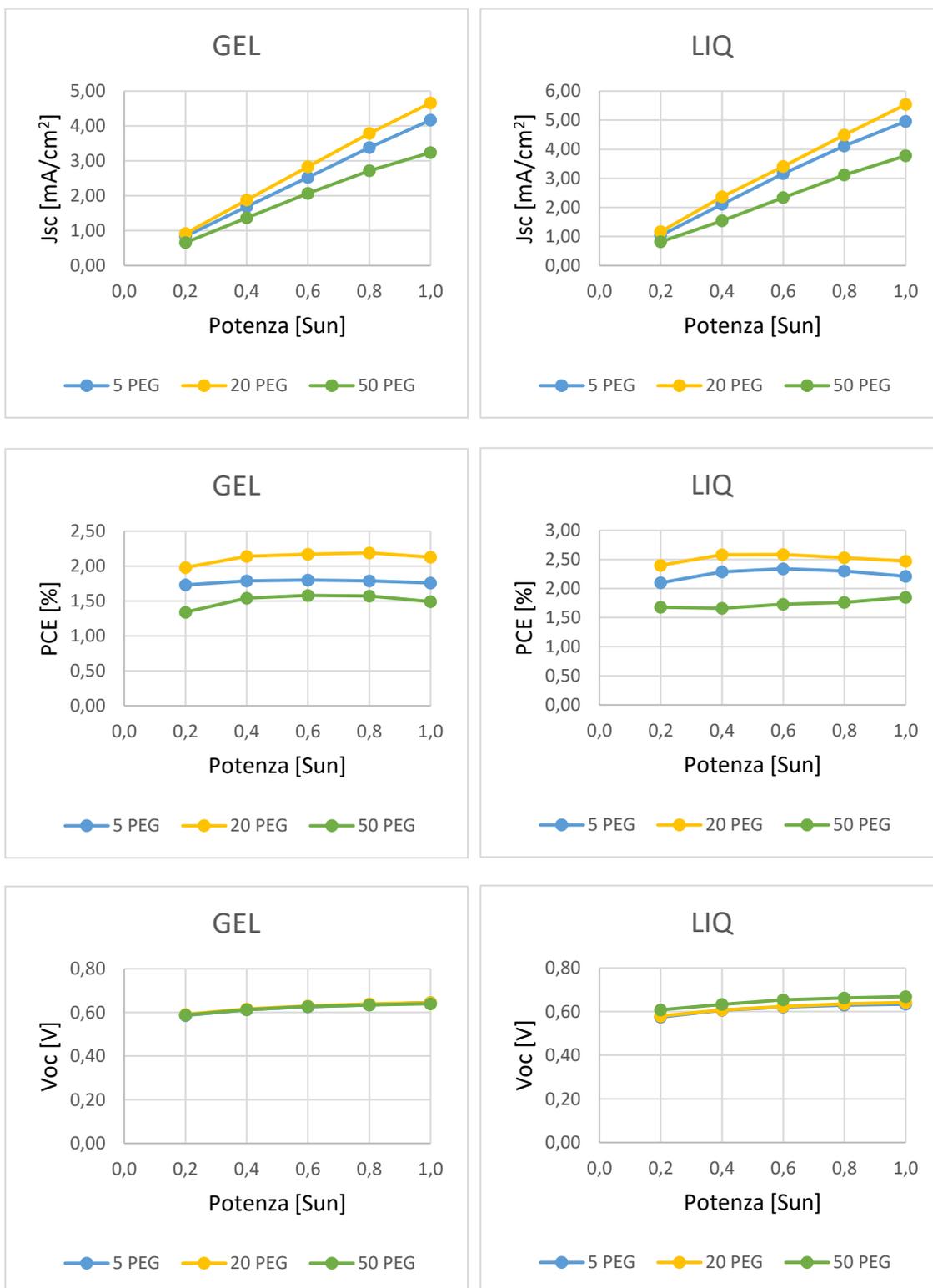


Figura 5.31: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione del tempo per celle fabbricate con fotoanodi a diversa composizione.

5.2.8.3 Variazione intensità luminosa



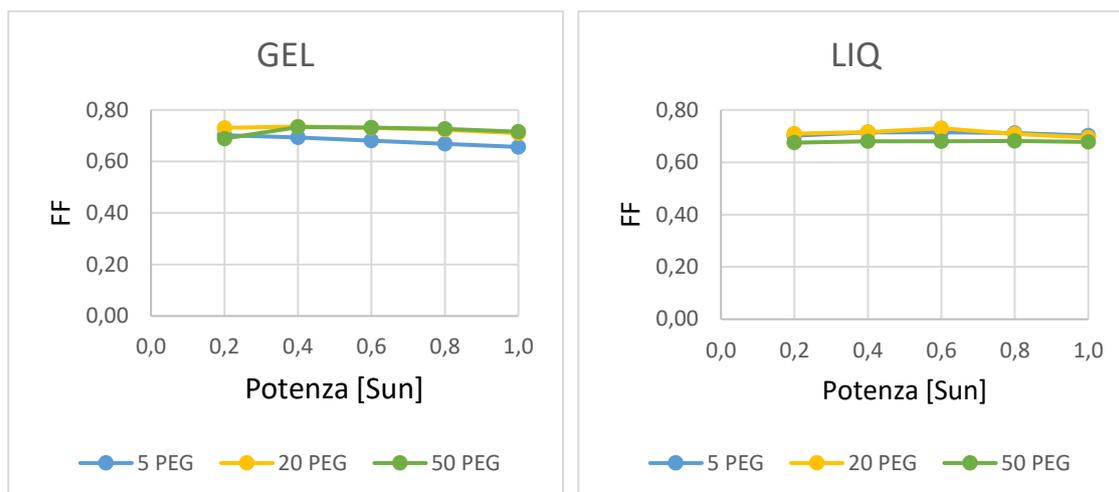


Figura 5.32: Andamento dei parametri fotovoltaici in funzione della potenza luminosa.

La Figura 5.32 le performance fotovoltaiche dei dispositivi sottoposti a diverse condizioni di intensità luminosa. In particolare le potenze luminose utilizzate sono state 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1 sun. Come ci si aspettava, il valore della J_{sc} decresce in modo linearmente proporzionale alla diminuzione dell'intensità luminosa. Anche la V_{oc} segue un andamento decrescente, tuttavia è molto meno dipendente dalla potenza luminosa che irradia la cella. Un *trend* particolare è quello della PCE, che mostra un massimo in corrispondenza di valori intermedi di illuminazione: questo trend può essere giustificato dal fatto che più bassa è l'intensità luminosa, minori sono i fotoni incidenti sulla superficie dell'ossido. Questi fotoni essendo meno numerosi vengono catturati in maniera molto più efficiente dal colorante, e di conseguenza la PCE della cella cresce. Tuttavia, in questo lavoro di tesi, l'aumento dell'efficienza col diminuire dell'intensità luminosa non è molto apprezzabile. Ricordando dall'equazione (4.4) che l'efficienza è il risultato del prodotto dei tre parametri fotovoltaici diviso per la potenza radiante, la causa di questo andamento insolito è da imputare al *fill factor*, che essendo già molto alto ad 1 sun, non cresce ulteriormente in maniera significativa al diminuire dell'intensità luminosa; contrariamente, in molti studi di letteratura si osserva l'incremento marcato del FF al diminuire dell'intensità luminosa, indicativo del minor impatto dei fenomeni resistivi di cella.

5.2.9 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Le misure di impedenza elettrochimica sono state condotte utilizzando come potenziostato il CH760D e utilizzando il programma di misura *AC impedance*, con un impulso di frequenza variabile tra 0.01 Hz e 10^5 Hz e ampiezza 10 mV. Durante la misura le celle sono anche state tenute ad un potenziale statico costante, pari a al valore della V_{oc} , $V_{oc} \pm 0.1$ V e $V_{oc} \pm 0.05$ V. Le celle sono state analizzate utilizzando un modello con circuito elettrico equivalente.

Attraverso questa analisi si possono studiare i tre processi caratteristici che avvengono all'interno di una cella:

1. il trasferimento di carica all'interfaccia tra elettrolita e elettrodo di platino;
2. il trasporto degli elettroni nello strato di titania e il fenomeno di ricombinazione tra elettrone e lacuna all'interfaccia fotoanodo/elettrolita;
3. la diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita.

Queste informazioni sono rappresentate graficamente sul diagramma di *Nyquist* ($\text{Re}(Z)$ vs $-\text{Im}(Z)$). Il grafico è idealmente composto da tre semicerchi, ad ognuno dei quali è possibile associare un valore di una determinata resistenza e che permettono di studiare i fenomeni caratteristici sopra descritti.

Per ricavare i dati di interesse è necessario effettuare una modellizzazione delle curve sperimentali. Questo processo, chiamato anche *fitting* delle curve sperimentali, prevede la descrizione del sistema assimilandolo ad un circuito elettrico equivalente.

Il circuito elettrico utilizzato per descrivere il sistema, è quello rappresentato in Figura 5.33:

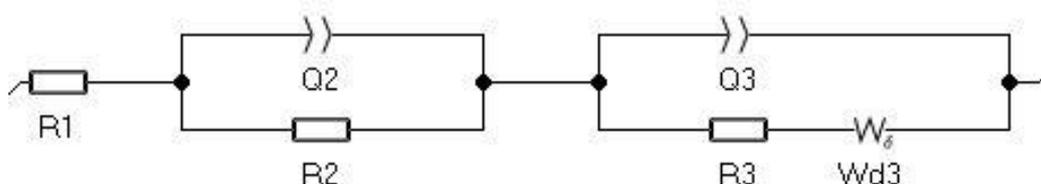


Figura 5.33: Circuito elettrico equivalente utilizzato per studiare i 3 processi caratteristici della cella.

in cui:

- $R1$ è la resistenza ohmica (resistenza in serie R_s), associata alla somma delle resistenze dell'elettrolita, del vetro conduttivo e dei contatti elettrici.
- $R2$ è la resistenza del controelettrodo (R_{Pt}), ed indica la resistenza del platino alla reazione di rigenerazione della coppia redox. Più questo valore è basso, più la cella lavora in condizioni ottimali.
- $R3$ è la resistenza al trasferimento di carica al fotoanodo (R_{TiO_2}), e misura la resistenza alla ricombinazione tra l'elettrone iniettato nella banda di conduzione della titania e la coppia redox ossidata. Essendo un valore inversamente proporzionale alla ricombinazione, deve essere il più alto possibile al fine di garantire il funzionamento corretto della cella.
- $Wd3$ corrisponde all'elemento Warburg, che tiene conto della diffusione finita delle specie ioniche della coppia redox attraverso l'elettrolita. Da questo elemento si può estrarre la resistenza di diffusione (R_d) e il tempo di diffusione (t_d).
- $Q2$ e $Q3$ associati in parallelo alle rispettive resistenze modellizzano le pseudo capacitance delle interfacce del sistema, rispettivamente le interfacce elettrolita/controelettrodo e elettrolita/fotoanodo. Sono elementi capacitivi che tengono conto della non idealità del sistema.

Tramite il software EClab è possibile procedere con la modellizzazione dei dati sperimentali. Un esempio di *fitting* è riportato in Figura 5.34, in cui i punti rappresentano i dati ottenuti sperimentalmente, mentre la linea continua rappresenta la modellizzazione tramite il circuito equivalente.

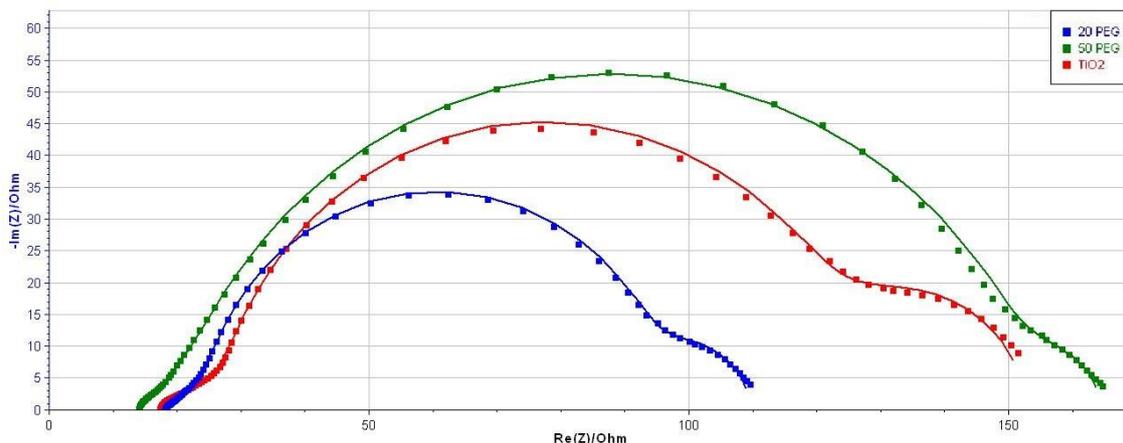


Figura 5.34: Nyquist plot delle celle in assenza di additivo (rosso), con il 20% di additivo (blu) e con il 50% di additivo in peso (verde).

Lo studio mediante spettroscopia d'impedenza è stato condotto in condizioni *dark* (cella non illuminata) sia al potenziale pari alla V_{oc} , sia facendo variare il potenziale in un intorno della V_{oc} .

Nei sistemi analizzati al potenziale uguale alla V_{oc} si sono ottenuti i seguenti risultati:

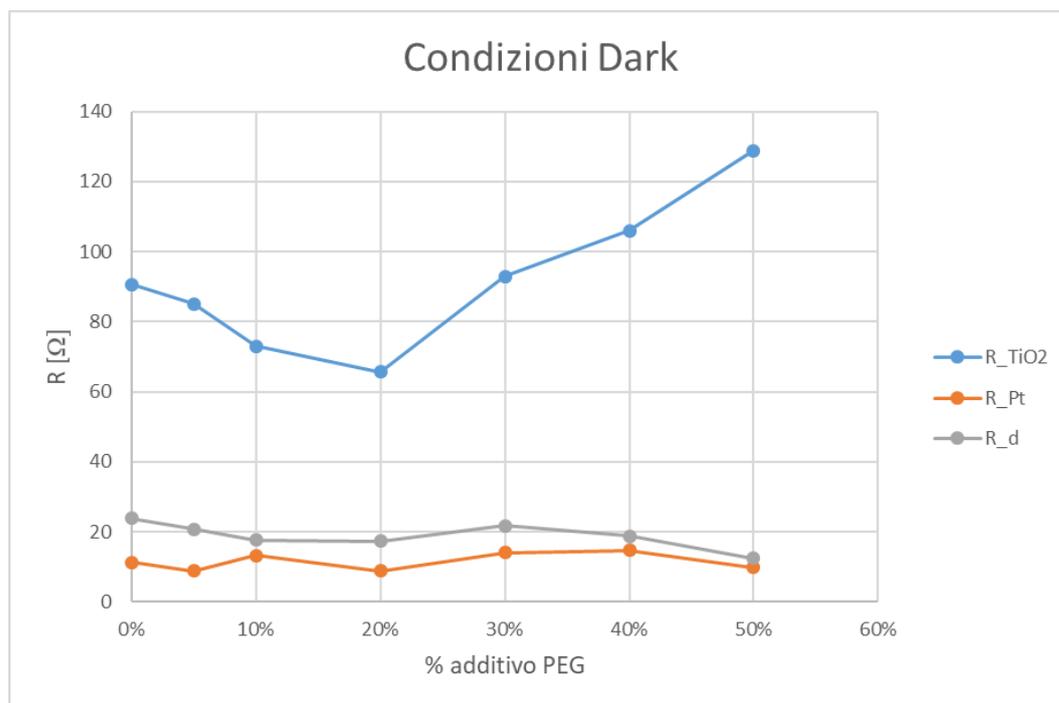


Figura 5.35: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche delle celle in condizioni di buio in funzione della percentuale di additivo presente nella pasta di titania.

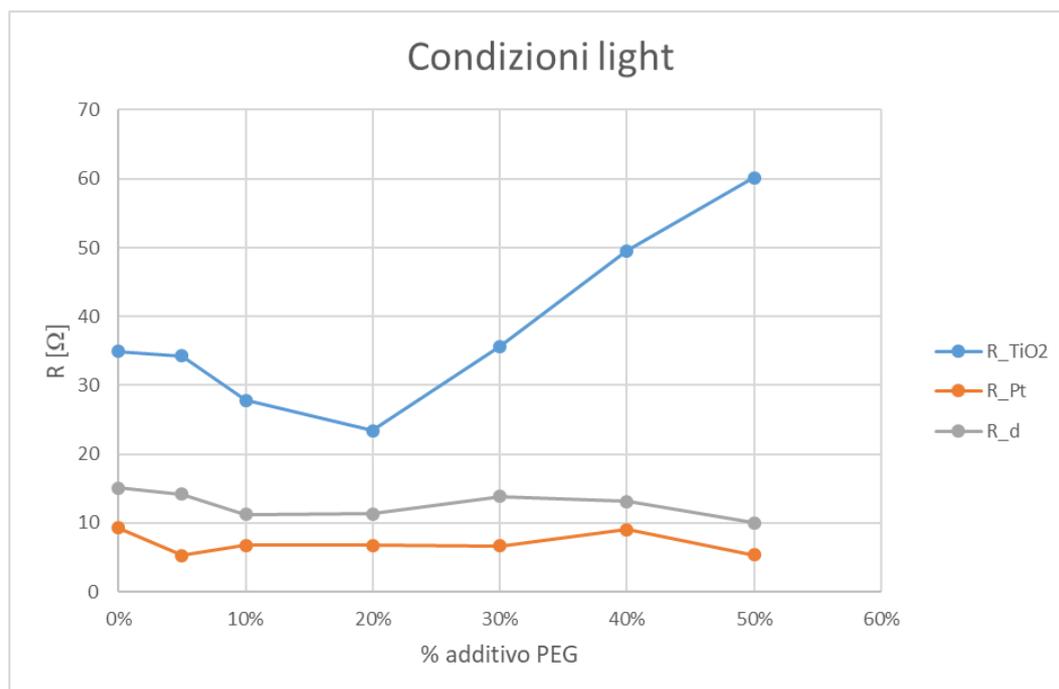


Figura 5.36: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche delle celle in condizioni di luce in funzione della percentuale di additivo presente nella pasta di titania.

Dal grafico sopra riportato è possibile notare che l'unico valore di resistenza che varia sensibilmente è la R_{TiO_2} , ovvero la resistenza associata al trasferimento di carica tra il fotoanodo e l'elettrolita. Analizzando i valori ottenuti è possibile dire che aumentando la quantità di additivo PEG all'interno della pasta di titania i fenomeni di ricombinazione aumentano (perché R_{TiO_2} diminuisce) fino alla cella con il 20% di PEG, dopodiché diminuiscono. Questo andamento può essere spiegato dal fatto che in corrispondenza del 20% di additivo abbiamo la massima corrente erogata dalle celle, e dunque anche i fenomeni di ricombinazione saranno maggiori, poiché circolano molti più elettroni nel sistema. Aumentando la quantità di additivo diminuisce la J_{sc} e quindi gli elettroni in gioco nel sistema, di conseguenza si riducono anche i fenomeni di ricombinazione.

Come ci si aspettava la R_{Pt} rimane invariata a seguito dell'aggiunta del PEG, questo perché non si è andati a modificare la composizione del contro elettrodo o dell'elettrolita. Anche il termine di diffusione R_d risulta essere abbastanza costante, a meno di piccole oscillazioni dovute ad errori sperimentali, poiché la natura e la quantità dell'elettrolita non vengono alterate. È dunque possibile concludere che l'aggiunta dell'additivo modifica soltanto il fotoanodo, e quindi interviene sui fenomeni di trasferimento di carica

tra colorante, TiO_2 ed elettrolita, mentre non interferisce con gli altri due fenomeni caratteristici del sistema.

Confrontando i grafici ottenuti da misure al buio, Figura 5.35, e misura alla luce, Figura 5.36, è chiaramente visibile che questi differiscono soltanto per la scala di misura sull'asse delle ordinate. Questo spostamento a valori di resistenza più bassi passando da misure al buio a misure sotto illuminazione può essere giustificato nei seguenti due modi:

1. In condizioni *light*, la cella è sottoposta ad un aumento di temperatura. Poiché le resistenze dei fenomeni elettrochimici hanno un andamento inversamente proporzionale alla temperatura, in condizioni di illuminazione si misurano resistenze minori che non in condizioni di buio. Tuttavia, avendo operato in questa tesi con un simulatore solare a sorgente fredda (*led*), questo fenomeno non è considerato come rilevante.
2. In condizioni *dark* gli unici elettroni circolanti nel sistema sono quelli generati dalla polarizzazione esterna, la cella di fatto non è in funzione e le resistenze generate al passaggio di questi elettroni sono maggiori. In condizioni di luce si ha già un movimento di elettroni dovuto al funzionamento del dispositivo, dunque gli elettroni generati imponendo il potenziale dall'esterno incontrano meno resistenza ad attraversare la cella.

I valori di R_{TiO_2} sono poi stati ricalcolati tenendo conto dello spessore dell'elettrodo, valutato tramite profilometria. In questo caso l'andamento della resistenza risulta essere piuttosto costante in funzione della percentuale di additivo utilizzato, in accordo con i valori di V_{oc} , anche essi costanti nello stesso intervallo di concentrazioni considerato.

Per ogni percentuale di additivo è stata poi effettuata l'analisi di impedenza facendo variare il potenziale nell'intorno della V_{oc} . Inizialmente è stato condotto uno studio preliminare per capire se l'analisi delle celle si dovesse svolgere a potenziale pari alla V_{oc} di ogni cella, e quindi un valore diverso per ogni DSSC, o considerando un potenziale uguale per tutte le celle, di valore pari alla media aritmetica dei diversi potenziali. I risultati ottenuti hanno evidenziato che non ci sono notevoli differenze nell'utilizzare il valore di V_{oc} proprio di ogni cella o il valore di V_{oc} mediato su tutte le celle considerate, poiché i due valori di tensione sono molto vicini tra di loro, in quanto le celle hanno un potenziale circa costante al variare della percentuale di additivo PEG. Per tale motivo si è proceduto ad analizzare le celle considerando come potenziale la propria V_{oc} . Si

riportano di seguito, in Figura 5.37, i diagrammi di Nyquist della cella con il 20% di additivo analizzata a potenziale pari alla propria V_{oc} e alla V_{oc} media.

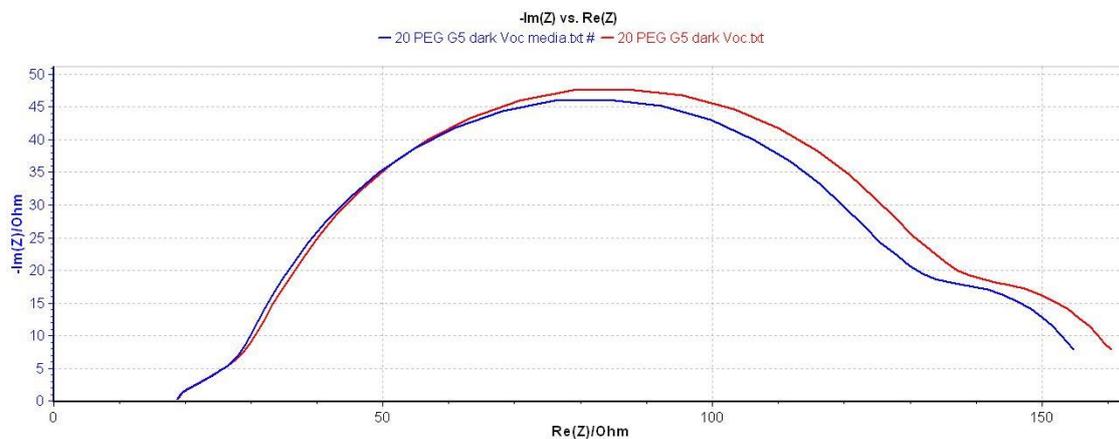


Figura 5.37: Confronto tra i diagrammi di Nyquist della cella con 20% di PEG. L'EIS è stata condotta al valore della V_{oc} propria della cella (curva rossa) e al valore della V_{oc} media di tutte le celle (curva blu).

Per tale motivo si è proceduto nell'analisi d'impedenza delle varie DSSC con diversa concentrazione di PEG considerando il valore di V_{oc} per ogni cella, e più precisamente analizzando i processi caratteristici imponendo il potenziale ai valori $V_{oc}-0.10$, $V_{oc}-0.05$, $V_{oc}+0.05$ e $V_{oc}+0.10$. Questa procedura è stata eseguita allo scopo di valutare la risposta della cella sotto diverse condizioni operative. Gli andamenti ottenuti sono gli stessi per tutti i campioni presi in esame.

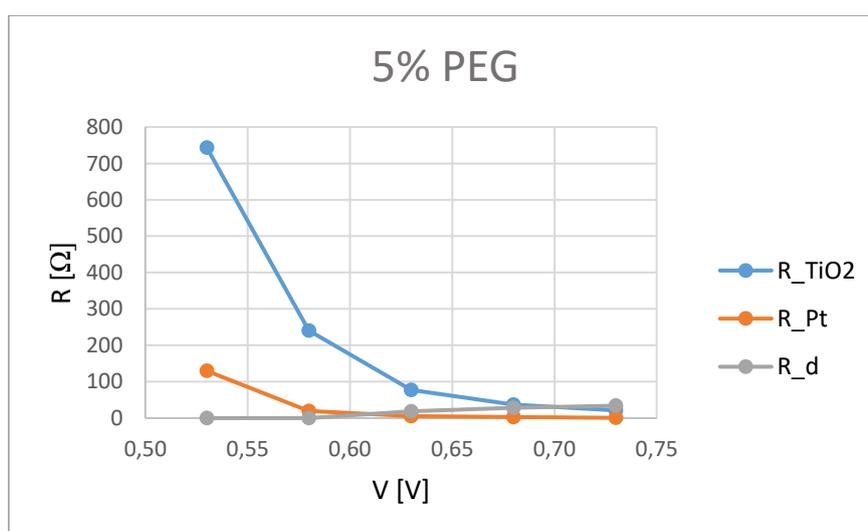


Figura 5.38: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche del processo in funzione del potenziale variato in un intorno della V_{oc} per la cella con il 5% di additivo.

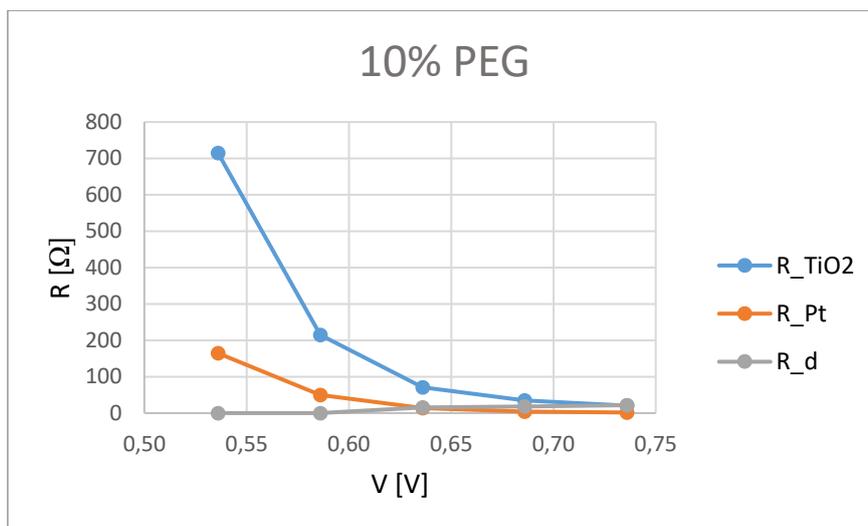


Figura 5.39: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche del processo in funzione del potenziale variato in un intorno della V_{oc} per la cella con il 10% di additivo.

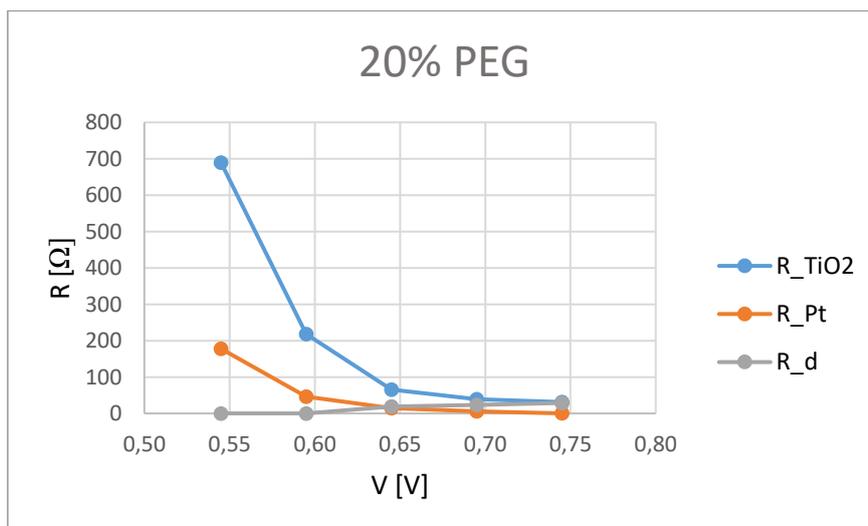


Figura 5.40: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche del processo in funzione del potenziale variato in un intorno della V_{oc} per la cella con il 20% di additivo.

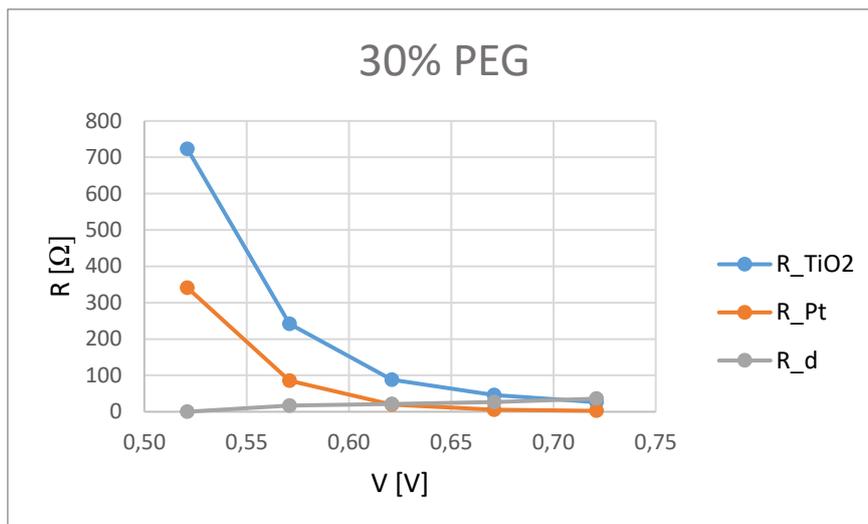


Figura 5.41: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche del processo in funzione del potenziale variato in un intorno della V_{oc} per la cella con il 30% di additivo.

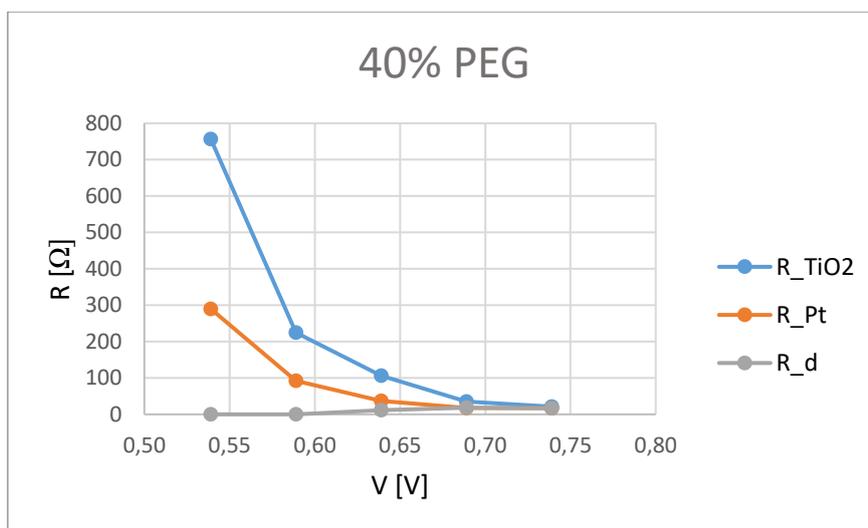


Figura 5.42: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche del processo in funzione del potenziale variato in un intorno della V_{oc} per la cella con il 40% di additivo.

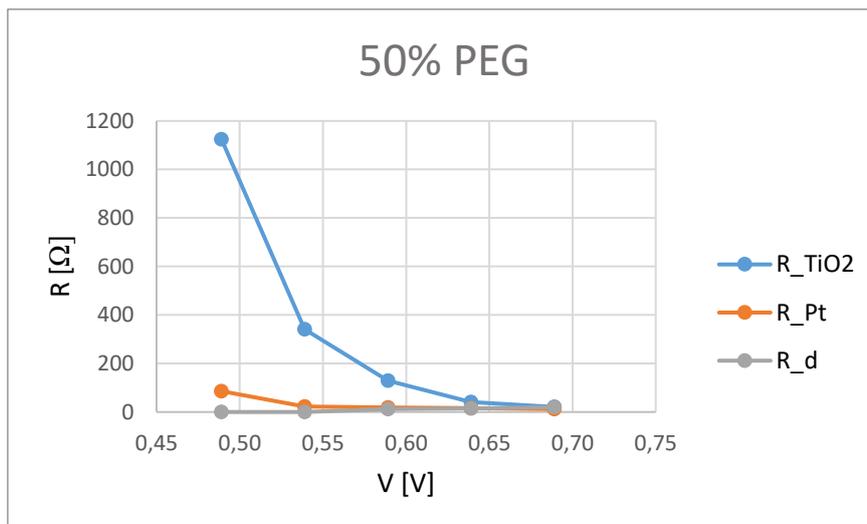


Figura 5.43: Confronto tra le tre resistenze caratteristiche del processo in funzione del potenziale variato in un intorno della V_{oc} per la cella con il 50% di additivo.

È possibile notare un andamento decrescente sia della R_{Pt} , sia della R_{TiO_2} all'aumentare della tensione.

Per potenziali minori della V_{oc} la resistenza alla diffusione, R_d , è trascurabile. Infatti, essendo la tensione molto bassa, le reazioni redox di trasferimento di carica (al platino e al controelettrodo) non avvengono e di conseguenza non si crea un gradiente di concentrazione che porta alla diffusione delle specie cariche nell'elettrolita. Per questo motivo nella modellizzazione del *Nyquist plot*, a potenziali minori della V_{oc} , viene utilizzato un circuito equivalente analogo a quello in Figura 5.33, ma privo della componente diffusiva $Wd3$. La R_{Pt} aumenta in quanto non c'è sufficiente forza elettromotrice affinché possa avvenire la reazione di riduzione.

Per potenziali maggiori della V_{oc} il fenomeno di diffusione è estremamente veloce, tuttavia si nota un andamento leggermente crescente della R_d in quanto ci troviamo in presenza di elettrolita acquoso gel, che per sua natura oppone più resistenza alla diffusione della coppia redox a causa della viscosità più elevata rispetto ad un elettrolita liquido.

A bassi potenziali la R_{TiO_2} aumenta, ovvero il fenomeno di ricombinazione diventa meno frequente. Questo comportamento può essere attribuito al fatto che a bassi potenziali fluiscono meno elettroni nel sistema (o nessuno, nel caso di potenziali troppo bassi), perciò il fenomeno di ricombinazione risulta essere minimo o addirittura assente, perché l'efficienza di cattura aumenta. A potenziali maggiori della V_{oc} la corrente che circola

all'interno della cella diventa via via più elevata, di conseguenza il fenomeno di ricombinazione appare più evidente.

5.2.10 Spettroscopia UV-Visibile

La spettroscopia UV-Vis è stata utilizzata per valutare i valori di trasmittanza dei fotoanodi in seguito a sensibilizzazione. Il grafico che si ottiene da questa analisi riporta la lunghezza d'onda in ascissa e il valore percentuale di trasmittanza in ordinata, ovvero la frazione di luce incidente che attraversa il campione [62]. Le misure sono state condotte in un intervallo di lunghezze d'onda che va da 300 a 900 nm, tuttavia essendo la misura molto disturbata in prossimità degli estremi, si è deciso di riportare la porzione di grafico relativa alle lunghezze d'onda che vanno da 350 a 700 nm.

Come campione di riferimento per tracciare la retta di taratura si è utilizzata la trasmittanza dell'aria.

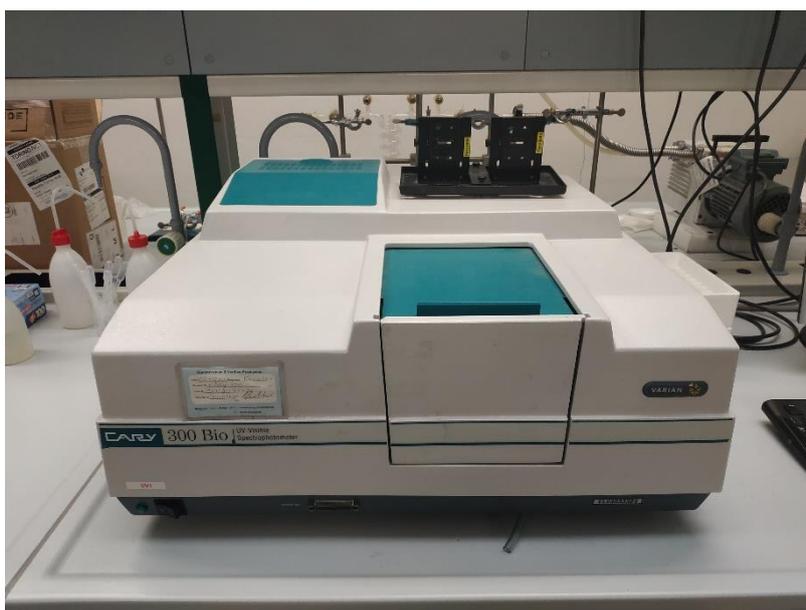


Figura 5.44: Spettrofotometro Cary 300 Bio Varian utilizzato per le misure sperimentali di trasmittanza.

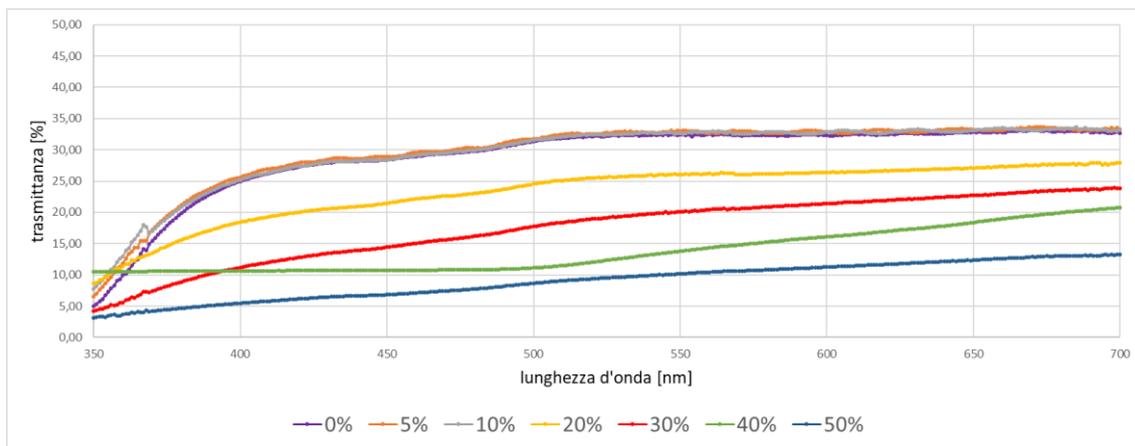


Figura 5.45: Misure di trasmittanza ottenute per gli anodi sensitizzati a diversa concentrazione di PEG all'interno della pasta di titanio.

La spettroscopia UV-Visibile rivela un *trend* di trasmittanza crescente con la diminuzione del quantitativo di additivo PEG all'interno della pasta di titanio. La diminuzione del valore percentuale di trasmittanza all'aumentare della concentrazione di PEG è correlabile ad un maggior quantitativo di molecole di colorante che si adsorbono sulla superficie del TiO_2 . Ci si aspetta dunque un massimo di corrente prodotta in corrispondenza del 50% di additivo. Tuttavia, confrontando l'andamento della corrente misurata, riportato in Figura 5.30, con il grafico sopra riportato, si può notare come il picco di corrente prodotta si raggiunga in corrispondenza del 20% di PEG, che non corrisponde al minimo della trasmittanza. Da questa osservazione è possibile ipotizzare che le celle ad alto contenuto di PEG hanno altissimo *dye-loading* perché, come osservato da misure di profilometria, la superficie dell'elettrodo è molto rugosa e ciò facilita l'adsorbimento di molto colorante. Tuttavia, è probabile che questo adsorbimento avvenga su multistrati, e quindi molte molecole di sensibilizzatore risultano di fatto non attive nella donazione dell'elettrone eccitato, e di conseguenza la corrente generata sarà minore. Per quanto riguarda le celle a basso contenuto di additivo, anche se hanno spessore elevato, presentano probabilmente una nanostrutturazione del TiO_2 troppo compatta, che rende difficile la penetrazione dell'elettrolita in tutto lo spessore di elettrodo.

Il punto ottimale tra le due esigenze, ovvero tra un adeguato carico di colorante e una nanostrutturazione non troppo compatta si trova in presenza del 20% di additivo, valore per cui si ha la produzione massima di corrente.

5.2.11 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La diffrazione ai raggi X è utilizzata per identificare le fasi cristalline e per stimare la dimensione delle particelle. Il principio di funzionamento si basa sull'interferenza costruttiva di raggi X che emergono da un reticolo cristallino dopo aver subito *scattering* elastico. Un fascio di raggi X di lunghezza d'onda compresa tra 0.5 e 2 Å investe il campione da analizzare ed è diffratto dagli atomi presenti nel reticolo cristallino, in accordo con la legge di Bragg [63].

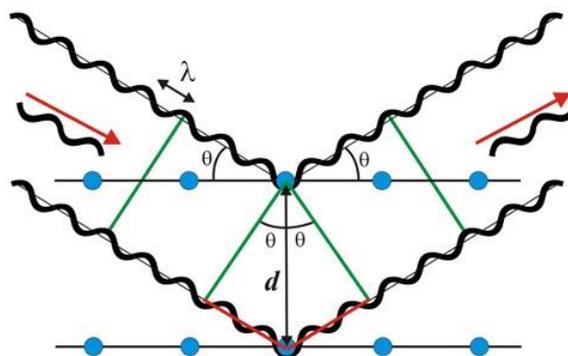


Figura 5.46: Rappresentazione grafica della legge di Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5.1)$$

dove:

n è un numero intero positivo;

λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d è la distanza tra due piani atomici adiacenti;

θ è l'angolo di diffrazione col piano cristallino.

L'intensità dei raggi diffratti è rappresentata graficamente in funzione dell'angolo di diffrazione e dell'orientazione del campione. Questo tipo di analisi viene condotta per identificare le fasi cristalline di un campione sconosciuto, in quanto il modello può essere confrontato con quello di campioni noti in letteratura, presenti in database [63].

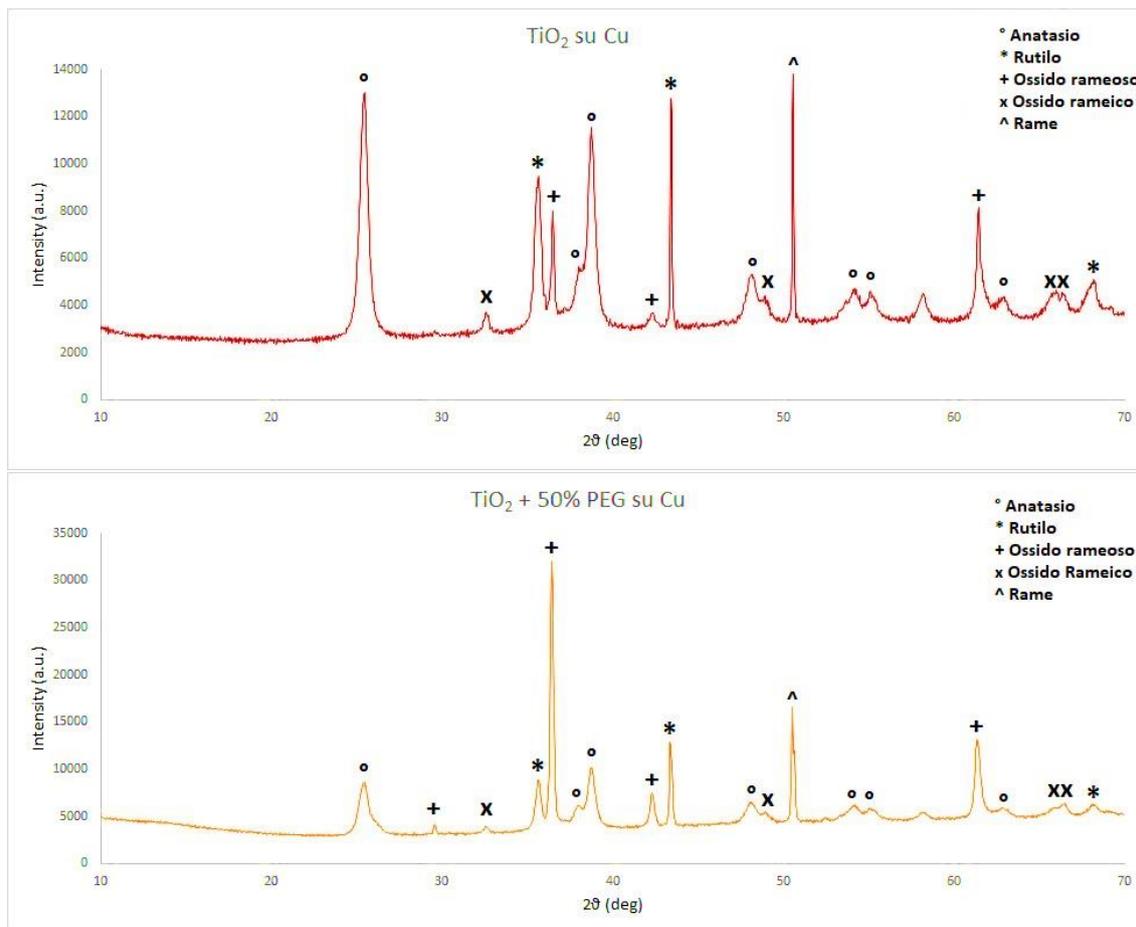


Figura 5.47: Diffrattogrammi del TiO₂ privo di additivo su supporto in rame (in alto) e del TiO₂ additivato con PEG in rapporto 2:1 su supporto in rame (in basso).

In Figura 5.47 sono rappresentati i diffattogrammi a raggi X eseguita su TiO₂ in assenza di additivo su supporto di rame (in alto) e TiO₂ con l'aggiunta del PEG in rapporto 2:1 su supporto in rame (in basso). La scelta di adottare questo metallo come supporto deriva dal fatto che il rame presenta di picchi di diffrazione ad angoli molto diversi rispetto a quelli del TiO₂, e perciò si evitano sovrapposizioni tra i diversi picchi (la quasi totalità dei picchi del rame metallico si trova infatti ad angoli 2θ maggiori di 70°). I composti ritrovati nell'analisi sono stati titania in forma di anatasio e di rutilo, ma anche ossido rameoso e ossido rameico, derivanti dall'ossidazione del rame alle temperature raggiunte per sinterizzare la pasta di TiO₂. Confrontando i due grafici è possibile osservare che l'aggiunta dell'additivo PEG non modifica la natura cristallina dell'ossido, ma si ipotizza intervenire soltanto sulla dimensione dei mesopori.

Tabella 5.15: Angoli di diffrazione e indici di Miller delle fasi cristalline individuate con l'analisi XRD dei due campioni.

<i>TiO₂</i>			<i>TiO₂+PEG</i>		
ANATASIO No. 01-073-1764	2θ [deg]	h k l	ANATASIO No. 01-073-1764	2θ [deg]	<i>h k l</i>
	25.37	1 0 1		25.37	101
	37.91	0 0 4		37.91	004
	38.67	1 1 2		38.67	112
	48.16	2 0 0		48.16	200
	54.05	1 0 5		54.05	105
	55.20	2 1 1		55.20	211
	62.87	2 0 4		62.87	204
RUTILO No. 01-076-0323	35.64	1 0 1	RUTILO No. 01-076-0323	35.64	1 0 1
	43.59	2 1 0		43.59	2 1 0
	68.19	3 0 1		68.19	3 0 1
RAME No. 01-089-2838	50.45	2 0 0	RAME No. 01-089-2838	50.45	2 0 0
OSSIDO RAMEOSO No. 00-005-0667	36.42	1 1 1	OSSIDO RAMEOSO No. 00-005-0667	29.56	1 1 0
	42.30	2 0 0		36.42	1 1 1
	61.35	2 2 0		42.30	2 0 0
OSSIDO RAMEICO No. 00-065-2309	32.63	1 1 0	OSSIDO RAMEICO No. 01-065-2309	32.63	1 1 0
	48.96	-2 0 2		48.96	-2 0 2
	65.99	0 2 2		65.99	0 2 2
	66.60	-3 1 1		66.60	-3 1 1

5.2.12 Analisi FESEM

L'analisi FESEM (*field-emission scanning electron microscopy*) è una microscopia che usa fasci di elettroni per osservare piccoli dettagli della superficie esposta dei campioni. In genere la tecnica viene applicata per osservare strutture di dimensione nell'ordine del nanometro.

Gli elettroni vengono accelerati da una sorgente in un campo elettrico e bombardano il campione da analizzare. Questo fascio di elettroni è chiamato primario ed interagendo con la superficie del campione da analizzare è responsabile dell'emissione di un secondo fascio di elettroni, chiamato secondario, con energia minore rispetto a quello precedente. In base all'intensità degli elettroni secondari un rivelatore ricostruisce l'immagine della superficie dell'oggetto analizzato. A differenza della classica SEM, l'analisi FESEM permette di raggiungere una più alta risoluzione (ingrandimenti fino a 250 000 volte), poiché il fascio primario di elettroni può essere focalizzato su un punto di dimensione inferiore a 10 nm. È necessario che lo strumento lavori in condizioni di vuoto spinto (pressioni minori di 10^{-3} Pa), diversamente si osserverebbero fenomeni di *scattering* degli elettroni dovuti alle molecole presenti in aria. Le condizioni di vuoto permettono inoltre di decontaminare il campione da analizzare da eventuale polvere o molecole adsorbite in superficie [64].

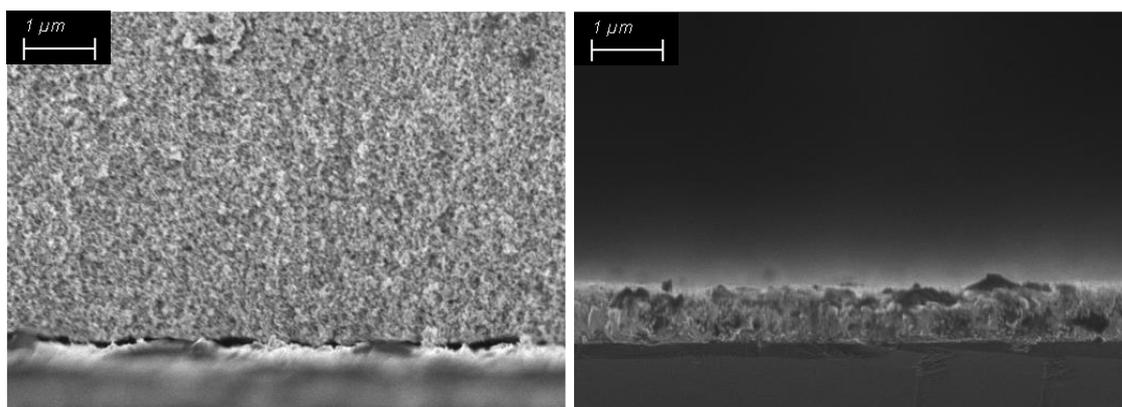


Figura 5.48: Immagini FESEM: ingrandimenti 25 000x del fotoanodo di TiO_2 (a sinistra) e del fotoanodo di TiO_2 additivato con PEG in rapporto 2:1 (a destra).

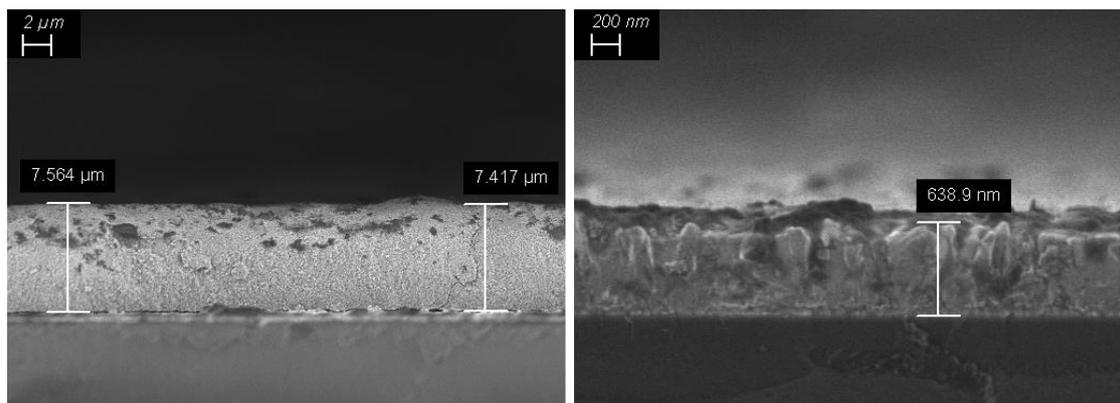


Figura 5.49: Immagini FESEM: ingrandimento 5 000x del fotoanodo di TiO_2 (a sinistra) e 50 000x del fotoanodo di TiO_2 additivato con PEG in rapporto 2:1 (a destra).

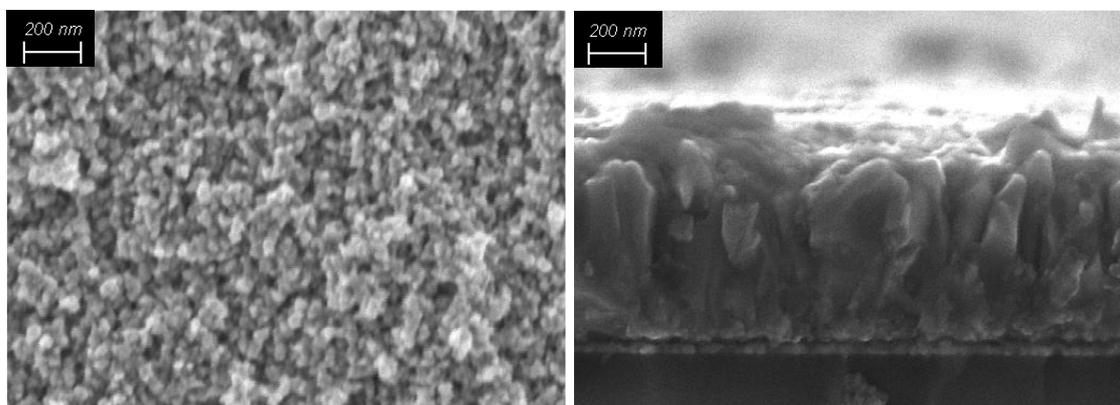


Figura 5.50: Immagini FESEM: ingrandimenti 100 000x del fotoanodo di TiO_2 (a sinistra) e del fotoanodo di TiO_2 additivato con PEG in rapporto 2:1 (a destra).

Dalle immagini ottenute dal FESEM possiamo notare che nel caso di TiO_2 non additivato lo spessore dello *spot* di titania è notevolmente superiore (di circa 11 volte) rispetto al fotoanodo additivato con il PEG. Questa differenza non è però concorde con le misure profilometriche eseguite su due diversi *set* di celle. Il motivo di questa elevata differenza tra i due spessori è da ricercare in un eventuale perdita di materiale elettrodico nei campioni sottoposti a microscopia, verosimilmente a causa di una sua asportazione durante la delicata operazione di taglio del vetro.

Particolare è il cambiamento della struttura morfologica che si osserva: nel primo caso abbiamo particelle di TiO_2 di circa 20 nm di diametro, nel secondo caso le particelle coalescono in strutture allungate. Si ipotizza che a parità di trattamento termico questo cambiamento morfologico sia il risultato di un processo di sinterizzazione che ha avuto una fenomenologia diversa a causa di un elevato quantitativo di materiale organico che è

andato in fase gassosa. Questo perché, a parità di peso, il campione additivato con PEG ha una quantità maggiore di materiale volatile rispetto al campione in assenza di additivo.

5.2.13 Profilometria

Il profilometro è uno strumento di misura utile a quantificare la rugosità di una superficie e misurarne lo spessore. Il profilometro utilizzato è quello di contatto. È composto da una punta di diamante che è in grado di misurare le piccole variazioni della superficie in verticale sfruttando le interazioni di Van der Waals che si creano tra le molecole sulla superficie del campione e il carbonio del diamante. La minima variazione dell'altezza della punta di diamante genera un segnale analogico che viene poi convertito in segnale digitale e inviato al *display*. Le differenze analizzabili da un profilometro sono comprese generalmente tra i 10 nm e 1 nm. In questo lavoro l'uso del profilometro è finalizzato a conoscere lo spessore medio dei vari fotoanodi con diverso quantitativo di additivo.

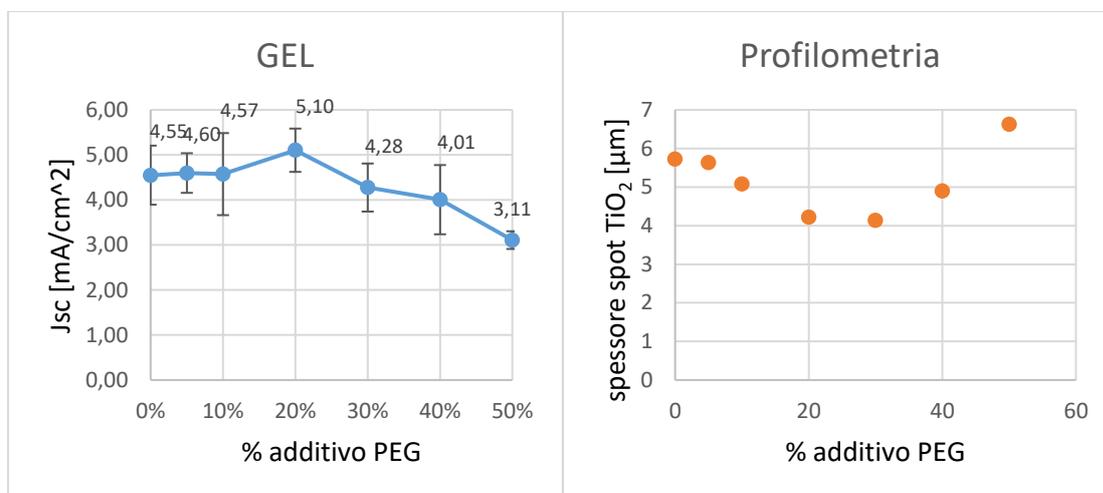


Figura 5.51: Valori di J_{sc} in funzione della percentuale di PEG (a sinistra) e spessore dello spot di TiO₂ in funzione della percentuale di additivo (a destra).

Per semplicità il confronto è stato fatto utilizzando le celle con elettrolita gel, tuttavia la stessa analisi è possibile riproporla utilizzando le celle con elettrolita liquido, ottenendo il medesimo risultato.

Confrontando i valori dello spessore con il *trend* della densità di corrente di corto circuito delle celle si può notare come la corrente erogata sia maggiore in corrispondenza di bassi

valori di spessore. È noto in letteratura che diminuendo lo spessore del fotoanodo diminuisce in maniera proporzionale anche la quantità di corrente prodotta. Dunque, poiché lo spessore del fotoanodo diminuisce di circa 1.4 volte passando da 0% di PEG al 20% di PEG ne consegue che ci aspetteremmo una corrente altrettanto più bassa; tuttavia dal grafico in Figura 5.51 si può vedere che si misura una corrente estremamente più elevata. È possibile ipotizzare che la causa di tale miglioramento sia dovuta al cambiamento di morfologia dell'ossido, che, associato alla diminuzione di spessore oppone meno resistenza al passaggio degli elettroni, e di conseguenza permette di superare il limite maggiore delle DSSC acquose, ovvero la bassa generazione di corrente elettrica.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato incentrato sulla modifica del fotoanodo di DSSC; in particolare, la struttura mesoporosa della titania è stata modificata utilizzando sei differenti additivi organici a diversi livelli di concentrazione. Lo scopo della tesi è stato quello di valutare quale additivo, introdotto nella formulazione commerciale della pasta di titania, aumentasse maggiormente le prestazioni della DSSC, in termini di efficienza e stabilità nel tempo.

Le condizioni operative al contorno sono state mantenute costanti durante l'intero studio dei fotoanodi, e si è scelto di testare gli additivi sia in presenza di elettroliti gel (ottimi per aspetti legati alla stabilità di cella), sia in presenza di elettroliti liquidi.

Si possono osservare di seguito, in Tabella 6.1, i principali risultati ottenuti, in cui i valori riportati indicano un incremento o un decremento percentuale rispetto alle prestazioni della cella standard priva di additivo.

Tabella 6.1: Parametri fotovoltaici delle celle assemblate in presenza di diversi additivi organici.

<i>GEL</i>	20% PC	40% PC	20% PEG	40% PEG	20% CMC	40% CMC	20% GX	40% GX	20% TP	40% TP	20% PEO	40% PEO
V_{oc}	+2%	+4%	+4%	+4%	+5%	+7%	-2%	+4%	+2%	+4%	+2%	+4%
J_{sc}	-3%	-10%	12%	-12%	-4%	-16%	-27%	-14%	-1%	-19%	-15%	-17%
PCE	+3%	-6%	23%	-3%	+5%	-7%	-27%	-11%	-1%	-19%	-9%	-13%

<i>LIQ</i>	20% PC	40% PC	20% PEG	40% PEG	20% CMC	40% CMC	20% GX	40% GX	20% TP	40% TP	20% PEO	40% PEO
V_{oc}	+7%	+4%	+4%	+6%	+6%	+6%	+5%	+5%	+4%	+4%	+3%	+6%
J_{sc}	+21%	-22%	+18%	-22%	-4%	-41%	-1%	-4%	-3%	-15%	-28%	-24%
PCE	+51%	-10%	+48%	-1%	+8%	-33%	+25%	+20%	+18%	+4%	-10%	-5%

Si può osservare come la principale caratteristica di tutti gli additivi sia la capacità di incrementare lievemente la V_{oc} , in presenza sia di elettrolita liquido che di elettrolita gel. Per quanto riguarda la J_{sc} , l'unico additivo in grado di aumentarne il valore utilizzando l'elettrolita gel è il PEG, mentre caso di un elettrolita liquido anche il propilene carbonato ha un effetto positivo sul valore della corrente. Il risultato di questi due andamenti opposti si traduce in un aumento della PCE, laddove è presente un incremento o una diminuzione poco apprezzabile della J_{sc} , mentre se la caduta della J_{sc} è drastica, allora questa si ripercuote nella conseguente diminuzione della PCE della cella.

Tra gli additivi organici testati si è selezionato quello che incrementa le prestazioni della cella sia in presenza di elettrolita liquido sia nel caso di elettrolita gel, ossia il polietilenglicole a basso peso molecolare. Successivamente è stata determinata la sua concentrazione ottimale nella pasta di titania commerciale, utilizzata per realizzare il fotoanodo della cella. I risultati ottenuti sono sintetizzati in Tabella 6.2.

Tabella 6.2: Parametri fotovoltaici delle celle assemblate utilizzando polietilenglicole a basso peso molecolare a sei differenti livelli di concentrazione.

GEL	5% PEG	10% PEG	20% PEG	30% PEG	40% PEG	50% PEG
V_{oc}	+5%	+2%	+4%	+3%	+4%	+4%
J_{sc}	+1%	+1%	+12%	-6%	-12%	-32%
PCE	+11%	+12%	+23%	+3%	-3%	-25%

LIQ	5% PEG	10% PEG	20% PEG	30% PEG	40% PEG	50% PEG
V_{oc}	+5%	+5%	+5%	+5%	+6%	+2%
J_{sc}	+4%	+7%	+14%	-13%	-25%	-29%
PCE	+15%	+18%	+23%	-2%	-18%	-26%

Come si può osservare, l'additivo contribuisce a migliorare la V_{oc} in maniera poco sensibile per tutte le concentrazioni di PEG testate. I parametri maggiormente influenzati dal PEG sono la J_{sc} e la PCE, che presentano anche lo stesso *trend*. Analizzando i valori riportati si nota come l'andamento della densità di corrente e dell'efficienza sia crescente fino al valore di concentrazione pari al 20% in peso rispetto alla pasta di titania, dopodiché si ha una diminuzione di questi due parametri. Si può notare come le celle contenenti l'elettrolita liquido siano leggermente più performanti rispetto alle corrispondenti celle con

elettrolita gel, perché risentono meno dei problemi legati alla diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita.

Per quanto riguarda la stabilità delle celle nel tempo, l'additivo PEG si è rivelato avere un effetto positivo su di essa. Nel caso di elettrolita gel non si hanno sostanziali diminuzioni delle prestazioni fotovoltaiche nel tempo, anzi, anche dopo 100 giorni le *performance* della cella sono ancora ottimali. Nel caso dell'elettrolita liquido invece si verifica una caduta delle prestazioni a causa della perdita dell'elettrolita attraverso le piccole imperfezioni verosimilmente presenti nel Surlyn[®]. Tuttavia, questa drastica riduzione delle prestazioni avviene per tempi più lunghi se paragonata alle misure di invecchiamento delle celle prive di additivo.

Dunque, in conclusione, è possibile affermare che l'aggiunta dell'additivo PEG nella misura del 20% in peso rispetto alla pasta di titania commerciale utilizzata migliora sia le prestazioni fotovoltaiche delle celle che la loro stabilità nel tempo.

Bibliografia

- [1] N. Armaroli e V. Balzani, 2006, The future of energy supply: Challenges and opportunities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2-17.
- [2] BP Statistical review of world energy, 2018.
- [3] <https://www.iea.org>
- [4] International Energy Agency, 2004, Biofuels for transport - an international perspective.
- [5] Giacomelli G., Il problema energetico, 17 febbraio 2009.
- [6] K.G. Reddy, T.G. Deepak, G.S. Anjusree, S. Thomas, S. Vadukumpully, K.R. Subramanian, S.V. Nair, A.S. Nair, 2014, On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(15), 6838-6858.
- [7] Luque A e Hegedus S., Handbook of photovoltaic science and engineering, second edition 2011 Wiley.
- [8] Macaluso R., Celle solari – con complementi sulle celle solari di nuova generazione, 2016, UniPa.
- [9] Conibeer G., 2007, Third-generation photovoltaics, *Mater. Today*, **10**, 42-50.
- [10] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. e Pettersson H., 2010, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **110**, 6595-6663.
- [11] Sacco A., 2017, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Ren. Sust. Energy Rev.*, **79**, 814-829.

- [12] Haque A., Tachibana Y., Willis R. L., Moser J. E., Grätzel, D. R. Klug e Durant J. R., 1999, Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, *J. Phys. Chem. B*, **104**(3), 538–547.
- [13] Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Mora-Seró I., Garcia-Belmonte G. e Giménez S., 2009, Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements, *J. Phys. Chem. C*, **113**(40), 17278–17290.
- [14] Kavan L., 2017, Electrochemistry and dye-sensitized solar cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2**, 88-96.
- [15] Zhang D., Yang M. e Dong S., 2015, Electric-dipole effect of defects on the energy band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 29079-29084.
- [16] Mi Y. e Weng Y., 2015, Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO₂, *Sci. Rep.*, **5**, 11482.
- [17] Park N.-G, Schlichthörl G., van de Lagemaat J., Cheong H. M., Mascarenhas A. e Frank A. J., 1999, Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl₄, *J. Phys. Chem. B*, **103**(17), 3308-3314.
- [18] Carrella A., Borbone F. e Centore R., 2018, Research Progress on Photosensitizers for DSSC, *Front. Chem.*, **6**, 481.
- [19] Katoh R. e Furube A., 2014, Electron injection efficiency in dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **20**, 1-16.
- [20] Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L. e Luo G., 2015, Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, **115**(5), 2136-2173.
- [21] Feldt S., 2013, Alternative redox couples for dye-sensitized solar cells, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala University, ISBN: 978-91-554-8595-5.
- [22] Park N.-G., van de Lagemaat J. e Frank A.J., 2000, Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, **104**(38), 8989-8994.
- [23] Kavan L., O'Regan B.C., Kay A. e Grätzel M., 1993, Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃, *J. Electroanal. Chem.*, **346**, 291-307.
- [24] Lindström H., Holmberg A., Magnusson E., Lindquist S.E., Malmqvist L. e Hagfeldt A., 2001, A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Plastic Substrates, *Nano Lett.*, **1**(2), 97-100.

- [25] Zhang D., Yoshida T. e Minoura H., 2003, Low-Temperature Fabrication of Efficient Porous Titania Photoelectrodes by Hydrothermal Crystallization at the Solid/Gas Interface, *Adv. Mater.*, **15**, 814-817.
- [26] Keis K., Lindgren J., Lindquist S.E. e Hagfeldt A., 2000, Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes, *Langmuir*, **16**(10), 4688-4694.
- [27] Nguyen H.M., Mane R.S., Ganesh T., Han S.H. e Kim N, 2009, Aggregation-Free ZnO Nanocrystals Coupled HMP-2 Dye of Higher Extinction Coefficient for Enhancing Energy Conversion Efficiency *J. Phys. Chem. C*, **113**(21), 9206-9209.
- [28] Verbitskiy E.V., Slepukhin P.A., Subbotina Y.O., Valova M.S., Schepochkin A. V., Cheprakova E.M., Rusinov G.L. e Charushin V.N., 2014, 2-amino-5-aryl- and 2-amino-5-hetaryl-3-cyano-6-(2-thienyl)pyridines as Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Quantum-Chemical Calculations, Spectral and Electrochemical Properties, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **50**, 814-827.
- [29] Mahmood A., 2016, Triphenylamine based dyes for dye-sensitized solar cells: A review, *Sol. Energy*, 123, 127-144.
- [30] Jena A., Mohanty S. P., Kumar P., Naduvath J., Gondane V., Lekha P., Das J., Narula H. K., Mallick P e Bhargava P., 2012, Dye Sensitized Solar Cells: A Review, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **71**, 1-16.
- [31] Wu J., Lang Z., Hao S., Li P., Lin J., Huang M., Fang L. e Huang Y., 2009, Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Pure Appl. Chem.*, **80**(11), 2241-2258.
- [32] Nagata M., Sakamoto H., Yasunaka K., 2014, Dye-Sensitized Solar Cell Sealant, Technical News No. 65, ThreeBond.
- [33] Wang M., Anghel A. M., Marsan B., Cevey Ha N.L., Pootrakulchote N., Zakeeruddin S. M. e Grätzel M., 2009, CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(44), 15976-15977.
- [34] Di Bella M. S., 2013, Tesi di Laurea Magistrale: Incremento dell'efficienza di celle solari DSSC tramite strato bloccante, Unipa.
- [35] Bera D., Qian L., Tseng T. K. e Holloway P. H., 2010, Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Mater. (Basel)*, 3(4), 2260-2345.
- [36] Bella F., Gerbaldi C., Barolo C. e Gratzel M., 2015, Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 3431-3473.

- [37] Liu Y., Hagfeldt A., Xiao X. R. e Lindquist S. E., 1998, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 55, 267-281.
- [38] Agrell H. G., Lindgren J. e Hagfeldt A., 2003, Degradation mechanism in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy, *Sol. Energy*, 72, 169-180.
- [39] Law C., Pathirana S. C., Li X., Anderson A. Y., Barnes P. R. F., Listorti A., Ghaddar T. H., O'Regan B. C., 2010, Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv Mater.*, 22, 4505-4509.
- [40] Bella F., Galliano S., Falco M., Viscardi G., Barolo C., Grätzel M. e Gerbaldi C., 2017, Approaching truly sustainable solar cells by the use of water and cellulose derivatives, *Green Chem.*, 19,1043-1051.
- [41] Kakiage K., Aoyama Y., Yano T., Oya K., Fujisawa J. I., Hanaya M., 2015, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, *Chem. Commun.*, 51, 15984-15997.
- [42] <https://www.sigmaaldrich.com>
- [43] Jung Y. S., Yoo B., Lim M. K., Lee S. Y. e Kim K. J., 2009, Effect of Triton X-100 in water-added electrolytes on the performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 54, 6286-6291.
- [44] Zhang H., Qiu L., Xu D., Xhang W. e Yan F., 2014, Performance enhancement for water based dye-sensitized solar cells via addition of ionic surfactants, *J. Mater. Chem. A*, 2, 2221-2226.
- [45] Daeneke T., Uemura Y., Duffy N. W., Mozer A. J., Koumura N., Bach U. e Spiccia L., 2012, Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the ferricyanide-ferrocyanide redox couple, *Adv. Mater.*, 24, 1222-1225.
- [46] Tian H., Gabrielsson E., Lohse P. W., Vlachopoulos N., Kloo L., Hagfeldt A. e Sun L., 2012, Development of an organic redox couple and organic dyes for aqueous dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 5, 9752-9755.
- [47] Murakami T. N., Saito H., Uegusa S., Kawashima N. e Miyasaka T., 2003, Water-based dye-sensitized solar cells: interfacial activation of TiO₂ mesopores in contact with aqueous electrolyte for efficiency development, *Chem. Lett.*, 32(12), 1154-1155.

- [48] Su Y. H., Lai W. H., Teoh L., Hon M. H. e Huang J. L., 2007, Layer-by-layer Au nanoparticles as a Schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell, *Appl. Phys. A*, 88, 173-178.
- [49] Law C. H., Moudam O., Villarroya-Lidon S. O'Regan B. C., 2012, 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, 23387-23394.
- [50] Wang M., Moon S. J., Zhou D. Z., Le Formal F., Cevey-Ha N.L, Humphry-Baker R., Grätzel C., Wang P., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., 2010, Enhanced-Light-Harvesting Amphiphilic Ruthenium Dye for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1821-1826.
- [51] Dong C., Xiang W., Huang F., Fu D., Huang W., Bach U., Cheng Y. B., Li X. e Spiccia L., 2014, Controlling interfacial recombination in aqueous dye-sensitized solar cells by octadecyltrichlorosilane surface treatment, 53, 6933-6937.
- [52] Saito H., Uegusa S., Murakami T. N., Kawashima N. e Miyasaka T., 2004, Fabrication and efficiency enhancement of water-based dye-sensitized solar cells by interfacial activation of TiO₂ mesopores, *Electrochem.*, 72(5), 310-316.
- [53] Galliano S., Bella F., Gerbaldi C., Falco M., Viscardi G., Grätzel M. e Barolo C., 2017, Photoanode/electrolyte interface stability in aqueous dye-sensitized solar cells, *Energy Technol.*, 5, 300-311.
- [54] Xiang W., Huang F., Cheng Y. B., Bach U. e Spiccia L., 2013, Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the cobalt(II)/(III) tris(bipyridine) redox couple, *Energy Environ. Sci.*, 6, 121-127.
- [55] Dai Q. e Rabani J., 2001, Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by pomegranate pigments with unusually high efficiency in aqueous medium, *Chem. Commun.*, 0, 2142-2143.
- [56] Bella F., Galliano S., Piana G., Giacona G., Viscardi G., Grätzel M., Barolo C., e Gerbaldi C., 2019, Boosting the efficiency of aqueous solar cells: A photoelectrochemical estimation on the effectiveness of TiCl₄ treatment, *Electrochim. Acta*, 302, 31-37.
- [57] Yamaguchi T., Tobe N., Matsumoto D. e Arakawa H., 2007, Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrodes, *Chem. Commun.*, 0, 4767-4769.

- [58] Pichot F., Pitts J. R. e Gregg B. A., 2000, Low-Temperature Sintering of TiO₂ Colloids: Application to Flexible Dye-Sensitized Solar Cells, *Langmuir*, 16(13), 5626-5630.
- [59] Saito M. e Fujihara S., 2008, Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 1, 280-283.
- [60] O'Regan B. e Grätzel M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737-740.
- [61] Lai W. H., Su Y. H., Teoh L. G. e Hon M. H., 2008, Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles, *J. Photochem. Photob. A*, 195, 307-313.
- [62] Bongiovanni R.M., 2014, *Dispense del corso di Fondamenti di chimica organica*, Politecnico di Torino.
- [63] https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_xrd.html, ultimo accesso: febbraio 2019.
- [64] https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html, ultimo accesso: febbraio 2019.
- [65] <https://www.rsc.org/Merck-Index/>, ultimo accesso: febbraio 2019.

Ringraziamenti

A conclusione di questo lavoro di tesi, è doveroso porre i miei più sentiti ringraziamenti alle persone che mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo.

In primis, vorrei ringraziare il Dr. Federico Bella, oltre che per l'aiuto fornitomi in tutti questi anni, per la disponibilità e il supporto sempre presenti durante tutta l'attività di tesi.

Un sentito ringraziamento va alla Dr.ssa Lucia Fagiolari per avermi affiancato e aiutato durante le prove sperimentali e per avermi sempre dispensato consigli preziosi.

Ringrazio il gruppo MOF e la Prof.ssa Claudia Barolo per avermi permesso di svolgere l'attività sperimentale nei laboratori del centro NIS dell'Università degli Studi di Torino e il Prof. Claudio Gerbaldi per avermi permesso di utilizzare i laboratori del gruppo di ricerca GAME Lab del Politecnico di Torino.

Desidero ringraziare la Dr.ssa Giulia Piana e il Dr. Matteo Bonomo per avermi aiutato con le misure di spettroscopiche d'impedenza elettrochimica e con l'interpretazione dei risultati ottenuti.

Infine un grande ringraziamento va alla mia famiglia che ha reso realizzabile tutto ciò, grazie al loro sostegno sia morale che economico sono riuscito ad arrivare dove sono oggi.