

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

Catodi a base di carbonio derivato da biomasse per celle fotovoltaiche acquose



Relatore

Dr. Federico Bella

Co-relatori

Dr.ssa Lucia Fagiolari

Prof.ssa Claudia Barolo

Candidato

Giacomo Isolano

Dicembre 2019

Sommario

Sommario	III
Abbreviazioni	V
Composti chimici.....	VII
Introduzione.....	1
Capitolo 1.....	3
1.1 Energia	3
1.1.1 <i>La questione energetica</i>	3
1.1.2 <i>Combustibili fossili</i>	4
1.1.3 <i>Fonti rinnovabili</i>	5
1.2 Fotovoltaico	9
1.2.1 <i>Prima generazione</i>	11
1.2.2 <i>Seconda generazione</i>	13
1.2.3 <i>Terza generazione</i>	14
Capitolo 2.....	17
2.1 Dye-Sensitized Solar Cells	17
2.2 Componenti	19
2.2.1 <i>Substrato conduttivo</i>	20
2.2.2 <i>Ossido semiconduttore</i>	21
2.2.3 <i>Coloranti</i>	25
2.2.4 <i>Elettrolita</i>	32
2.2.4.1 <i>Elettrolita liquido</i>	32
2.2.4.2 <i>Elettroliti quasi-solidi</i>	33
2.2.4.3 <i>Elettrolita solido</i>	33
2.2.5 <i>Controelettrodo</i>	35
2.2.6 <i>Sigillante/Spaziatore</i>	36
2.3 Principio di funzionamento	37
Capitolo 3.....	41
3.1 DSSC acquose	41
3.1.1 <i>Effetti negativi legati all'acqua</i>	42
3.2 Componenti di una DSSC acquosa	45
3.2.1 <i>Elettrolita</i>	45

3.2.2	<i>Additivi per elettroliti acquosi</i>	49
3.2.3	<i>Tensioattivi</i>	51
3.2.4	<i>Nuove coppie redox</i>	54
3.2.5	<i>Fotoanodo</i>	57
3.2.6	<i>Coloranti</i>	59
3.2.7	<i>Catodo</i>	65
3.2.8	<i>Sigillante</i>	72
Capitolo 4	75
4.1	Sezione sperimentale	75
4.1.1	<i>Preparazione del fotoanodo</i>	75
4.1.2	<i>Trattamenti del fotoanodo</i>	77
4.1.3	<i>Preparazione del controelettrodo</i>	79
4.1.4	<i>Preparazione della soluzione colorante</i>	82
4.1.5	<i>Sensibilizzazione</i>	83
4.1.6	<i>Preparazione dell'elettrolita</i>	84
4.1.7	<i>Chiusura delle celle</i>	84
4.2	Caratterizzazioni elettrochimiche	86
4.2.1	<i>Parametri fotovoltaici</i>	86
4.2.2	<i>Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)</i>	89
4.2.2.1	<i>Componenti elettrici</i>	89
4.2.3	<i>Circuiti elettrici equivalenti di una DSSC</i>	94
4.2.4	<i>Spettro di impedenza di una DSSC</i>	97
5.1	Obiettivi del lavoro sperimentale	99
5.2	Risultati sperimentali	100
5.2.1	<i>Controelettrodi ottenuti mediante doctor blade</i>	100
5.2.2	<i>Spin coating</i>	106
5.2.3	<i>Invecchiamento</i>	123
5.2.4	<i>Analisi al microscopio</i>	125
Bibliografia	131

Abbreviazioni

Acqua milliQ: acqua deionizzata e purificata;

AM: *air mass*;

CB: banda di conduzione;

CPE: *constant phase element*, elemento di fase costante;

Curva J-V: curva corrente-tensione;

DSSC: *dye-sensitized solar cell*;

EF: livello di Fermi;

E_g: energia di *band gap*;

EIS: spettroscopia di impedenza elettrochimica;

E_{Redox}: potenziale chimico elettrochimico;

FF: *fill factor*;

FRA: analizzatore della frequenza di risposta;

GF: polvere di vetro;

HF: frequenze alte;

HOMO: *highest occupied molecular orbital*, orbitale molecolare a più alta energia occupato;

J_{lit}: corrente limite superiore;

J_{sc}: corrente di corto circuito;

LF: frequenze basse;

LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*, orbitale molecolare a più bassa energia non occupato;

MF: frequenze medie;

PCE: *power conversion efficiency*, efficienza di conversione;

PF: parametri fotovoltaici;

P_{in}: potenza in ingresso;

P_{max}: potenza massima generata dal sistema;

PSC: *perovskite solar cell*;

P_{teorica} : potenza teorica;

QDSSC: *quantum dot-sensitized solar cell*;

TLM: modella della linea di trasmissione;

TRIA: *time-resolved infrared absorbtion*;

UV: ultravioletto

VB: banda di valenza;

V_{oc} : potenziale di circuito aperto;

Z: impedenza.

Composti chimici

ACN: acetonitrile;

AOT: bis (2-etilesil) solfosuccinato di sodio;

BBEG_n: bis-benzimidazolo contenente *n* unità ripetute di glicole etilenico

CDCA: acido chenodesossicolico;

CdTe: tellururo di cadmio;

Ce(NO₃)₃: nitrato di cerio;

CIGS: seleniuro di rame, indio e gallio;

CMC: carbossimetilcellulosa;

CoS: solfuro di cobalto;

CTAB: bromuro di esadeciltrimetilammonio;

D131: acido 2-ciano-3-[4-[4-(2,2-difeniletetil)fenil]-1,2,3,3a,4,8b,-
esaidrociclopent[b]indol-7-ile]-2-prpenoico;

DTT: 3,3'-ditiobis[4-metil-(1,2,4)-triazolo]

FC-134: ioduro di N,N,N-trimetil-3-(perfluoroottil sulfonamido)-propan-1-ammino;

Fe(CN)₆^{4-/3-}: ferrocianuro/ferricianuro;

FK-1: perfluoroottano solfonato di trietilammonio;

FTO: fluorine tin oxide, ossido di stagno drogato con fluoro;

GaAs: arseniuro di gallio;

GaN: nitruro di gallio;

HCl: acido cloridrico;

I/I₃: ioduro/triioduro;

I₂: iodio;

ITO: indium tin oxide, ossido di stagno drogato con indio;

KI: ioduro di potassio;

MPN: metossipropionitrile;

N₂: azoto;

NaI: ioduro di sodio;
NMP: N-metil-2-pirrolidone;
PEDOT: polietilene diossitiofene;
PVDF: polivinilidenfluoruro;
PVP: polivinilpirrolidone;
SiC: carburo di silicio;
SnO₂: diossido di stagno;
SrTiO₃: titanato di stronzio (tausonite);
TBP: 4-tert-butilpiridina;
TiCl₄: tetracloruro di titanio;
TiO₂: biossido di titanio;
TT-EMI⁺: 4-metil-1,2,3-triazolo-3-tiolato;
ZnO: ossido di zinco.

Introduzione

Soddisfare la richiesta energetica mondiale è una delle più grandi sfide del nostro tempo. Infatti essa è cresciuta notevolmente in seguito all'aumento della popolazione e all'avanzamento tecnologico. Il consumo energetico mondiale annuo è di circa 12 TW, la maggior parte dei quali vengono prodotti mediante l'utilizzo dei combustibili fossili, che sono i principali responsabili del cambiamento climatico e del riscaldamento globale. Inoltre, i giacimenti sono distribuiti in maniera disomogenea sul globo, e si rigenerano in tempi molto lunghi, non compatibili con la vita umana. In questo scenario risulta necessario trovare un'alternativa per poter soddisfare il fabbisogno energetico. La comunità scientifica ha quindi focalizzato la propria attenzione sulle fonti rinnovabili, che sono disponibili in maniera abbondante e a basso costo su tutto il pianeta.

Nel capitolo 1 di questa tesi vengono presentate le principali alternative *green* ai combustibili fossili, approfondendo poi le possibilità offerte dal fotovoltaico, che attualmente sembra essere la fonte energetica più promettente. Il lavoro di questa tesi è incentrato sulle *dye-sensitized solar cells* (DSSCs), una tecnologia che permette di creare celle solari utilizzando materiali a basso costo. I componenti base e il loro principio di funzionamento sono oggetto del capitolo 2. Uno dei limiti delle DSSC tradizionali è la presenza di un solvente organico, che risulta essere tossico, infiammabile e volatile. Per ovviare a questo problema sono state sviluppate le DSSC acquose, che verranno approfondite nel capitolo 3. Il capitolo 4 è, invece, dedicato alla descrizione di materiali e metodi adottati e sviluppati nel presente lavoro di tesi. In questo studio ci si è concentrati sul controelettrodo, in particolare sostituendo quello tradizionale a base platino, con uno a base carboniosa. Questo perché il platino è un materiale raro e costoso, mentre il carbonio è molto abbondante ed estremamente economico, nonché ottenibile per trattamento di scarti residuali. I risultati ottenuti sono raccolti e analizzati nel capitolo 5.

Una parte del lavoro sperimentale, concernente l'assemblaggio delle celle, è stata condotta presso i laboratori del gruppo di 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) presso il Politecnico di Torino.

Capitolo 1

1.1 Energia

1.1.1 La questione energetica

Poter soddisfare la richiesta mondiale di energia è diventato un tema molto dibattuto negli ultimi anni. Attualmente essa ammonta a circa 12 TW, ma è previsto che raddoppi entro il 2050. Al momento circa l'80% della richiesta energetica è soddisfatta mediante l'utilizzo di fonti non rinnovabili (principalmente combustibili fossili e nucleare), che però hanno il problema di essere inquinanti e limitate nel tempo [1].

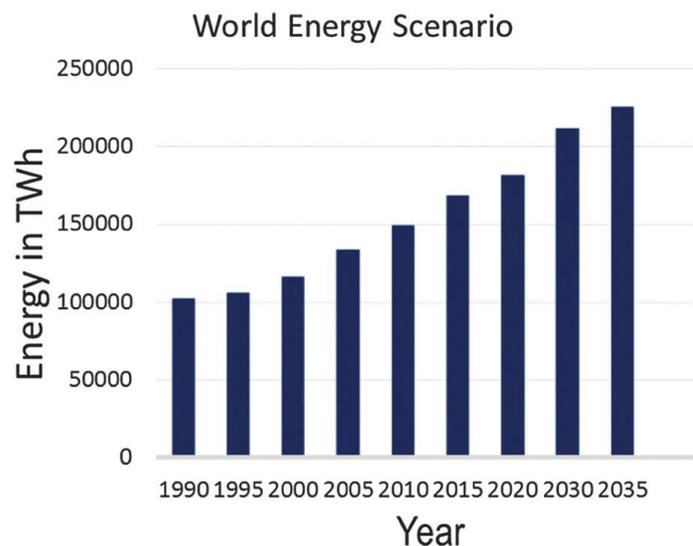


Figura 1.1 La richiesta energetica passata, presente e la sua proiezione futura [1].

1.1.2 Combustibili fossili

I combustibili fossili rappresentano la maggior fonte energetica a livello mondiale, coprendo quasi l'80% della domanda. Sono una classe di materiali eterogenea, ma il più importante a livello economico è senza dubbio il petrolio. Esso, infatti, trovandosi allo stato liquido è relativamente facile da estrarre e trasportare. Il carbone è quello più abbondante, ma la sua importanza è diminuita nel corso del tempo a causa dei forti inquinanti che rilascia nel processo di combustione. Il problema legato al carbone non è quindi la sua disponibilità, ma la sua sostenibilità ambientale. Il gas naturale presenta invece difficoltà legate alla sicurezza, al trasporto e allo stoccaggio, in quanto è necessario liquefarlo e successivamente rigassificarlo. I problemi legati ai combustibili fossili sono quindi molteplici: oltre a essere inquinanti per l'ambiente, rilasciando in atmosfera gas serra responsabili del cambiamento climatico e del riscaldamento globale, sono anche dannosi per la salute umana. Inoltre la distribuzione sul pianeta di queste risorse è eterogenea, e richiedono tempi lunghi per formarsi, non compatibili con gli attuali consumi umani [1].

A queste fonti bisogna aggiungere poi quella nucleare, che, per poter essere considerata significativa nel soddisfare la richiesta energetica, dovrebbe garantire almeno 10 TW di potenza. Ciò significa che bisognerebbe costruire un nuovo impianto ogni giorno per i prossimi cinquant'anni, e una volta raggiunto questo obiettivo le risorse mondiali di uranio si esaurirebbero in appena dieci anni. Inoltre, il nucleare presenta le note problematiche legate allo smaltimento delle scorie radioattive e alla sicurezza, oltre agli elevati costi di costruzione, mantenimento e poi smantellamento dell'impianto [2]. Risulta quindi evidente che per far fronte all'esaurimento dei giacimenti è necessario trovare un'alternativa energetica valida ed ecosostenibile.

1.1.3 Fonti rinnovabili

Per soddisfare la domanda energetica in maniera ecosostenibile la comunità scientifica sta concentrando la propria attenzione sulle fonti rinnovabili, che al momento coprono circa il 20% del fabbisogno energetico mondiale. In questa categoria rientrano fonti molto diverse tra loro, ma accomunate dal fatto di essere abbondanti, potenzialmente illimitate e a basso costo. Le principali sono l'energia idroelettrica, l'energia eolica, l'energia solare, l'energia geotermica, l'energia legata alle correnti marine e i *biofuel*.

Idroelettrico: attualmente fornisce più del triplo dell'energia di tutte le altre fonti rinnovabili messe assieme, cioè circa il 16% della domanda energetica mondiale. Rappresenta una delle fonti più antiche per la produzione di energia elettrica. Si sfrutta l'energia della massa d'acqua che, cadendo da un bacino in quota, mette in movimento una turbina collegata ad un alternatore, che genera la corrente elettrica. Presenta numerosi vantaggi, tra cui bassi costi operativi e impianti durevoli nel tempo, capacità di soddisfare rapidamente i picchi di richiesta energetica e l'assenza di emissioni di gas in atmosfera. Tuttavia la costruzione di dighe e la deviazione dei corsi d'acqua possono avere ripercussioni negative sia sull'ecosistema che sulla popolazione del luogo. Inoltre, secondo recenti stime, quasi tutto il potenziale idroelettrico è stato sfruttato [1, 2].

Eolico: l'energia è generata sfruttando le masse d'aria in movimento. Si utilizzano le turbine eoliche, costituite da pale in grado di ruotare sul proprio asse. Spesso raggiungono altezze considerevoli, per poter sfruttare le correnti d'aria più forti e stabili. Come l'idroelettrico, presenta il vantaggio di non produrre emissioni in atmosfera. Inoltre, è una tecnologia relativamente semplice, gli impianti possono essere costruiti in tempi brevi e se ne può scegliere la capacità, che può essere di pochi kW o di centinaia di MW. Tra gli svantaggi ci sono la variabilità legata ai venti, la distanza tra i parchi eolici e le zone di consumo dell'energia, oltre al notevole impatto visivo sull'ambiente [2].

Geotermico: sfrutta il calore contenuto nel sottosuolo. Questo può essere estratto e utilizzato come energia termica o convertito in elettricità. In entrambi i casi è necessario l'utilizzo di un fluido come vettore di energia. Anche il geotermico presenta alcune limitazioni come la necessità di una squadra di esperti per valutare il sito e la possibilità di fuoriuscita di gas potenzialmente dannosi [2].

Correnti marine: si utilizza l'energia cinetica delle grandi masse d'acqua in movimento che costituiscono le correnti oceaniche. Viene sfruttata prevalentemente nell'emisfero settentrionale, dove le maree muovono maggiori masse d'acqua in tempi minori. Tuttavia è da considerarsi come una fonte energetica secondaria, avendo prodotto meno di 2 TW a livello globale. Da segnalare che si possono sfruttare anche i gradienti di temperatura, come è stato fatto in Canada, dove si sono utilizzate le fredde acque che si trovano nelle profondità del lago Ontario per fornire l'aria condizionata agli edifici di Toronto. Bisogna tenere presente però che, nel tentativo di sfruttare questo tipo di energia, si può interferire con la vita marina [2].

Biofuel: si parte da una materia organica di origine vegetale (mais e canna da zucchero sono quelle più utilizzate), da cui poi si ottengono dei combustibili alternativi a quelli fossili. I biocombustibili più comuni sono il bioetanolo, il biodiesel, il bioidrogeno e il biogas. Tra le problematiche legate alle biomasse vanno ricordati il conflitto *food-fuel*, ovvero una larga porzione di terre viene destinata alla produzione di combustibile e sottratta alla coltivazione di alimenti, e la grande quantità di acqua richiesta [2].

Solare: di tutte le fonti rinnovabili, il solare sembra essere quella più promettente ed è quella che ha attirato più interesse negli ultimi decenni. Infatti, il Sole irradia continuamente la Terra con un'intensità pari a 1.2×10^5 TW. Considerando che il consumo mondiale attuale si attesta intorno ai 12 TW, ciò significa che basterebbe riuscire a sfruttare l'energia che il Sole fornisce alla Terra in un'ora per soddisfare la domanda annuale dell'intera popolazione mondiale. Risulta quindi essere una fonte potenzialmente illimitata, equamente distribuita, assolutamente pulita, senza produzione di inquinanti ed ecosostenibile. È però necessario ottenere un metodo

efficiente e a basso costo in grado di catturare tutta l'energia ricevuta dalla nostra stella. Infatti, essendo una fonte intermittente, bisogna sviluppare un modo per poterla immagazzinare e poi utilizzare in un secondo momento. Purtroppo, ad oggi, i metodi utilizzati per convertire l'energia solare in calore, elettricità e combustibili non sono ancora economicamente vantaggiosi rispetto ai combustibili fossili [1, 2].

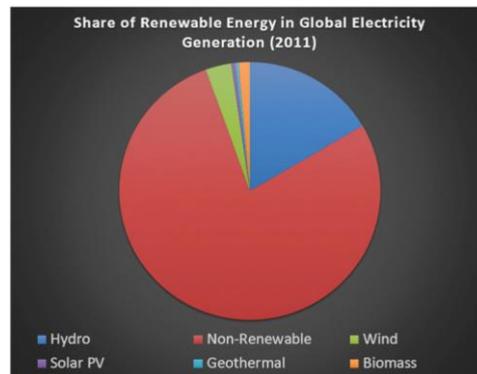


Figura 1.2 Ripartizione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili [1].

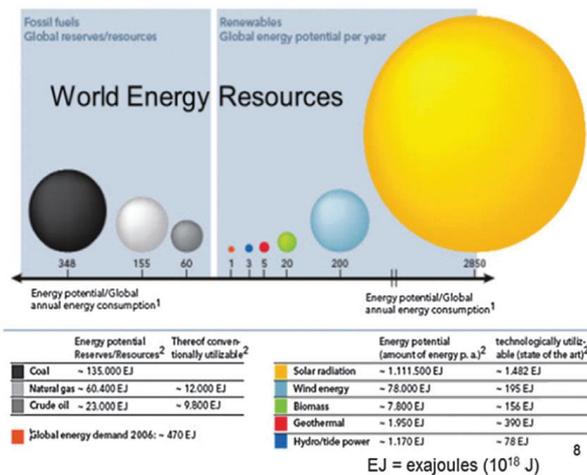


Figura 1.3 Risorse energetiche globali [1].

L'energia proveniente dal Sole può essere sfruttata in due modi diversi: si può utilizzare il calore trasmesso attraverso l'irraggiamento (il cosiddetto solare termico) oppure sfruttare le onde elettromagnetiche (in questo caso si parla di solare fotovoltaico). Nel caso del solare termico si utilizzano dei collettori in cui un liquido viene riscaldato, in modo da fornire acqua calda per uso diretto o il riscaldamento. In alternativa, si può anche produrre vapore che, mettendo in moto una turbina,

permette di produrre elettricità. Con il termine fotovoltaico, invece, si intende un metodo diretto per la produzione di un voltaggio o di elettricità sfruttando i fotoni della radiazione solare. In particolare, questi ultimi sono in grado di eccitare gli elettroni presenti nella banda di valenza (VB) di un semiconduttore e promuoverli nella banda di conduzione (CB).

Attualmente si possono dividere i dispositivi fotovoltaici in tre categorie:

- *Prima generazione*: sono costituiti da materiali a base silicio, in particolare nella forma monocristallina e policristallina;
- *Seconda generazione*: il silicio viene sostituito da altri materiali come il tellururo di cadmio (CdTe), l'arseniuro di gallio (GaAs) e altri sotto forma di film sottile;
- *Terza generazione*: vengono utilizzati materiali con un alto valore di band gap, come ossidi metallici quali diossido di titanio (TiO_2), diossido di stagno (SnO_2), ossido di zinco (ZnO). In questa categoria rientrano le dye-sensitized solar cells (DSSCs) e le quantum dot-sensitized solar cells (QDSCs) [1].

1.2 Fotovoltaico

Con il termine “fotovoltaico” si intende la produzione di un voltaggio o di una corrente elettrica sfruttando la radiazione elettromagnetica. È un metodo diretto, in cui i fotoni con sufficiente energia eccitano il substrato, costituito da un materiale semiconduttore, che è così in grado di emettere elettroni. Affinché ciò avvenga, i fotoni che colpiscono il materiale devono possedere un’energia pari o superiore al *band gap* del materiale. Da un punto di vista ondulatorio, il fotone possiede una frequenza di vibrazione e una lunghezza d’onda caratteristica, legate dalla relazione:

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

dove:

λ è la lunghezza d’onda;

ν è la velocità di propagazione dell’onda;

c è la velocità della luce;

Inoltre, i fotoni trasportano un’energia quantificabile dalla relazione:

$$E = h\nu \quad 1.2$$

dove:

E è l’energia;

h è la costante di Plank, pari a $6.62607015 \cdot 10^{-34}$ J s;

La quantità di corrente prodotta dipende dalla luce che colpisce il sistema e quindi dalle condizioni ambientali (come l’intensità e il tipo di luce).

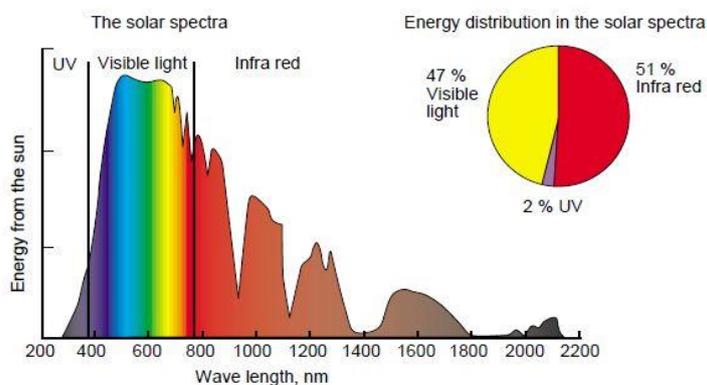


Figura 1.4 Spettro della radiazione solare sulla superficie terrestre e sua suddivisione [3].

Lo spettro elettromagnetico si può convenzionalmente suddividere in porzioni in base alla lunghezza d'onda:

- Onde radio: lunghezze d'onda comprese tra 10 km e 10 cm;
- Microonde: lunghezze d'onda comprese tra 10 cm e 1 mm;
- Infrarossi: lunghezze d'onda comprese tra 1 mm e 700 nm;
- Visibile: lunghezze d'onda comprese tra 700 nm e 400 nm;
- Ultravioletti: lunghezze d'onda comprese tra 400 nm e 10 nm;
- Raggi X: lunghezze d'onda comprese tra 10 nm e 1 pm;
- Raggi gamma: lunghezze d'onda comprese inferiori a 1 pm.

Le prime celle solari risalgono agli esperimenti che portarono alla scoperta dell'effetto fotoelettrico, ad opera del fisico francese Becquerel nel 1839. Il substrato che viene impiegato è costituito da un semiconduttore, in quanto possiede un *band gap* ideale (nel caso di un isolante esso risulta essere troppo grande per essere superato dall'energia del fotone, mentre per quanto riguarda i conduttori è troppo piccolo). Quando il materiale è colpito da un fascio di luce, alcuni elettroni presenti nella banda di valenza vengono promossi nella banda di conduzione, una regione a energia più alta dove l'elettrone è libero di muoversi. In questo modo, applicando un campo elettrico, è possibile generare un flusso di corrente. Noto l'*energy gap* caratteristico del materiale, tramite la legge di Planck è possibile ricavarsi la lunghezza d'onda che deve possedere la radiazione per poter eccitare gli elettroni [1, 4].

1.2.1 Prima generazione

Le celle solari di prima generazione nascono verso la metà del XX secolo, e si basano sul silicio. In particolare, i primi dispositivi utilizzavano strisce di silicio a giunzione p-n per convertire la luce solare in elettricità, ottenendo così un'efficienza pari al 4%. Con il termine giunzione p-n si intende l'interfaccia che si crea tra due semiconduttori dopati in maniera differente: in particolare il semiconduttore p è drogato in modo da fornire un eccesso di lacune, mentre il semiconduttore n è drogato in modo da fornire un eccesso di elettroni. Successivamente, per migliorare le prestazioni e per poter sfruttare al meglio i fotoni, è stato perfezionato il design e si è utilizzato il fosforo al posto del litio per il doping. Questa generazione di celle solari, che sfrutta il silicio come substrato semiconduttore, è stata quella più utilizzata, grazie all'alta efficienza raggiunta, la lunga durata e la buona disponibilità sul mercato del silicio stesso. Il *band gap* del silicio è di 1.1 eV, il che lo rende adatto all'impiego nel fotovoltaico. Il silicio può essere presente in due forme diverse:

- Monocristallino: è costituito da un cristallo singolo di silicio, che ha un reticolo cristallino continuo, senza interruzioni (bordi di grano) in tutto il solido;
- Policristallino: è costituito da cristalli di silicio disallineati. A causa di queste imperfezioni risulta essere molto più economico del silicio monocristallino, ma anche meno performante.

In particolare, il record di efficienza raggiunto da una cella solare basata su un monocristallo di silicio è del 24%. A causa della presenza di maggiori difetti, le celle basate su silicio policristallino presentano efficienze inferiori. Il valore massimo teorico raggiungibile è 27%, in quanto il silicio è in grado di sfruttare solo una porzione limitata dello spettro solare (in particolare solo la porzione dal violetto all'arancione, ma non quella del rosso e dell'infrarosso). La fabbricazione di questi dispositivi richiede alte temperature, costi non indifferenti, oltre a comportare dei possibili rischi per l'ambiente, per quanto riguarda lo smaltimento a fine vita. Per

questo motivo si è cercato di sviluppare una tecnologia che potesse fare a meno del silicio [1,4].

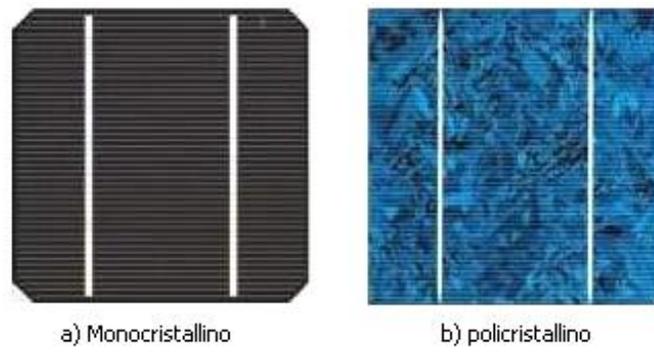


Figura 1.5 Confronto tra una cella di silicio monocristallino e una di silicio policristallino [5].

1.2.2 Seconda generazione

La seconda generazione di celle solari è stata sviluppata con lo scopo di sostituire il silicio, e si basa sulla tecnologia del film sottile. La più utilizzata oggi è quella del silicio amorfo (a-Si), in cui non è presente nessun ordine a lungo raggio e gli atomi formano un reticolo disordinato e continuo. Esso è in grado di fornire un voltaggio superiore rispetto al silicio cristallino, grazie al maggiore *band gap* pari a 1.7 eV. Altri materiali promettenti sono il tellururo di cadmio (CdTe), che ha un *band gap* di 1.44 eV a 300 K, l'arseniuro di gallio (GaAs), che presenta un *band gap* di 1.43 eV e il seleniuro di rame, indio e gallio (CIGS), che possiede un *band gap* di 1 eV. La tecnica consiste nel depositare piccole quantità del materiale (generalmente 1-2 μm di spessore) su substrati poco costosi come vetro o plastica. Questo permette di ottenere celle più economiche (per quanto riguarda CdTe i costi sono di circa un terzo rispetto a quelle di prima generazione), anche se con un'efficienza inferiore. Alcune celle ottenute in laboratorio hanno mostrato un'efficienza superiore al 15%, tuttavia questo valore è sceso intorno al 10% quando le celle sono state ottenute in maniera industriale. Inoltre, ci sono delle problematiche che non possono essere trascurate. Infatti il cadmio e il tellurio presenti in CdTe, essendo metalli pesanti, sono altamente tossici e costituiscono quindi un inquinante, mentre GaAs è un materiale molto costoso, così come lo è CIGS, in quanto contiene indio, un elemento molto raro [1,4].

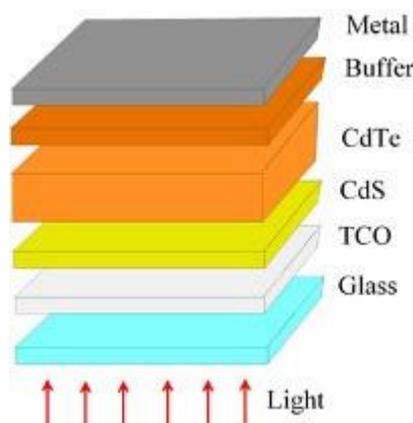


Figura 1 Errore. Per applicare 0 al testo da visualizzare in questo punto, utilizzare la scheda Home..6
Schema di una cella solare di seconda generazione a base CdTe [4].

1.2.3 Terza generazione

Le celle di terza generazione sfruttano i nanomateriali. In questa categoria rientrano celle solari che sfruttano le perovskiti (PSC), le DSSCs e le QDSCs. Sono state sviluppate per superare i problemi legati alla produzione e al costo del silicio e quelli legati ai materiali rari o tossici e inquinanti che caratterizzavano le celle di seconda generazione. Risultano essere molto più economiche ed ecosostenibili rispetto alle celle delle due generazioni precedenti, in quanto impiegano materiali abbondanti come TiO_2 , ZnO , SnO_2 e altri. Attualmente non raggiungono ancora i valori di efficienza delle celle di prima generazione, anche se sono stati fatti notevoli miglioramenti [1].

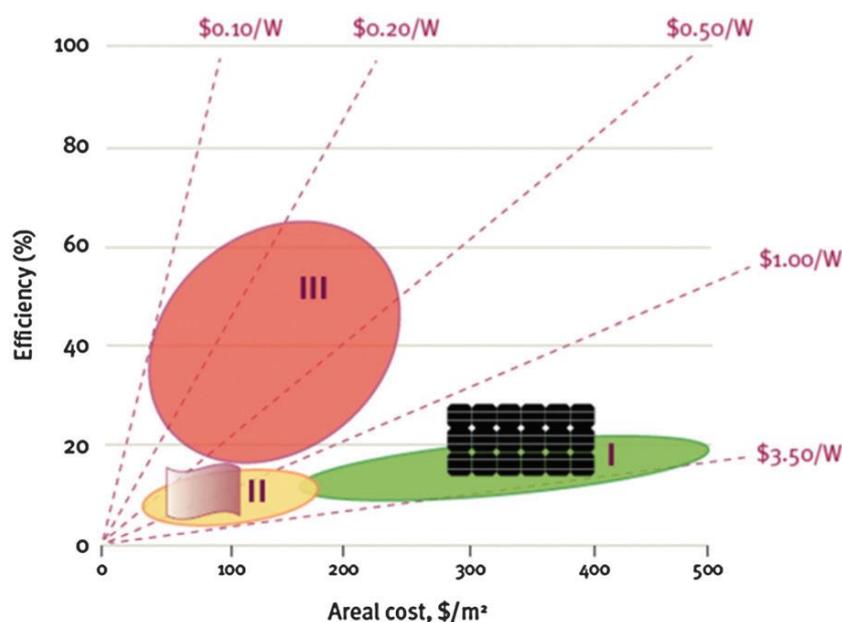


Figura 1.7 Confronto fra costi relativi ed efficienze raggiunte delle tre generazioni di celle solari [1].

In particolare, le PSC sono state ampiamente studiate nell'ultimo decennio. Esse sono caratterizzate da una struttura cristallina particolare, schematizzabile con la formula ABX_3 , dove A rappresenta il catione organico situato agli otto angoli della cella cristallina, B è il catione metallico posto al centro della cella e X rappresenta l'anione situato al centro di ciascuna faccia [49].

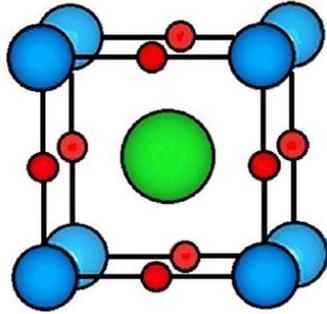


Figura 1 Errore. Per applicare 0 al testo da visualizzare in questo punto, utilizzare la scheda Home. **8** Struttura cristallina di una perovskite con struttura chimica ABX_3 . A rappresenta il catione organico (in verde), B è il catione metallico (in blu) e X è l'anione (in rosso) [49].

Le perovskiti più studiate sono quelle costituite da alogenuri, in quanto presentano delle buone proprietà elettriche. Inizialmente furono impiegate come coloranti inorganici all'interno delle DSSC, grazie al loro elevato coefficiente di assorbimento, raggiungendo un'efficienza del 3.8% [50]. In seguito, si è scoperto che il loro ruolo non si limita all'assorbimento di fotoni, ma sono anche in grado di trasferire cariche a lunghe distanze. Attualmente, il record di efficienza è del 24.2% [51]. Se invece, in una PSC, si sostituisce l'elettrolita liquido con uno solido, è possibile raggiungere efficienze del 9.7% [49].

Capitolo 2

2.1 Dye-Sensitized Solar Cells

Un tipo particolare di dispositivo fotoelettrochimico è costituito dalle cosiddette *dye-sensitized solar cells* (DSSCs), inventate nel 1991 da Michael Grätzel e Brian O'Regan [6]. Nonostante non abbiano ancora raggiunto un'efficienza paragonabile alle celle a base silicio, risultano essere molto più economiche ed ecosostenibili, il che le rende molto interessanti. Inoltre, possono essere prodotte in strutture flessibili e leggere, permettendo così di poter essere impiegate in diversi ambiti. Possono essere trasparenti, quindi applicabili anche su finestre ed altri oggetti che permettono il passaggio di luce. Infine, sono l'unico tipo di cella solare in grado di convertire anche la luce diffusa; questa caratteristica permette anche un loro utilizzo *indoor*. Le caratteristiche principali delle DSSC possono essere così riassunte:

1. *Buona efficienza*: si è passati da valori intorno a 1-2% dei primi dispositivi fino a valori intorno a 14-15% dei dispositivi più performanti;
2. *Bassi costi di fabbricazione*: i materiali utilizzati per assemblare le DSSC sono più economici rispetto a quelli impiegati per costruire le celle solari convenzionali. Si ottiene così un prodotto più competitivo sul mercato;
3. *Abbondanza dei materiali*: i materiali principali per costruire le DSSC, ovvero il TiO_2 , ZnO , i coloranti e gli elettroliti a base iodio, sono ampiamente disponibili. Vengono utilizzati anche alcune sostanze rare, come il rutenio e il platino, ma in misura minore. Per esempio, la quantità di rutenio utilizzato in una DSSC in cui il colorante è costituito da un complesso di questo metallo, è di appena $1 \cdot 10^{-7}$ mol/cm², mentre si stanno studiando materiali in grado di sostituire il platino, come polimeri conduttivi o sostanze a base carboniosa;

4. *Versatilità*: le DSSC possono essere fabbricate con caratteristiche diverse, ad esempio trasparenti oppure opache. Le prime, possono essere montate al posto dei classici vetri per finestre e sfruttare così la luce diretta, mentre quelle opache possono essere montate all'interno degli edifici e sfruttare la luce diffusa. È di recente introduzione la scelta di DSSC come alimentatori di dispositivi portatili;
5. *Ecosostenibilità*: i materiali principali delle DSSC, come il TiO_2 , i coloranti e lo iodio, non sono tossici. Un potenziale problema è rappresentato dai solventi organici presenti nelle soluzioni elettrolitiche. Per ovviare a questo inconveniente la ricerca si sta concentrando su DSSC acquose, cioè celle solari con un elettrolita a base acquosa;
6. *Riciclabili*: il componente più costoso, il vetro conduttivo, può essere recuperato e riutilizzato. Anche il colorante organico adsorbito sull'elettrodo può essere rimosso utilizzando soluzioni alcaline [7,8].

2.2 Componenti

Le DSSC sono costituite da cinque componenti principali: un substrato trasparente e conduttivo; un semiconduttore nanostrutturato di tipo n; un elettrolita, che crea l'interfaccia con il semiconduttore e il controelettrodo, favorendo così il trasferimento di carica; un colorante, che permette l'assorbimento della luce e un controelettrodo contenente un catalizzatore per facilitare il trasferimento elettronico dal circuito esterno al controelettrodo stesso [1].

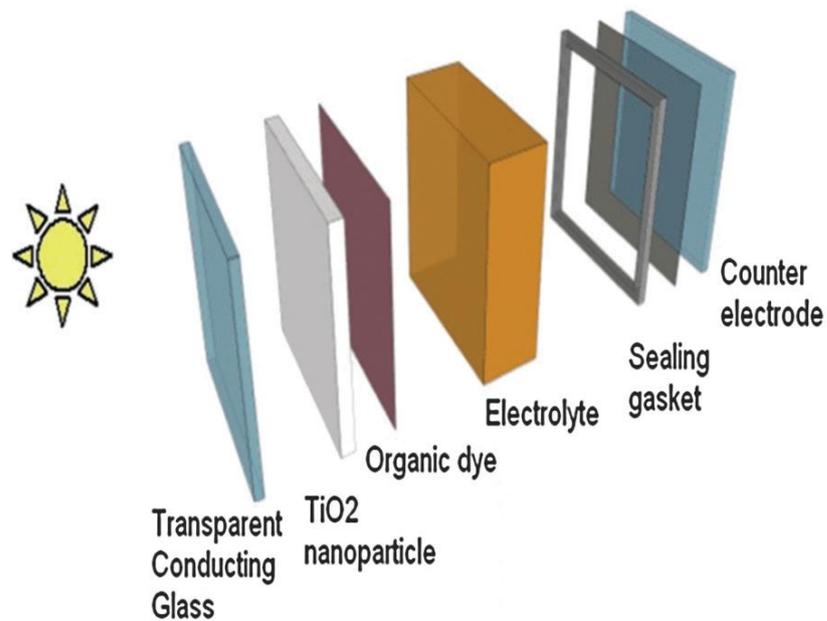


Figura 2.1 Schema di una DSSC con le sue componenti principali [1].

2.2.1 *Substrato conduttivo*

Le caratteristiche ideali che deve presentare un materiale per poter essere utilizzato come substrato per il fotoanodo sono:

- *Elevata trasparenza*: in modo da non schermare o assorbire la radiazione luminosa, e non influenzare negativamente le prestazioni della cella;
- *Stabilità alle alte temperature*: deve poter resistere fino a 500 °C, temperatura alla quale avviene la calcinazione del TiO₂;
- *Inerzia chimica*: in modo da non reagire con gli altri componenti della cella.

Il materiale più utilizzato è il vetro conduttivo, il cui lato non rivolto verso il sole è ricoperto da uno strato trasparente conduttivo, solitamente ossido di stagno drogato con indio (ITO) oppure ossido di stagno drogato con fluoro (FTO). Quest'ultimo è di solito quello più utilizzato, essendo l'indio un metallo raro. Lo strato conduttivo, controllando la quantità di luce che attraversa la cella, ne determina l'efficienza. Un'alternativa al vetro conduttivo è costituita dai materiali plastici, che permettono di produrre DSSC leggere e flessibili, aumentandone il campo di applicazione. Tuttavia, la maggior parte dei materiali plastici si degrada a temperature intorno ai 450-500 °C. Sono state quindi proposte tecniche alternative per la deposizione della titania a bassa temperatura, come la deposizione spray o la compressione meccanica, ma le conversioni raggiunte sono state piuttosto basse [1].

2.2.2 Ossido semiconduttore

Il substrato conduttivo è ricoperto da uno strato nanostrutturato di ossido semiconduttore, che presenta un elevato valore di *band gap*. Si possono utilizzare diversi materiali, ma quelli più utilizzati sono il TiO_2 , che garantisce le prestazioni migliori, e ZnO .

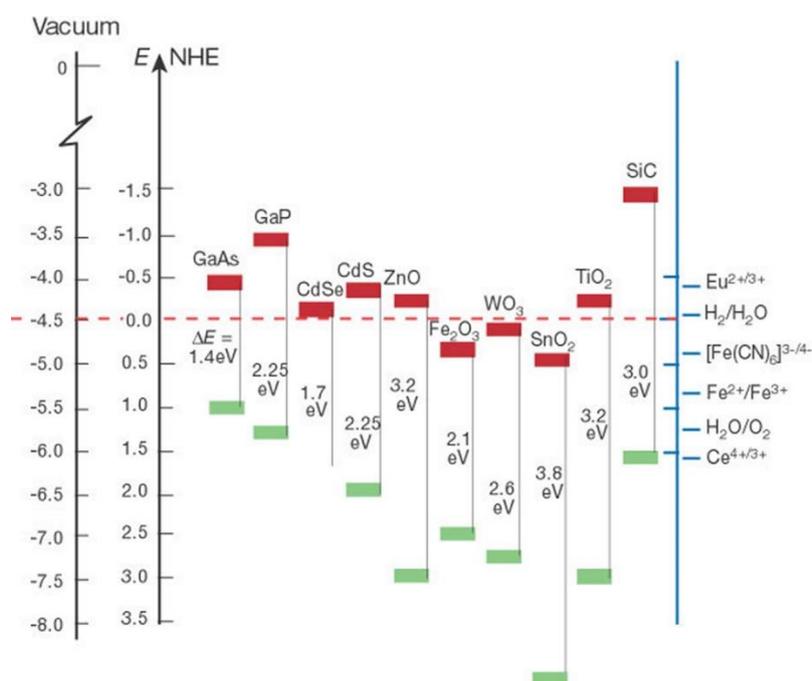


Figura 2.2 Diagramma con i band gap dei diversi materiali utilizzabili come semiconduttori [12].

Il TiO_2 è un ossido stabile e non tossico, e ha un elevato indice di rifrazione. In natura può essere presente in diverse forme cristalline: rutilo, anatasio e brookite. Il rutilo è la forma più stabile termodinamicamente, ma nelle DSSC si preferisce usare la forma anatasio per via del suo maggior *band gap* (pari a 3.2 eV per l'anatasio, mentre per il rutilo risulta essere di 3.0 eV). Ciò significa che la forma anatasio è in grado di assorbire una porzione maggiore dello spettro luminoso rispetto alla controparte rutilo e fornire un maggiore potenziale a circuito aperto (V_{oc}) a parità di elettroni nella CB.

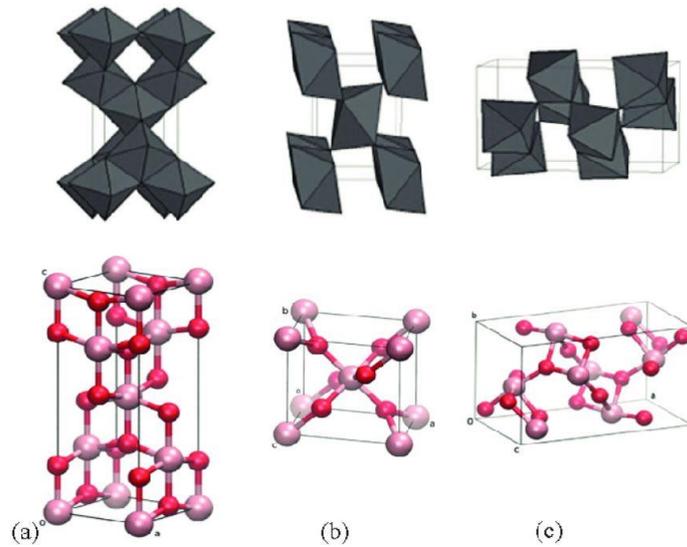


Figura 2.3 Strutture che può assumere TiO_2 : anatasio (a), rutilo (b) e brookite (c) [13].

Negli ultimi anni sono stati fatti notevoli miglioramenti per quanto riguarda le tecniche utilizzate per sintetizzare l'anatasio in strutture nanometriche, come nanoparticelle, nanofogli o nanotubi, e materiali mesoporosi come aerogel. Tra queste tecniche ricordiamo la sol-gel, quelle che utilizzano micelle e micelle inverse, i metodi idrotermali, le ossidazioni dirette, la *chemical vapor deposition* e l'elettrodeposizione. Per le DSSC la tecnica più comune per preparare le nanoparticelle di TiO_2 è l'idrolisi di un precursore a base titanio, come un alcossido di titanio con un eccesso di acqua, catalizzato da un acido o una base, seguito poi da un processo di crescita idrotermale e una cristallizzazione. Dal 1991 ad oggi si sono fatti notevoli miglioramenti sull'elettrodo di TiO_2 , per cercare di ottimizzare alcuni aspetti come l'assorbimento o lo *scattering* della luce, il trasporto di carica e allo stesso tempo minimizzare i fenomeni di ricombinazione. Le strutture utilizzate per l'elettrodo di TiO_2 sono:

1. Uno strato di TiO_2 compatto dello spessore di circa 50 nm, chiamato *blocking layer*. Questo ricopre il vetro conduttivo ed evita il contatto tra la coppia redox presente nell'elettrolita e l'FTO;

2. Uno strato che assorbe la luce, dello spessore di circa 10 μm di TiO_2 mesoporosa con particelle di circa 20 nm. Fornisce un'elevata area superficiale utile per l'adsorbimento del colorante e un buon trasporto elettronico verso il substrato;
3. Uno strato di *light scattering*, costituito da uno strato poroso di circa 3 μm contenente particelle di TiO_2 di circa 400 nm;
4. Uno strato ultrasottile di TiO_2 , sopra l'intera struttura depositato attraverso la tecnica della *chemical bath deposition*, utilizzando tetracloruro di titanio (TiCl_4) acquoso, seguito poi da un trattamento termico;

Il trattamento con TiCl_4 permette la deposizione di uno strato ultrapuro di TiO_2 sulla titania mesoporosa, che può contenere impurità o avere residui carboniosi sulla superficie. Questa procedura favorisce l'adsorbimento del colorante grazie ad una maggiore rugosità, anche se l'area BET diminuisce [46]. Inoltre, il trattamento al TiCl_4 abbassa il livello energetico della TiO_2 , migliorando così l'efficienza di iniezione e aumenta significativamente la vita degli elettroni, permettendo di aumentare la lunghezza di diffusione elettronica. Quest'ultima grandezza è definita come:

$$L_n = \sqrt{\tau_n D_n} \quad 2.1$$

dove:

τ_n è la vita degli elettroni;

D_n è il coefficiente di diffusione.

Il trattamento al TiCl_4 è utilizzato dal 1993, anno in cui Nazeeruddin *et al.* pubblicarono un articolo nel quale riportavano l'utilizzo del TiCl_4 per migliorare le prestazioni di particelle di TiO_2 relativamente impure [15]. In precedenza Kavan *et al.* avevano sviluppato un procedimento basato sul TiCl_3 che aveva portato a risultati analoghi, ma è stato poi abbandonato in quanto risultava essere più complesso [7, 16].

Un materiale alternativo che può essere usato come componente del fotoanodo è l'ossido di zinco. È stato uno dei primi conduttori usati nelle DSSC e il suo *band gap* è paragonabile a quello dell'anatasio. ZnO presenta una maggiore mobilità elettronica rispetto a TiO_2 , il che favorisce il trasporto elettronico. Tuttavia, è meno stabile chimicamente e si dissolve sia in ambienti acidi che in ambienti basici. L'utilizzo di ZnO nella fabbricazione di DSSC è aumentato enormemente negli ultimi anni. Una spiegazione a questo fenomeno può essere il fatto che è relativamente semplice da sintetizzare in forma cristallina (in particolare nella struttura della wurtzite), ottenendo diverse morfologie: nanoparticelle, nanotubi, nanofogli o nanostrutture ramificate [7].

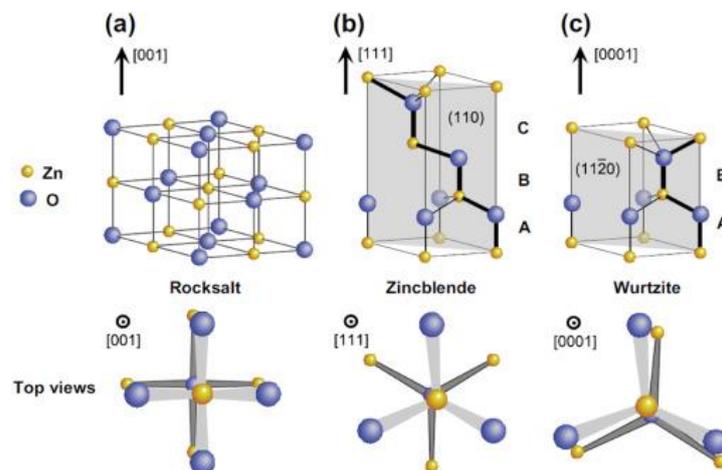


Figura 2.4 Strutture che può assumere ZnO [13].

Sono stati testati altri ossidi metallici come il diossido di stagno (SnO_2) e la tausonite (SrTiO_3), un tipo di perovskite. Il primo è un ossido chimicamente stabile, con CB di 0.6 eV inferiore di quella della TiO_2 . Può essere pertanto utilizzato in combinazione con coloranti che iniettano debolmente nella TiO_2 , come quelli che si basano sul perilene. Le efficienze raggiunte rimangono modeste, non superando il valore di 2.8%. SrTiO_3 , che ha una CB di 0.2 eV superiore a TiO_2 , è riuscita a fornire buoni V_{oc} , ma efficienze basse, intorno a 1.8% [7].

2.2.3 Coloranti

Il colorante ha la funzione di permettere l'assorbimento della radiazione nel visibile e nell'infrarosso. Per questa ragione deve soddisfare diversi requisiti:

- Ampio assorbimento dello spettro solare, possibilmente coprendo l'intero visibile e l'infrarosso;
- Buona fotostabilità, ma anche stabilità termica ed elettrochimica;
- Compatibilità dei livelli degli orbitali di frontiera, cioè dell'orbitale molecolare a più alta energia occupato (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) e dell'orbitale molecolare a più bassa energia non occupato (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO), con le bande di valenza e conduzione del semiconduttore. In particolare, il livello dello stato eccitato deve avere energia superiore della CB del semiconduttore per permettere un'efficiente iniezione elettronica;
- Creare forti legami con le nanoparticelle di TiO₂, ottenibili mediante gruppi ancoranti (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃H);
- L'energia associata allo stato ossidato del colorante deve essere superiore alla coppia redox dell'elettrolita;
- Evitare di formare aggregati sulla superficie del semiconduttore;
- Non essere tossico.

Per poter soddisfare al meglio tutti questi requisiti, sono stati testati diversi tipi di coloranti, tra cui complessi metallici, porfirine, e composti organici privi di metalli [1,7].

Per poter valutare la bontà di un colorante e poter fare un confronto tra coloranti diversi si è definita una grandezza, chiamata resa quantica, pari al rapporto fra il numero di elettroni emessi dal colorante e il numero di fotoni assorbiti:

$$\varphi = \frac{n \text{ elettroni emessi}}{n \text{ fotoni assorbiti}} \quad 2.2$$

Essendo il processo non ideale, il valore di φ sarà sempre inferiore di 1. Più il valore di φ è alto, più il processo risulta essere efficiente [9].

I complessi metallici, in particolare quelli a base rutenio, sono stati studiati a lungo, in quanto presentano un ampio assorbimento dello spettro e delle buone proprietà fotovoltaiche. In generale sono costituiti da uno ione metallico centrale circondato da ligandi aventi almeno un gruppo ancorante. Lo ione metallico determina le proprietà del complesso, mentre modificando i ligandi si possono migliorare le prestazioni della cella. I gruppi ancoranti sono utilizzati per collegare il colorante con il semiconduttore e facilitare così l'iniezione dell'elettrone eccitato nella banda di conduzione del semiconduttore. Tra i complessi metallici, i complessi a base rutenio sono quelli che hanno mostrato le migliori prestazioni: ampio assorbimento, livelli energetici (eccitato e stato fondamentale) idonei, buona durata e stabilità chimica [7].

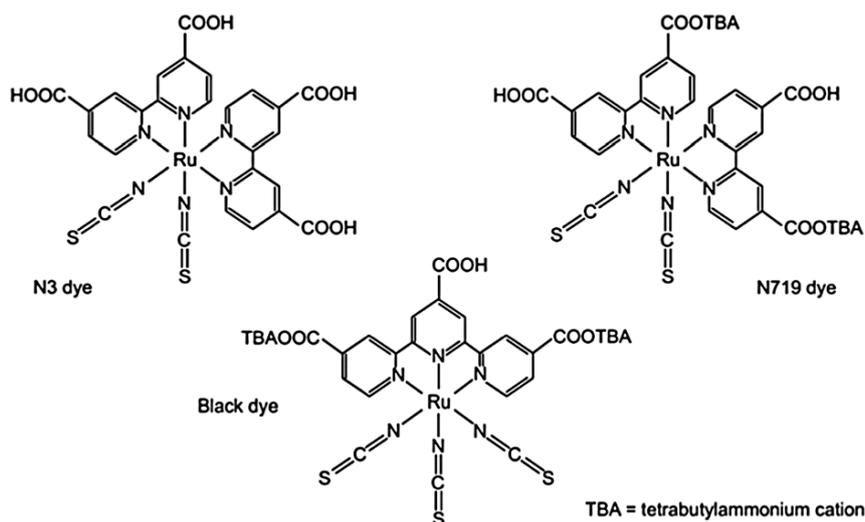


Figura 2.5 Alcuni complessi metallici a base rutenio [1].

Si sono fatti numerosi studi sui diversi ligandi possibili per cercare di migliorare l'efficienza delle DSSC; in particolare si desidera un maggiore assorbimento nella regione dell'infrarosso. Il rutenio presenta alcune limitazioni per il suo utilizzo: è un materiale raro, e di conseguenza costoso, ed è inoltre tossico. A causa di questi problemi si è cercato di trovare un'alternativa più economica ed ecosostenibile al rutenio. Sono stati fatti diversi tentativi di creare coloranti sfruttando altri ioni metallici, come l'osmio, il renio, il ferro, il platino e il rame. L'osmio ha mostrato di avere una banda di assorbimento paragonabile ai complessi di rutenio.

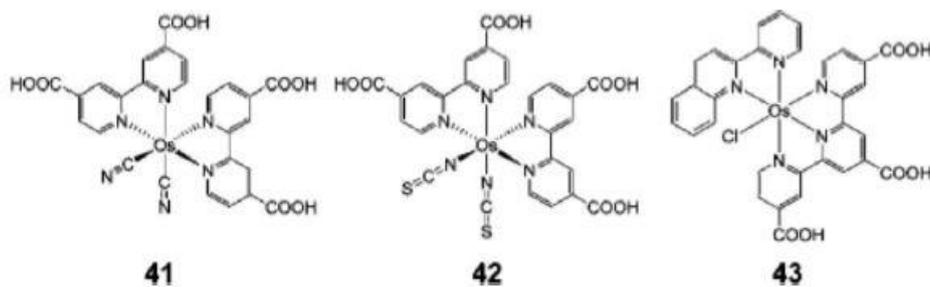


Figura 2.6 Complessi metallici a base osmio [7].

I complessi 41 e 42, studiati da Lewis e collaboratori, hanno permesso di aumentare lo spettro di assorbimento senza peggiorare le prestazioni della cella. Bignozzi e collaboratori dimostrarono invece che la minor efficienza ottenuta utilizzando il complesso 43 era causata da un trasporto di carica più lento dall'elettrolita contenente la coppia redox al colorante [7].

Hasselmann e Meyer studiarono i complessi di renio per capire i fenomeni di ricombinazione di carica che avvengono all'interfaccia, mentre Ferrere e collaboratori riuscirono ad ottenere complessi di ferro (II) che permettevano di ottenere valori di efficienza intorno al 10% [17, 18]. Per quanto riguarda il platino, sono state ottenute diverse molecole in grado di fungere da colorante.

Dye	Structure	Dye	Structure
44		45	
46		47	
48		49	
50		51	
52		53	
54		55	

Figura 2.7 Struttura dei complessi a base platino [7].

Di questi, il più efficiente è risultato essere il 46, che ha permesso di raggiungere un'efficienza di conversione del 47% della lunghezza d'onda pari a 500 nm. I complessi di rame (I) furono introdotti da Sauvage e collaboratori in quanto presentano proprietà fotofisiche simili a quelle dei complessi di rutenio [7].

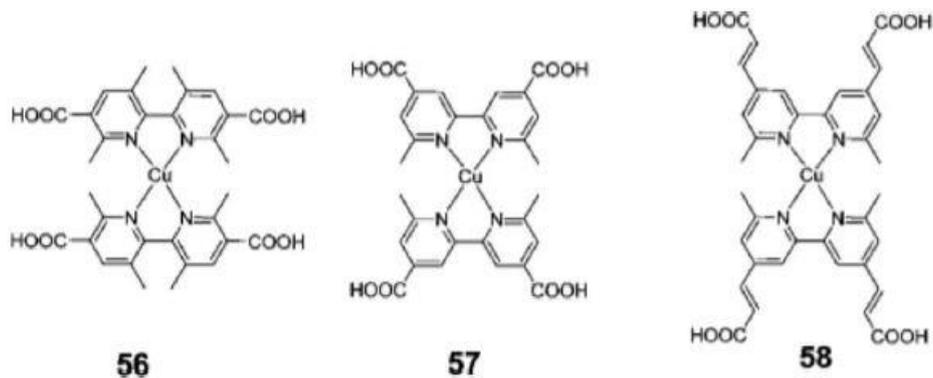


Figura 2.8 Struttura dei complessi a base rame [7].

Tra le molecole più interessanti come alternative ai complessi metallici vanno citate le porfirine e le ftalocianine, i coloranti naturali e i coloranti organici privi di metalli.

Le porfirine e le ftalocianine mostrano un intenso assorbimento nella zona dello spettro vicino all'infrarosso, e possiedono una buona stabilità, sia dal punto di vista fotochimico che termico. Le porfirine presentano i livelli energetici HOMO e LUMO compatibili con le applicazioni fotovoltaiche, e presentano un forte assorbimento nella zona dello spettro chiamata banda Soret, cioè quella compresa tra 400-450 nm, e nella banda Q, cioè la regione che va da 500 a 700 nm: si possono quindi definire come coloranti pancromatici. Diversi studi hanno dimostrato che le porfirine sono in grado di fotoiniettare in maniera efficiente gli elettroni nella CB del TiO₂.

Le ftalocianine mostrano un intenso assorbimento nella banda Q e presentano buone proprietà dal punto di vista elettrochimico, fotochimico e termico. Tuttavia, la loro solubilità è in genere molto bassa e richiedono quindi un'ottimizzazione dal punto di vista strutturale. Inoltre, tendono a formare aggregati sulla superficie del semiconduttore, ed è quindi necessario utilizzare degli agenti coadsorbenti per limitare questo fenomeno indesiderato. Ad oggi sono state sintetizzate molte molecole appartenenti a questa classe, e le ftalocianine contenenti zinco (II) sono quelle più studiate.

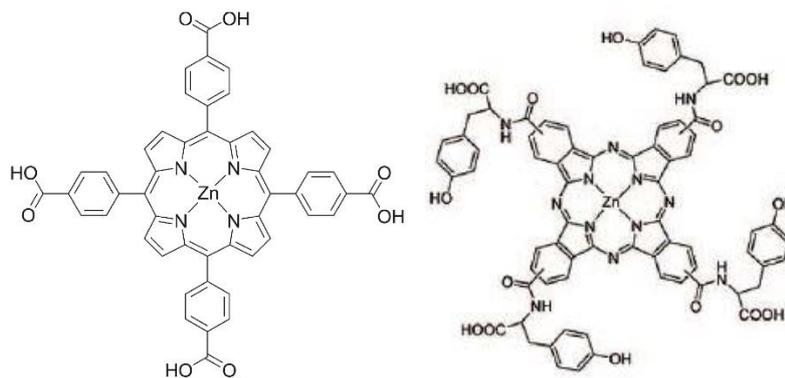


Figura 2.9 Esempi di una porfirina e una ftalocianina [7].

I coloranti naturali possono essere estratti da piante o frutti. Sono economici, non tossici e facilmente ottenibili. Possono essere impiegati svariati pigmenti come clorofilla, carotene o antocianine, tutti abbondantemente disponibili in piante, fiori e frutti. Tuttavia, presentano una minore efficienza rispetto ai complessi metallici, avendo un basso assorbimento nel campo del visibile [1].

I coloranti organici presentano diversi vantaggi rispetto ai complessi metallici:

- La struttura molecolare si presenta in diverse forme e può essere facilmente progettata e sintetizzata;
- Presentano meno complicazioni per quanto riguarda i costi e i problemi ambientali;
- Il coefficiente di estinzione molare risulta essere generalmente superiore rispetto ai complessi di rutenio, rendendoli interessanti per le applicazioni di film sottili o DSSC allo stato solido.

Generalmente presentano una struttura chiamata donatore-ponte π -accettore (D- π -A).

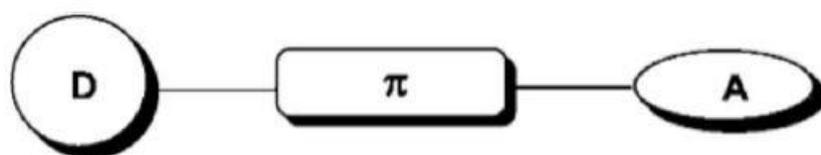


Figura 2.10 Schema della struttura di un colorante organico [7].

Questa particolare conformazione rende relativamente semplice progettare nuove molecole, permettendo così di aumentare la regione dello spettro assorbito, ottimizzare i livelli energetici HOMO e LUMO e migliorare la separazione di carica intramolecolare. Quando il colorante assorbe la luce, avvengono dei trasferimenti di carica dall'unità A alla D attraverso il ponte π . In particolare, per le DSSC di tipo n, il colorante eccitato inietta l'elettrone nella CB del semiconduttore attraverso il gruppo accettore A. Sono stati fatti molti sforzi per cercare di modificare le varie parti dei coloranti organici allo scopo di migliorare le prestazioni della DSSC. A scopo esemplificativo ricordiamo alcune tipologie di coloranti che rientrano in questa categoria, quali le cumarine, le indoline e i carbazoli [7].

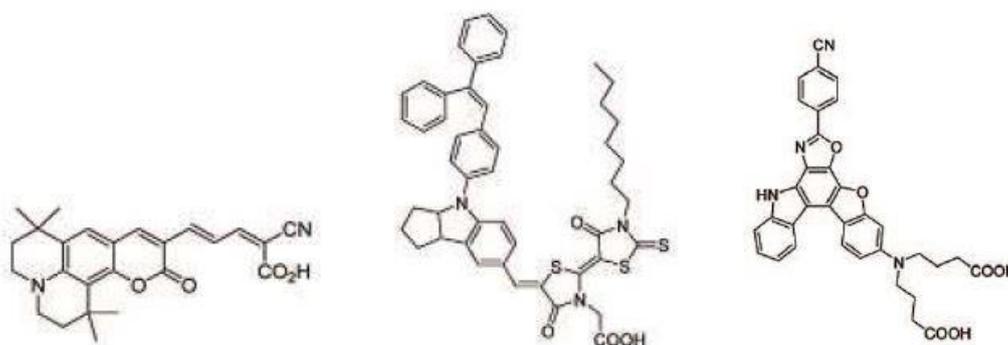


Figura 2.11 Esempi di una cumarina, un'indolina e un carbazolo [7].

2.2.4 Elettrolita

L'elettrolita facilita il meccanismo di trasferimento elettronico e la sua cinetica. Gli elettroni che passano attraverso il circuito esterno vengono raccolti al controlettrodo. Questi elettroni sono necessari per riportare, attraverso l'elettrolita, le molecole di colorante eccitate allo stato fondamentale. La cinetica del trasferimento di carica determina la quantità di perdite dovute alla ricombinazione, e quindi influisce sull'efficienza raggiunta dalla cella. Gli elettroliti possono essere classificati in tre categorie:

1. Elettroliti liquidi;
2. Elettroliti quasi-solidi;
3. Elettroliti solidi [1].

2.2.4.1 Elettrolita liquido

Le caratteristiche che deve presentare un elettrolita liquido sono: stabilità chimica, bassa viscosità, per minimizzare i problemi legati al trasporto, ed essere un buon solvente per la coppia redox, ma senza provocare una dissoluzione del colorante adsorbito. Dal momento che molti coloranti organometallici sono sensibili all'idrolisi, i solventi acquosi non sono generalmente utilizzati.

Un elettrolita liquido è costituito essenzialmente dalla coppia redox ioduro/triioduro (I^-/I_3^-) in un solvente organico volatile, ad esempio acetonitrile, che fornisce un'elevata conducibilità ionica, un'alta costante dielettrica e la solubilità dell'elettrolita. L'efficienza ottenuta impiegando un elettrolita liquido è superiore, anche se la sua volatilità ne compromette la stabilità e ne impedisce l'utilizzo in DSSC a lunga durata. Un parametro importante che influisce sulle prestazioni della cella è la dimensione dei cationi. Cationi di piccole dimensioni, come il litio, mostrano risultati superiori. È possibile spiegare questo fenomeno considerando il fatto che la diffusione degli elettroni nella banda di conduzione della TiO_2 è un processo ambipolare, coinvolgendo una diffusione ionica assieme al trasporto

elettronico. Cationi con raggi piccoli possono penetrare in profondità nello strato mesoporoso di TiO₂ nanocristallina rivestita di colorante, creando Li⁺/e⁻ ambipolare con gli elettroni della banda di conduzione, permettendo di aumentare la velocità di trasporto degli elettroni e migliorando la fotocorrente generata, o corrente di cortocircuito (J_{sc}) della cella. Solventi organici non volatili mostrano sia una buona stabilità chimica che termica, e non sono infiammabili. Tuttavia sono più viscosi rispetto ai solventi organici volatili, e questo fa sì che la conducibilità degli elettroni sia meno efficiente. Nonostante l'elettrolita liquido permetta di raggiungere buoni valori di efficienza, bisogna superare i problemi legati alla tenuta e alle perdite dell'elettrolita stesso per poter realizzare DSSC su larga scala [1,7].

2.2.4.2 *Elettroliti quasi-solidi*

Con il termine di elettroliti quasi-solidi si intendono elettroliti gel e polimerici. Possono essere ottenuti partendo da solventi organici o liquidi ionici, che vengono gelificati, polimerizzati o dispersi in una matrice polimerica. Questo tipo di elettrolita si distingue dagli altri per il fatto che il trasporto della carica avviene principalmente per diffusione e non per salto della carica. Tipicamente gli elettroliti quasi-solidi mostrano una stabilità maggiore, ma conversioni leggermente inferiori di quelle degli elettroliti liquidi. Questo fenomeno può essere spiegato con la minor mobilità della coppia redox nell'elettrolita quasi solido [7].

2.2.4.3 *Elettrolita solido*

Il principio di funzionamento di questa classe di elettroliti differisce dalle due precedenti: in questo caso la carica non viene più trasportata grazie al movimento degli ioni, ma trasferendo le lacune cariche positivamente dal colorante al catodo attraverso un meccanismo a salto tra molecole vicine. Inoltre, il solido contiene spesso dei sali aggiuntivi che hanno lo scopo di migliorare la conducibilità ionica e compensare lo squilibrio di carica. Tra gli elettroliti solidi più comuni ci sono il

carburo di silicio (SiC) e il nitruro di gallio (GaN), che tuttavia non possono essere impiegati in quanto sono instabili alle temperature alle quali avviene la sinterizzazione della titania. Elettroliti a base rame hanno mostrato una buona conducibilità, ma allo stesso tempo presentavano una scarsa stabilità. Gli elettroliti solidi permettono di superare il problema legato alla volatilità che caratterizza gli elettroliti liquidi, ma non permettono di raggiungere le stesse prestazioni. L'efficienza minore ottenuta utilizzando un elettrolita solido al posto di quello liquido è attribuibile alla minor conducibilità intrinseca, al minor trasporto elettronico tra il colorante e l'elettrolita stesso, oltre ad una scarsa penetrazione dell'elettrolita all'interno della struttura mesoporosa della TiO_2 , con conseguente aumento dei fenomeni di ricombinazione tra elettroni dalla TiO_2 e quelli dell'elettrolita [1, 7].

2.2.5 Controelettrodo

Il contro elettrodo ha come scopo principale quello di raccogliere gli elettroni dal circuito esterno e permettere una riduzione efficiente dell'elettrolita redox. Il contro elettrodo di una DSSC con elettrolita ioduro/triioduro è costituito generalmente da un sottile strato catalitico di platino depositato su vetro conduttivo. In assenza del platino, il vetro conduttivo rappresenta un contro elettrodo poco performante, avendo un'elevata resistenza al trasferimento di carica, che può arrivare anche a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Il platino può essere depositato utilizzando tecniche diverse, come l'elettrodeposizione, la deposizione termica, la pirolisi *spray*, lo *sputtering* e la *vapor deposition*. Le migliori prestazioni sono state ottenute con *clusters* di platino nanometrici preparati per decomposizione termica a partire da cloruri di platino. In questo modo si ottiene una fine dispersione e il contro elettrodo rimane trasparente, ottenendo inoltre resistenze al trasporto di carica inferiori a $1 \Omega \text{ cm}^2$. Tecniche come l'elettrodeposizione e la *vapor deposition* non sono adatte per le DSSC in quanto il platino viene corrosato dall'elettrolita I^-/I_3^- [1, 7].

Essendo il platino un metallo raro e costoso, negli ultimi anni si è cercato di trovare alcune alternative più economiche, anche se leggermente meno performanti. Una di queste è costituita dai materiali a base carboniosa, come grafite, grafene e carboni attivi. Kay e Grätzel svilupparono un contro elettrodo partendo da una miscela di grafite e *carbon black*, con geometria monolitica [19]. La grafite svolge la duplice funzione di conduzione elettronica e di attività catalitica, mentre il *carbon black* ad alta superficie specifica ha lo scopo di migliorare l'effetto catalitico. Un'altra possibilità è costituita dai polimeri, come ad esempio il polietilene diossitiofene (PEDOT) dopato con anioni toluensolfonati, che ha mostrato buone proprietà catalitiche ed è stato utilizzato con successo nelle DSSC [20]. Recentemente anche il solfuro di cobalto (CoS) si è rivelato essere una possibile sostituzione del platino, e, depositato su un substrato flessibile, ha permesso di raggiungere prestazioni migliori del platino stesso [7].

Controelettrodi di metallo, come acciaio e nichel, hanno il problema di essere corrosi da parte della coppia redox I^-/I_3^- . Tuttavia, questo problema può essere superato coprendo l'elettrodo metallico con un film conduttivo, come ad esempio carbonio oppure SnO_2 dopato con fluoro [1, 7].

2.2.6 Sigillante/Spaziatore

Il sigillante è fondamentale per evitare il contatto diretto tra i due elettrodi e impedire fuoriuscite di elettrolita, evaporazione del solvente e permeazione dell'umidità all'interno della cella. I requisiti che deve soddisfare il sigillante per poter essere impiegato sono l'inerzia nei confronti dei vari componenti e la stabilità. Il materiale più comunemente utilizzato 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 [8,10].

2.3 Principio di funzionamento

Concettualmente, la DSSC cerca di riprodurre quello che naturalmente avviene nelle piante, ovvero la fotosintesi clorofilliana. Le molecole di colorante assorbono la luce in maniera analoga alla clorofilla. Tuttavia, a differenza del processo naturale nel quale si produce energia chimica, nelle DSSC viene sviluppato un potenziale elettrico.

Come tutti i dispositivi fotovoltaici, per poter convertire la radiazione luminosa in energia elettrica, sono necessari due fenomeni:

1. Assorbimento della radiazione con conseguente eccitazione degli elettroni;
2. Separazione dei portatori di carica.

Nelle DSSC questi processi avvengono con modalità diverse rispetto alle celle solari classiche basate sul silicio. In queste ultime entrambe le reazioni sono svolte dal materiale semiconduttore. Al contrario, nelle DSSC sono le molecole di colorante legate al materiale semiconduttore che permettono l'assorbimento della radiazione, mentre la separazione di carica è gestita dalla cinetica di trasferimento elettronico all'interfaccia colorante-TiO₂. La differenza di potenziale prodotta dalla cella è determinata dalla differenza energetica tra il potenziale chimico elettrochimico (E_{Redox}) e il livello di Fermi (E_F) dello strato di TiO₂, a cui va sottratto il valore legato ai fenomeni di ricombinazione. La J_{sc} dipende dalla differenza energetica tra l'HOMO e il LUMO dell'agente sensibilizzante, ed è simile all'energia di *band gap* (E_g) per un conduttore inorganico [1].

I processi fotoelettrochimici che avvengono in una DSSC sono i seguenti:

1. Assorbimento della luce ed eccitazione delle molecole di colorante

I fotoni di diverse energie, di solito tra 0.5 eV e 3.5 eV, colpiscono l'estremità superiore della cella solare, penetrando nello strato di colorante, dato che sia lo strato conduttivo sul substrato di vetro sia i nanocristalli di TiO₂ sono trasparenti al visibile e all'infrarosso. I fotoni con energia pari o superiore all' E_g delle molecole di colorante, ovvero alla differenza tra HOMO e LUMO,

producono un'eccitazione delle molecole di colorante. Questo permette la promozione di un elettrone che passa da HOMO a LUMO, e il conseguente passaggio del colorante dal suo stato fondamentale S , a quello eccitato S^* . Qui gli elettroni sono meno legati alle molecole di colorante e sono quindi più liberi di muoversi [1,11].



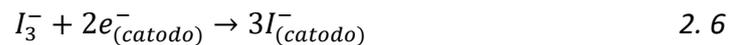
2. Iniezione di elettroni nel TiO_2 e separazione di carica

L'elettrone eccitato, dallo stato eccitato del LUMO del colorante, viene iniettato nella banda di conduzione del semiconduttore attraverso i legami interfacciali tra il colorante e la TiO_2 . Si ha così l'ossidazione dell'agente sensibilizzante. Gli elettroni raccolti devono essere poi trasportati attraverso il film di semiconduttore, senza che avvengano fenomeni di ricombinazione con le molecole di elettrolita o di colorante. Dopo il trasporto, gli elettroni sono infine raccolti dal film conduttivo trasparente sul fotoelettrodo. Per rendere il trasporto più efficiente e ridurre al minimo le perdite, si possono effettuare alcuni trattamenti sulle nanoparticelle di TiO_2 , come il trattamento al TiCl_4 . Affinché ci sia l'iniezione delle cariche dal livello energetico del LUMO del colorante alla banda di conduzione del semiconduttore è necessario che l'energia del LUMO del colorante sia superiore rispetto alla CB dell'ossido semiconduttore. All'interfaccia colorante- TiO_2 il fenomeno dell'iniezione elettronica varia sulla scala dei tempi caratteristici che va da femtosecondi a picosecondi, mentre gli elettroni iniettati sono raccolti sul film conduttivo dell'anodo in una scala che va da microsecondi a millisecondi; infine, il colorante ossidato è rigenerato nell'ordine di nanosecondi. Gli elettroni sono trasportati mediante fenomeni diffusivi, dato che il campo elettrico è trascurabile nel film di TiO_2 [1, 11].



3. Reazione redox dell'elettrolita e al controlettrodo

Le molecole di colorante ossidate e legate alle nanoparticelle di TiO₂ sono ridotte dall'elettrolita nell'ordine di qualche nanosecondo. La tipica coppia redox utilizzata per celle solari con elettrolita organico è la coppia redox I⁻/I₃⁻. La riduzione della molecola di colorante ossidata da parte dello ioduro ripristina gli elettroni del colorante e allo stesso tempo produce lo ione triioduro. Quest'ultimo diffonde verso il controlettrodo e accetta gli elettroni provenienti dal circuito esterno, rigenerando così lo ione ioduro. Infine, gli elettroni sono raccolti al controlettrodo, dove la presenza di un catalizzatore permette di velocizzare la reazione di riduzione dello ione ioduro [1, 11].



4. Ricombinazione

La probabilità che un elettrone fotogenerato interagisca con l'elettrolita o il colorante è determinata dalle reazioni di ricombinazione. Queste reazioni parassite diminuiscono la potenza elettrica erogata dalla DSSC. Avvengono generalmente durante il trasporto di elettroni nella banda di conduzione della TiO₂ alla TiO₂ adiacente nello strato del semiconduttore. Gli elettroni fotoiniettati nella TiO₂ hanno due possibili cammini di ricombinazione, che avvengono entrambi all'interfaccia TiO₂-colorante-elettrolita: ricombinazione diretta con il colorante ossidato o con l'I₃⁻ dell'elettrolita. La ricombinazione con il colorante avviene nell'ordine dei microsecondi o millisecondi, mentre quella con l'elettrolita avviene nell'ordine di millisecondi o secondi. In particolare, quest'ultimo fenomeno risulta essere quello più frequente. Può essere ridotto depositando un film sottile di TiO₂ tra il vetro conduttivo e lo strato nanocristallino poroso di TiO₂, perché l'interfaccia tra l'FTO e l'elettrolita è un'importante via di ricombinazione [1, 11].

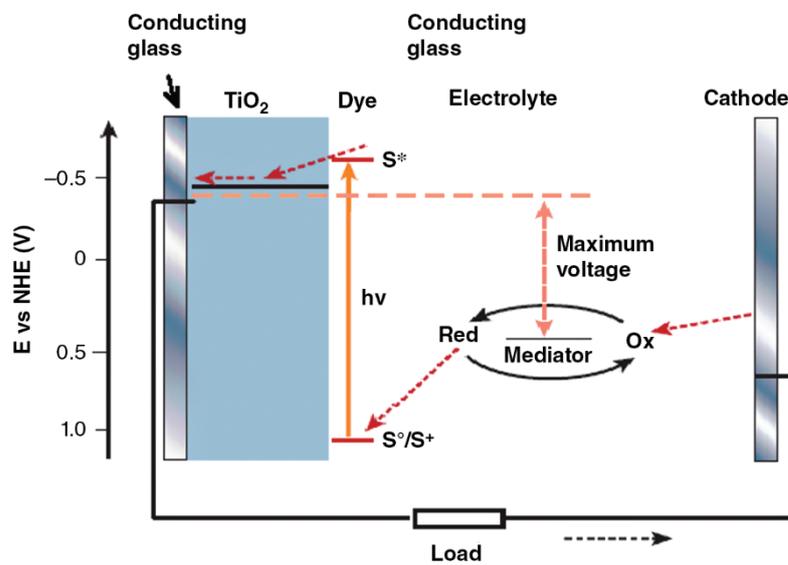


Figura 2.12 Schema di funzionamento di una DSSC [12].

Capitolo 3

3.1 DSSC acquose

Le DSSC sono state concepite per essere una tecnologia ecosostenibile che imita la fotosintesi, tuttavia uno dei loro principali limiti consiste nel fatto di utilizzare un elettrolita liquido basato su un solvente organico altamente volatile. Nonostante questo permetta di raggiungere delle efficienze intorno al 14%, comporta allo stesso tempo anche una serie di problematiche, tra cui un'elevata tensione di vapore, tossicità, infiammabilità e un impatto ambientale non trascurabili. Nel corso degli anni sono state proposte alcune alternative ai solventi organici, come gli elettroliti solidi, che però, oltre a presentare problemi di costo e di stabilità limitata nel tempo, sono composti derivati dal petrolio, e quindi risultano essere in contrasto con l'obiettivo di ottenere una tecnologia pulita ed ecosostenibile. Inoltre, le DSSC aprotiche soffrono di un problema spesso ignorato e ancora irrisolto: quello legato alla contaminazione da parte dell'umidità atmosferica e dell'acqua. Questo fenomeno influenza negativamente le prestazioni della cella e la sua stabilità. Anche utilizzando un sigillante robusto, tracce di acqua permeano nei pori e nei vuoti del sigillante quando la cella opera in condizioni reali, contaminando così la soluzione elettrolitica. A meno che la DSSC sia assemblata in una *glove-box* riempita di azoto o argon (procedura quasi mai trovata in letteratura), l'acqua è presente in tutti i passaggi: infatti, può essere assorbita dal semiconduttore, può essere presente nel solvente e nella soluzione utilizzata per preparare il colorante o l'elettrolita liquido e può permeare nel polimero usato come sigillante. Questo fenomeno è ancora più accentuato nelle DSSC flessibili e in quelle utilizzate in ambienti esterni: in questo caso dopo un anno di funzionamento il contenuto di acqua nell'elettrolita può raggiungere il 10%. Per questa ragione negli ultimi due decenni, quando sono stati studiati soprattutto elettroliti organici, l'acqua è stata considerata un veleno per le DSSC; tuttavia recentemente la comunità scientifica ha indirizzato la propria

attenzione su celle solari a base acquosa. Infatti, questo tipo di DSSC sono sicure (non infiammabili), più economiche ed ecosostenibili rispetto a quelle organiche e permettono di superare il problema della contaminazione da parte dell'acqua atmosferica. Per realizzarle è necessario modificare adeguatamente gli elettrodi e utilizzare additivi e tensioattivi per stabilizzare l'elettrolita, ma è possibile ottenere una DSSC completamente acquosa, con un'efficienza intorno al 6% [21, 22, 23].

3.1.1 Effetti negativi legati all'acqua

L'aspetto più critico in una DSSC acquosa è rappresentato dall'interfaccia fotoanodo-elettrolita. Ad oggi esistono due metodi per sensibilizzare l'anodo e proteggerlo in un mezzo acquoso. Il primo approccio consiste nell'utilizzare coloranti organometallici a base rutenio e limitare l'idrolisi dei legami carbossilici con la TiO_2 (e conseguente distacco del colorante) adottando pH fortemente acidi per l'elettrolita. Tuttavia, questo approccio non si è rivelato essere vantaggioso per la stabilità della cella. Nel secondo metodo si utilizzano coloranti organici idrofobici, che difficilmente si staccano dalle particelle del materiale semiconduttore. In alcuni casi questo approccio ha permesso di ottenere buoni risultati, ma l'alta idrofobicità del fotoanodo ha spesso impedito la penetrazione dell'elettrolita acquoso nelle cavità dell'elettrodo mesostrutturato, limitando così la rigenerazione del fotosensibilizzatore ossidato e, di conseguenza, la fotocorrente prodotta. Si stanno quindi studiando molecole di colorante specifiche, in grado di garantire una buona bagnabilità del fotoelettrodo e allo stesso tempo permettere un legame difficilmente idrolizzabile con il TiO_2 . Al giorno d'oggi ancora non è stata trovata una molecola con queste caratteristiche e una sufficiente stabilità [21].

Pochi anni dopo aver inventato le DSSC, Grätzel e collaboratori studiarono la stabilità del colorante *cis*- X_2 bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)-rutenio(II) (dove $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}^-, \text{e SCN}^-$) [27]. Tutte le celle mostrarono una diminuzione della J_{sc} del 20-30%, che fu attribuita in parte all'assorbimento della luce UV e in parte alla

contaminazione da parte dell'acqua. Questo effetto negativo è risultato assente quando si sono assemblati nuovi dispositivi impiegando dei sigillanti in grado di impedire all'acqua di diffondere all'interno della cella.

I primi studi analitici sulla contaminazione da parte dell'acqua risalgono al 1998, quando Lindquist e i suoi collaboratori dimostrarono che in seguito ad un aumento del contenuto di acqua nella soluzione elettrolitica la densità di fotocorrente J_{sc} diminuiva, mentre il potenziale a circuito aperto V_{oc} aumentava [23, 28].

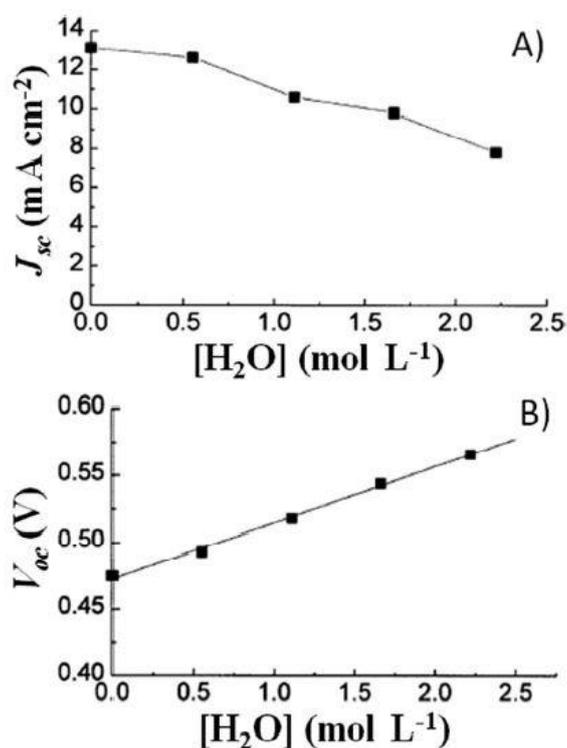


Figura 3.1 Andamento della J_{sc} e della V_{oc} , in seguito all'aggiunta di acqua nell'elettrolita liquido [23].

Per spiegare questo fenomeno è stata proposta la seguente interpretazione: essendo le molecole d'acqua fortemente adsorbite sulla superficie della TiO_2 e coordinate con gli atomi di Ti, esse impediscono la reazione di ricombinazione tra lo ione I_3^- e gli elettroni della banda di conduzione della TiO_2 . Come conseguenza il valore di V_{oc} aumenta in proporzione al quantitativo di acqua introdotto nella cella. Tuttavia, questo aumento non basta per compensare la notevole diminuzione del valore della J_{sc} , e di conseguenza le prestazioni della cella diminuiscono. Per spiegare la diminuzione della corrente fotoindotta, Lindquist e i suoi collaboratori hanno proposto diverse ipotesi, come il desorbimento del colorante N3 dalla titania, un

indebolimento dell'interazione TiO_2 -colorante, la sostituzione fotoindotta del legante -NCS del colorante e un cambiamento delle proprietà di assorbimento del sensibilizzatore a causa di una modifica nella polarità del solvente [29]. Se però l'elettrolita contaminato viene sostituito con uno fresco e privo di acqua, si osserva che il valore di fotocorrente iniziale viene ripristinato e il potenziale raggiunge valori più alti di quelli iniziali. Come risultato si ottiene quindi una cella con un'efficienza superiore a quella di partenza. Questo studio ha permesso di appurare che le molecole d'acqua interagiscono con la superficie dell'ossido semiconduttore modificandone irrimediabilmente le proprietà [23].

3.2 Componenti di una DSSC acquosa

3.2.1 Elettrolita

L'elettrolita è un componente che influenza fortemente l'efficienza e la stabilità della cella, essendo coinvolto nel processo di trasferimento elettronico. Nel 2010 O'Regan e i suoi collaboratori effettuarono uno studio preparando un elettrolita variando la concentrazione di metossipropionitrile (MPN) in acqua [30]. In particolare i diversi campioni di elettrolita preparati (PMII 2.0 M, I₂ 50 mM, GuSCN 0.10 M e TBP 0.5 M) avevano una concentrazione di 0, 20, 40, 60, 80 e 100% in volume di acqua rispetto all'MPN. Inoltre, fu utilizzato anche un colorante idrofobico (il TG6), l'1% di tensioattivo Triton X-100 per evitare la separazione di fase nell'elettrolita acquoso ed un'alta concentrazione di PMII che ha la doppia funzione di fungere da fonte di ioni ioduro e da tensioattivo [23].

H ₂ O (vol%)	<i>E</i> (V)	<i>J</i> _{sc} (mA cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} (V)	FF	<i>η</i> (%)
0	0.058	11.3	0.73	0.67	5.5
20	0.077	11.8	0.73	0.67	5.7
40	0.103	11.1	0.73	0.68	5.5
60	0.117	8.9	0.75	0.67	4.5
80	0.129	6.5	0.75	0.68	3.3
100	0.136	4.7	0.74	0.69	2.4

Tabella 3.1 Valori di *E* e dei parametri fotovoltaici (PF) al variare del contenuto di acqua [23].

Come mostrato nella Tabella 3.1, si può notare che, essendo lo ione ioduro più solubile in acqua dello ione triioduro, l'aumento della concentrazione di acqua ha causato uno spostamento del potenziale *E* verso valori più positivi. Inoltre, fino ad una concentrazione del 40% di acqua, non si osservano effetti negativi sulle prestazioni della cella. Ciò significa che le funzioni principali della DSSC (ovvero iniezione, rigenerazione e trasporto) avvengono anche se si utilizza un elettrolita con un elevato contenuto di acqua. Se si considera la cella con un contenuto di acqua pari all'80%, si nota che presenta delle perdite sia per quanto riguarda la *J*_{sc} che per quanto riguarda la *V*_{oc}, ma esse sono contenute, rappresentando il 7% e l'8% rispettivamente. Inoltre, non è stato riscontrato il desorbimento del colorante idrofobico TG6. Altri

studi in letteratura suggeriscono che la presenza di una specifica quantità d'acqua può migliorare le prestazioni della cella. In particolare, Weng e i suoi collaboratori dimostrarono che aumentando la concentrazione di acqua fino a 2.2 M, i valori dei parametri fotovoltaici V_{oc} e *fill factor* (FF) aumentano in maniera monotona, mentre il valore di J_{sc} decresce e l'efficienza aumenta da 3.8% a 4.5% in presenza di un elettrolita liquido standard (LiI 0.50 M e I₂ 50 mM in MPN/H₂O).

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

Tabella 3.2 Variazione dei parametri fotovoltaici al variare del contenuto di acqua [23].

Per spiegare questo fenomeno gli autori hanno ipotizzato un aumento dell'efficienza di iniezione degli elettroni e una diminuzione della densità elettronica. Questo è giustificato dai risultati ottenuti dall'analisi spettroscopica TRIA (*Time-Resolved Infrared Absorbtion*), che permette di individuare gli elettroni nella banda di conduzione e quelli intrappolati. Si è osservato che gli elettroni nella CB venivano intrappolati dai gruppi ossidrili. Il trasferimento elettronico è risultato così ostacolato in un ambiente acquoso, permettendo di aumentare l'efficienza dell'iniezione elettronica [23].

Un altro parametro importante che viene analizzato quando si studia una DSSC è la stabilità, e per cercare di migliorarla si sta cercando di sostituire gli elettroliti liquidi con quelli quasi solidi. Sono state studiate diverse molecole in grado di fungere da matrice polimerica e trasformare i mediatori redox acquosi in gel, come la gelatina, l'acido acrilico e la gomma xantano. Purtroppo, l'elettrolita ottenuto utilizzando l'acido acrilico ha mostrato una scarsa stabilità per quanto riguarda l'efficienza (-20% dopo appena due ore di funzionamento), mentre quello ottenuto impiegando la gomma xantano non può essere classificato come completamente acquoso, in quanto contiene 50% di metossipropionitrile. Al momento, il sistema che si è rivelato essere più promettente è quello proposto da Spiccia e dai suoi collaboratori, che hanno

utilizzato la gelatina con un'aggiunta di 1% in peso di PEG-300 [31]. L'elettrolita così ottenuto ha permesso di raggiungere un'efficienza pari a 4.1%, con una buona stabilità. Tuttavia, questo elettrolita, oltre ad avere come suo costituente principale la gelatina, che è un polipeptide ottenuto dall'idrolisi del collagene, contiene anche glicole polietilenico (composto derivato dal petrolio), 1-metilimidazolo (un altro composto derivato dal petrolio, nocivo e corrosivo) e cobalto (un metallo pesante) come costituente della coppia redox, rendendo quindi il sistema complessivamente poco ecosostenibile. Per ovviare a tale problema, nel 2017 Bella e collaboratori studiarono un nuovo biopolimero: sale sodico di carbossimetilcellulosa (CMC) [22].

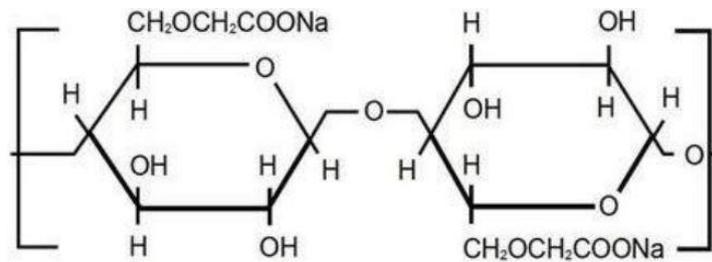


Figura 3.2 Struttura molecolare della CMC [24].

Per analizzare l'efficacia della CMC, furono preparati diversi campioni di elettrolita, variando il contenuto di CMC da 2.5% fino a 20% in peso, e si è osservato che i diversi dispositivi mostravano valori di conduttività ionica (σ) simili, intorno a 10 mS cm^{-1} , a temperatura ambiente. La conduttività ionica è definita come:

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R_b} \quad (3.1)$$

dove:

l è lo spessore della cella;

A è l'area dell'elettrodo a contatto con l'elettrolita gel;

R_b è la resistenza di bulk alla diffusione ionica;

I valori di σ risultano essere inferiori rispetto a quelli ottenuti utilizzando un elettrolita liquido: questo fenomeno si può spiegare con la minor mobilità degli ioni all'interno del gel rispetto al liquido. Per studiare la stabilità delle celle realizzate, si è condotto un test di invecchiamento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ per 35 giorni. Nonostante i parametri fotovoltaici fossero soggetti ad alcune fluttuazioni, è stato possibile individuare le

celle più performanti, che sono risultate essere quelle che presentavano una quantità di CMC pari a 5.5% e 6.5% in peso e l'elettrolita che conteneva ioduro di potassio (KI) [22].

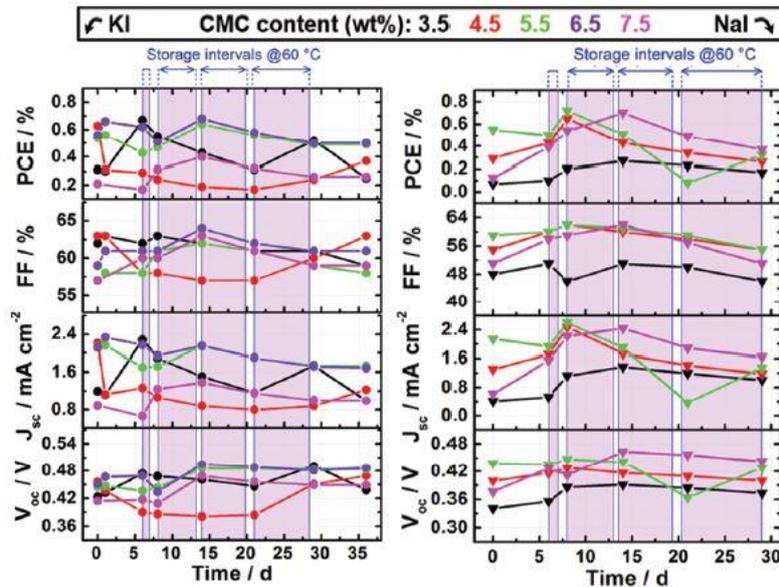


Figura 3.3 Variazione dei parametri fotovoltaici nel tempo di celle contenenti CMC [22].

La principale causa della diminuzione di J_{sc} nelle celle sottoposte a invecchiamento è generalmente il desorbimento del colorante o una mancanza dell'elettrolita nella zona adiacente all'area attiva. Sebbene una decolorazione sia stata effettivamente osservata nelle celle contenenti 4.5% in peso di CMC e KI, ma non avendo osservato tracce di elettrolita al di fuori dell'area attiva, è stato ipotizzato che il gel sia stato in grado di penetrare nei pori rimasti vuoti dopo la chiusura della cella. Tra le problematiche ancora da risolvere c'è la deposizione del gel, che deve essere effettuata manualmente o mediante *screen printing*. Nel primo caso risulta difficile dosare la giusta quantità di elettrolita, e potrebbe quindi essere utile studiare tecniche di deposizione *in situ*, che offrirebbero notevoli vantaggi sia per quanto riguarda la deposizione stessa che per quanto riguarda la chiusura [22].

3.2.2 Additivi per elettroliti acquosi

L'introduzione di specifici additivi nell'elettrolita può permettere il miglioramento delle prestazioni fotovoltaiche della cella. Infatti, a parità di colorante, mentre il valore di J_{sc} è correlato al tipo e alla concentrazione del mediatore redox utilizzato, il valore di V_{oc} può essere migliorato introducendo dei composti eterociclici che contengono azoto, come piridine, pirimidine, aminotriazoli, aminotiazoli, pirazoli e chinoline. Uno dei primi additivi ad essere utilizzati fu la 4-tert-butilpiridina (TBP), introdotta da Grätzel e dai suoi collaboratori nel 1993 [32]. La TBP si adsorbe sulla superficie del fotoelettrodo di TiO_2 , impedendo così il contatto tra lo ione I_3^- e l'ossido, oltre ad evitare la perdita degli elettroni iniettati nell'elettrolita. Per queste ragioni si è pensato di utilizzarla nelle DSSC acquose, ma presenta l'inconveniente di essere poco solubile in acqua. Per ovviare a questo problema si possono utilizzare dei tensioattivi oppure cercare degli additivi alternativi. Tra gli additivi organici studiati, i derivati dell'*N*-alchilbenzimidazolo hanno dimostrato di avere proprietà simili a quelle della TBP. Per questo motivo sono spesso aggiunti agli elettroliti liquidi utilizzati nelle DSSC a base TiO_2 o ZnO . Yang e i suoi collaboratori hanno studiato diversi derivati del bis-benzimidazolo contenenti n unità ripetute di glicole etilenico ($BBEG_n$) e hanno valutato la durata della cella [23, 33].

Additive	H ₂ O (vol%)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
TBP	0	14.99	0.73	0.65	7.14
TBP	10	5.05	0.80	0.70	2.82
$BBEG_n$, $n = 1$	0	11.31	0.78	0.60	5.27
$BBEG_n$, $n = 1$	10	4.19	0.80	0.69	2.31
$BBEG_n$, $n = 3$	0	13.04	0.78	0.62	6.29
$BBEG_n$, $n = 3$	10	5.75	0.80	0.64	2.96

Tabella 3.3 Variazione dei parametri fotovoltaici al variare del contenuto di acqua [23].

Osservando la tabella si può notare che i valori di V_{oc} e FF sono superiori per le celle che contengono acqua. Questo fenomeno è stato spiegato con il forte adsorbimento dell'acqua sulla superficie della titania, che in questo modo blocca la reazione tra lo ione I_3^- e gli elettroni iniettati. Inoltre, il potenziale elettrochimico del mediatore redox a base iodio posto in un ambiente acquoso si sposta a valori più positivi.

Tuttavia, la presenza di acqua è la causa del distacco del colorante N719, provocando una diminuzione del flusso di elettroni iniettati e di conseguenza il valore della J_{sc} . È interessante notare come il BBEG_n non presenta prestazioni superiori a quelle della TBP, ma risulta più stabile nel tempo, in quanto l'efficienza delle celle contenenti TBP presentano una diminuzione del 62% dopo 135 h. L'aumento della stabilità è spiegabile analizzando la struttura chimica della molecola di BBEG_n. Essa infatti è costituita da coppie di benzimidazoli legati da glicol etilenico; questo legame permette la formazione di un ponte idrogeno che permette il sequestro di molecole di acqua ed evita che queste ultime interagiscano con il colorante adsorbito sulla titania. Inoltre, la fase costituita dall'additivo e dall'acqua solvatano lo ione I_3^- , diminuendo la concentrazione all'interfaccia colorante-titania e ostacolando il fenomeno di ricombinazione. In ultima analisi, si può affermare che l'utilizzo di additivi selezionati e ottimizzati può permettere di ottenere delle DSSC acquose in grado di raggiungere o forse anche di superare in stabilità quelle organiche [23].

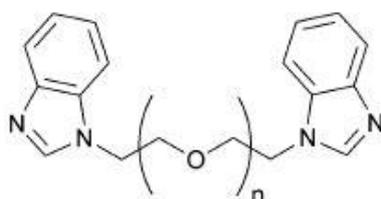


Figura 3.4 Struttura molecolare del BBEG_n [23].

3.2.3 Tensioattivi

All'interno di un elettrolita per una DSSC sono presenti, in genere, sia composti ionici che specie non polari e il solvente deve essere in grado di solvatare entrambi i tipi di composti. Tuttavia, non è facile ottenere un elettrolita acquoso con una buona omogeneità e stabilità quando sono presenti sia specie polari, come sali, sia molecole apolari. Per conseguire ciò è necessario utilizzare una particolare classe di additivi: i tensioattivi. Questi composti hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale tra due liquidi o la tensione interfacciale tra un solido ed un liquido. Questa loro proprietà viene sfruttata in diversi prodotti, come nei detersivi, negli agenti bagnanti, negli emulsionanti e nei disperdenti. Nel campo delle DSSC acquose, i tensioattivi furono inizialmente impiegati per segregare le molecole d'acqua all'interno delle strutture micellari, permettendo così la loro solubilità in elettroliti liquidi organici. Uno di primi tensioattivi ad essere stato proposto è 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 [23].

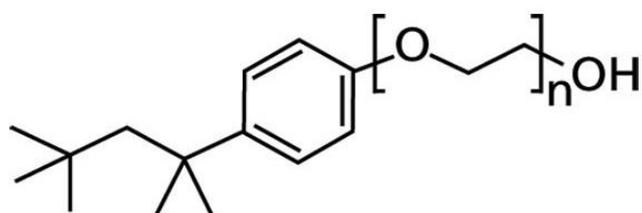


Figura 3.5 Struttura molecolare del Triton X-100 [25].

Kim e i suoi collaboratori introdussero il Triton X-100 in concentrazione di 20 mM in un elettrolita acquoso e osservarono un aumento dei valori di V_{oc} e FF all'aumentare del contenuto di acqua, mentre il valore di J_{sc} seguiva un andamento opposto [34]. Si riscontrava, inoltre, un picco dell'efficienza intorno a una concentrazione di acqua di 2.2 M [23].

H ₂ O (M)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	R _s (Ω)	R _{CE} (Ω cm ⁻²)
0.0	13.44	0.74	0.53	5.3	20.97	2.74
1.1	12.10	0.79	0.57	5.4	20.90	2.18
2.2	11.77	0.81	0.62	5.9	20.79	2.12
3.3	11.65	0.82	0.59	5.7	20.83	1.64
4.4	10.38	0.81	0.61	5.1	20.74	1.36

Tabella 3.4 Variazione dei parametri fotovoltaici di DSSC assemblate utilizzando un elettrolita con un contenuto variabile di acqua [23].

Per giustificare l'aumento del valore di V_{oc} sono state proposte tre ipotesi:

- 1) Una riduzione del fenomeno di ricombinazione dovuto al trasferimento di elettroni dalla banda di conduzione del TiO₂ agli ioni I₃⁻ nell'elettrolita. Infatti, gli ioni I₃⁻ hanno una maggior solubilità nella fase Triton X-100/acqua rispetto all'interfaccia con il fotoanodo;
- 2) Uno spostamento del potenziale del TiO₂ verso valori più negativi. Questo può essere causato dalla fase Triton X-100/acqua, che è in grado di rimuovere i protoni acidi dalla superficie della titania. Questa teoria è però stata confutata da esperimenti condotti in seguito da Mott-Schottky [35];
- 3) Uno spostamento del potenziale redox dell'elettrolita verso valori più positivi.

La diminuzione della J_{sc} è causata dal minor numero di molecole di colorante che si trovano nello stato eccitato, con conseguente diminuzione del numero di elettroni iniettati nella banda di conduzione della titania. Il numero di elettroni iniettati diminuisce a causa dell'aumento della barriera energetica per l'iniezione, derivante da un aumento del V_{oc}.

In seguito all'aggiunta di Triton X-100, la stabilità a lungo termine è risultata migliorata, mostrando un decadimento di -19% dopo 7 giorni al buio, valore notevolmente minore rispetto al -67% di una DSSC aprotica senza tensioattivo. Questo miglioramento è legato alla capacità del tensioattivo di trattenere le molecole di solvente impedendone l'evaporazione. Tuttavia, le prestazioni di una DSSC completamente acquosa sono ancora basse se confrontate con quelle di una cella

tradizionale, e questo è legato alla non perfetta bagnabilità dell'interfaccia colorante-TiO₂ da parte dell'elettrolita acquoso.

Per sfruttare le proprietà tipiche di un tensioattivo, ovvero aumentare la bagnabilità e minimizzare la separazione tra materiali in due fasi diverse, Yan e i suoi collaboratori hanno testato diversi tensioattivi per verificare quale avesse le caratteristiche più interessanti [23, 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

Tabella 3.5 Variazione dei parametri fotovoltaici di DSSC con elettroliti contenenti tensioattivi differenti [23].

Osservando i dati riportati in tabella, si nota come sia i tensioattivi anionici – come il bis (2-etilesil) solfosuccinato di sodio (AOT) e il perfluorooctano solfonato di trietilammonio (FK-1) - che quelli cationici – come il bromuro di esadeciltrimetilammonio (CTAB) e lo ioduro di N,N,N-trimetil-3-(perfluorooctil sulfonamido)-propan-1-ammino (FC-134) - migliorano le prestazioni della cella. Inoltre, sono stati misurati valori più alti di resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia TiO₂-elettrolita, e la minor ricombinazione di carica è stata attribuita ad una miglior compatibilità tra le interfacce, resa possibile dall'aggiunta del tensioattivo. Inoltre, si è notato che l'efficienza di conversione della luce solare è migliorata nelle celle con l'additivo quando la potenza della luce incidente diminuiva, passando da 1 sole a 0.5 (dove 1 sole equivale a 100 mW/cm²). Questo fa supporre che le DSSC acquose siano più adatte a funzionare in ambienti dove l'intensità luminosa è minore, come ad esempio all'interno di edifici e abitazioni. Anche la stabilità è risultata migliorata: infatti, se una cella priva di tensioattivi dopo 50 giorni di illuminazione a 1 sole garantiva soltanto il 17% di efficienza rispetto al valore iniziale, quella contenente il CTAB come tensioattivo era in grado di fornire ancora il 48% dell'efficienza iniziale. Questo può essere spiegato ipotizzando che le

molecole di tensioattivo si adsorbono sulla superficie del fotoanodo, formando uno strato che impediscono agli ioni I_3^- di entrare a contatto con le particelle di TiO_2 e colorante, impedendo così la ricombinazione e ostacolando la degradazione del colorante favorendone invece la rigenerazione [23].

3.2.4 Nuove coppie redox

Tra le coppie redox proposte, quelle basate sulla coppia I^-/I_3^- e sul cobalto si sono rivelate essere rispettivamente quelle più stabili e quelle che garantivano le prestazioni migliori. In particolare, la coppia iodio/ioduro è risultata particolarmente impiegata in quanto la maggior parte dei coloranti a base rutenio vengono rigenerati efficacemente dallo ione I^- e i fenomeni ricombinazione tra I_3^- e gli elettroni del TiO_2 sono abbastanza lenti. Inoltre, la coppia I^-/I_3^- presenta un'assorbanza concentrata nel vicino UV, e non si ha quindi forte interferenza tra la coppia redox e il colorante, se questo assorbe nel visibile e nel vicino infrarosso. Tuttavia, l'utilizzo di I^-/I_3^- impedisce di raggiungere alti valori di V_{oc} , che si attesta intorno a 0.8 V e, nel caso vengano impiegati coloranti differenti da quelli basati sui complessi di rutenio, si osserva un aumento dei fenomeni di ricombinazione e un conseguente peggioramento delle prestazioni del dispositivo [23].

L'ambiente acquoso permette di utilizzare nuove coppie redox, e tra le prime ad essere impiegate ci furono i composti a base cerio. In particolare, Teoh e i suoi collaboratori testarono il nitrato di cerio ($Ce(NO_3)_3$) 0.10 M e $Ce(NO_3)_4$ 50 mM disciolti in una miscela di acqua ed etanolo in rapporto 65:35 [37]. Come agenti sensibilizzanti furono impiegati diversi coloranti commerciali e naturali, come il violetto di genziana, il mercurocromo, la clorofilla ed estratti da piante quali la *Boganvillea Brasiliensis*, il *Ficus Reusa* e altri. L'utilizzo di questo tipo di coloranti, ampiamente disponibili, a basso costo e che richiedono semplici tecniche di preparazione, migliorerebbe ulteriormente l'ecosostenibilità delle DSSC. Teoh e i suoi collaboratori utilizzarono l'elettrolita con una barriera di Schottky dello spessore di 38 nm, costituita da nanoparticelle di oro depositate sul fotoanodo, al

fine di migliorare l'efficienza di iniezione elettronica [38]. Come risultato, si è osservato che gli elettroni nel LUMO del colorante attraversavano lo strato di oro grazie ad un fenomeno di *tunnelling* della CB del TiO₂, evitando così i fenomeni di ricombinazione.

Un'altra specie studiata è stata Fe(CN)₆^{4-/3-}, che permette di superare alcuni inconvenienti tipici dei mediatori a base iodio come la formazione di iodato, la corrosività e l'assorbimento della luce. Nel 2012 Spiccia e collaboratori studiarono le prestazioni della coppia redox ferrocianuro/ferricianuro in un elettrolita completamente acquoso [23].

Redox couple	Solvent	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Fe(CN) ₆ ^{4-/3-}	H ₂ O	7.21	0.761	0.75	4.10
I ⁻ /I ₃ ⁻	ACN	11.86	0.769	0.66	6.05

Tabella 3.6 Confronto dei parametri fotovoltaici tra DSSC che utilizzano coppie redox diverse [23].

Si può osservare che il potenziale redox è molto simile a quella della coppia iodio/ioduro. L'unico valore nettamente inferiore rispetto al corrispettivo I⁻/I₃⁻ è quello legato alla J_{sc} . La coppia a base ferro presenta, tuttavia, uno svantaggio non trascurabile: in condizioni di illuminazione avviene la fotolisi e la decomposizione fotocatalitica della coppia redox, andando a così compromettere le prestazioni della cella.

Allo scopo di trovare coppie redox alternative, non corrosive e che garantiscano anche un debole assorbimento della radiazione nel visibile, sono stati testati sistemi a base zolfo, in particolare la coppia tiolato/disolfuro. Nonostante la maggior parte di queste specie presenti una scarsa affinità con l'acqua, Sun e collaboratori identificarono una coppia con una buona solubilità: 1-etil-3-metilimidazolio 4-metil-1,2,3-triazolo-3-tiolato (TT-EMI⁺) e 3,3'-ditiobis[4-metil-(1,2,4)-triazolo] (DTT) [23].

Redox couple	Solvent	Dye	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
TT ⁻ EMI ⁺ /DTT	H ₂ O	D45	7.2	0.650	0.55	2.6
TT ⁻ EMI ⁺ /DTT	H ₂ O	D51	9.5	0.610	0.59	3.5
TT ⁻ EMI ⁺ /DTT	ACN:VAN	D45	3.5	0.570	0.53	1.1
I ⁻ /I ₃ ⁻	ACN:VAN	D45	11.7	0.790	0.61	5.6

Tabella 3.7 Confronto dei parametri fotovoltaici tra DSSC che utilizzano coppie redox, solventi e coloranti differenti [23]

La coppia a base zolfo ha dimostrato di poter garantire delle buone prestazioni, raggiungendo un'efficienza del 3.5%. Inoltre, sostituendo l'acetoneitrile (ACN) all'acqua come solvente non si è osservata alcuna variazione dei valori di E , ma ciò ha causato il desorbimento del colorante dalla superficie della titania. Se paragonato al sistema tradizionale a base I⁻/I₃⁻, il sistema con l'elettrolita acquoso ha mostrato coefficienti di diffusione notevolmente inferiori. Anche il valore di J_{sc} è notevolmente inferiore rispetto al sistema I⁻/I₃⁻, ma quando si è sostituito il colorante D45 con il D51 si è osservato un notevole miglioramento. Ciò è stato spiegato con un più ampio assorbimento dello spettro luminoso da parte del colorante [23].



Figura 3.6 Struttura molecolare di TTEMI⁺ e DTT [23].

Le DSSC che hanno permesso di raggiungere i record di efficienza sono quelle che sfruttano mediatori redox a base di complessi cobalto. Questi, essendo complessi ionici di metalli di transizione, sono spesso altamente solubili in acqua. Al fine di migliorare ulteriormente le performance di queste celle si possono introdurre additivi e tensioattivi, come descritto nei paragrafi precedenti. In particolare, si è visto che con l'aggiunta di 1% in peso di PEG 300 si otteneva la più alta resistenza possibile alla ricombinazione e la più bassa resistenza possibile alla diffusione delle specie redox. Inoltre, Spiccia e collaboratori misurarono un decadimento delle prestazioni del 10% rispetto all'efficienza iniziale dopo un invecchiamento di tre mesi in condizioni di buio [23].

3.2.5 Fotoanodo

L'interfaccia tra l'elettrolita acquoso e il fotoanodo è il punto critico che determina l'efficienza della DSSC. Modificando opportunamente il fotoanodo è possibile ottimizzare le prestazioni della cella. Miyasaka e collaboratori proposero una prima attivazione interfacciale per una DSSC acquosa, che consiste nel trattare la struttura mesoporosa dell'ossido con ossigeno attivo prima di far adsorbire il colorante [39]. In particolare, lo strato di TiO_2 è stato esposto ad una corrente di aria arricchita con O_3 (300 ppm) ed esposto a luce UV per 60 min. Come risultato si è osservata una diminuzione dell'angolo di contatto dell'acqua, che è passato da 71° a 22° , a dimostrazione dell'aumentata idrofilicità dell'elettrodo. Così facendo si è ottenuta una permeazione dell'elettrolita acquoso più efficiente attraverso i mesopori dell'elettrodo. Entrambi i valori di J_{sc} e V_{oc} sono aumentati, e di conseguenza anche l'efficienza. In alternativa, si può introdurre una barriera Schottky, che è in grado di aumentare l'efficienza di iniezione degli elettroni. Lai e collaboratori hanno introdotto delle nanoparticelle di oro modificate con bromuro di tetraottilammonio, che è in grado di ancorarsi alla superficie del TiO_2 [40]. Inizialmente è stato formato un monostato di oro sul substrato conduttivo, poi ripetendo il procedimento si è ottenuto un multistrato. Essendo la coppia redox I^-/I_3^- corrosiva rispetto all'oro, è stato necessario utilizzare la coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ come mediatore redox, nonostante quest'ultima presenti, come inconveniente, l'idrolisi in soluzioni acquose. Per cercare di limitare questa problematica, l'elettrolita è stato preparato utilizzando una miscela di acqua ed etanolo in rapporto 65:35. Effettuando le misure si è osservato che in presenza di quattro strati di particelle d'oro il valore di J_{sc} risultava più che raddoppiato, e anche il FF aumentava. Tuttavia, l'efficienza della cella rimaneva abbastanza bassa, passando da 0.26% in assenza del metallo nobile allo 0.95% in presenza di oro, forse a causa dell'instabilità del mediatore redox o della scelta di un colorante non molto performante [23].

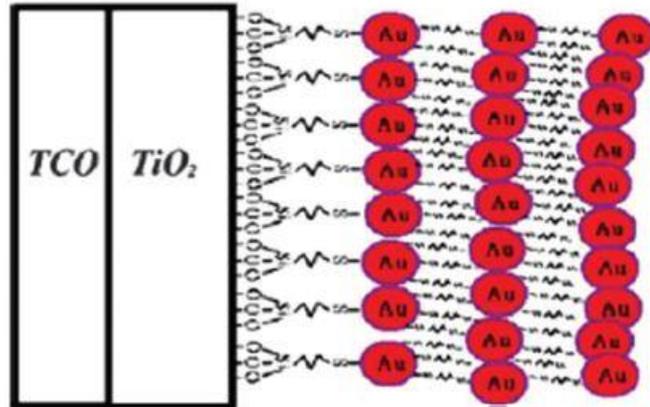


Figura 3.7 Multistrato di nanoparticelle di oro sull'elettrodo di TiO_2 che funge da barriera di Schottky [23].

Nelle DSSC liquide esiste un limite superiore alla corrente (J_{dl}) che può fluire attraverso la cella; ciò è dovuto alla natura diffusiva degli ioni che scorrono attraverso l'elettrolita. J_{dl} è controllata dal coefficiente di diffusione della specie limitante (nel caso esaminato I_3^-), dalla sua concentrazione, dallo spessore della cella, così come dallo spessore e dalla morfologia del TiO_2 . Generalmente per celle con elettrolita liquido organico i valori medi variano da 30 a 100 mA cm^{-2} , decisamente superiori ai valori di J_{sc} , ma nel caso in cui non ci sia una perfetta bagnabilità si ha una diminuzione della sezione attraverso cui gli ioni possono diffondere e una conseguente diminuzione del valore di J_{dl} . Quest'ultima situazione si può verificare nelle DSSC acquose, che sono quindi state oggetto di studio di O'Regan e collaboratori, che hanno proposto diverse strategie per migliorare la bagnabilità dell'interfaccia TiO_2 -colorante Z907 [41]. Hanno osservato che introducendo l'acido chenodesossicolico (CDCA) si osservava sia un incremento di J_{sc} , di tre volte rispetto al valore iniziale, sia di J_{dl} , di dieci volte rispetto al valore di partenza. Questo miglioramento delle prestazioni della cella è stato attribuito alla presenza di un centro idrofobico, e quindi compatibile con il colorante Z907, e a gruppi $-\text{OH}$ in grado di interagire con la superficie della titania. Tuttavia, nonostante la bagnabilità sia migliorata, il basso valore della J_{sc} , circa 2 mA cm^{-2} , indicava che c'erano ancora limitazioni legate ai processi di iniezione o di raccolta delle cariche [23].

3.2.6 Coloranti

Il colorante rappresenta un componente fondamentale per il corretto funzionamento della DSSC, e nel corso degli anni la comunità scientifica ha cercato di sintetizzare diverse molecole in grado di assorbire lo spettro luminoso nella zona vicino all'infrarosso e di sviluppare metodologie per spostare il processo di produzione di queste su scala industriale, ma allo stesso tempo preservando l'ecosostenibilità. Uno dei parametri più importanti che viene valutato in una DSSC, oltre all'efficienza, è la stabilità della cella. Essa è in parte influenzata dalla molecola sensibilizzante impiegata: infatti, se questa si distacca dalla superficie dell'ossido semiconduttore, le prestazioni del dispositivo crollano.

I coloranti più utilizzati sono i complessi a base rutenio, grazie alla loro capacità di assorbire una buona porzione dello spettro luminoso. Tuttavia, per migliorare le prestazioni legate alla vita della cella, è necessario ottimizzare il legame tra il colorante e il TiO_2 . Inizialmente Grätzel e collaboratori concentrarono la loro attenzione sull'introduzione di lunghe catene laterali apolari in grado di interagire con i complessi a base rutenio [42]. In questo modo si cercava di ottenere la formazione di una rete alifatica in grado di prevenire il distacco del colorante dalla TiO_2 e l'avvicinamento dello ione triioduro alla superficie del fotanodo. È stato eseguito poi un test, andando a confrontare le prestazioni di stabilità a lungo termine, analizzando il comportamento del colorante N3. Si è osservato che le prestazioni migliori erano ottenute dalle celle con il colorante idrofobico, che risultava più stabile grazie alla formazione delle catene alifatiche. Queste ultime lo rendevano insolubile in acqua, mentre per le celle che utilizzavano N3 le prestazioni peggioravano all'aumentare del contenuto di acqua [23].

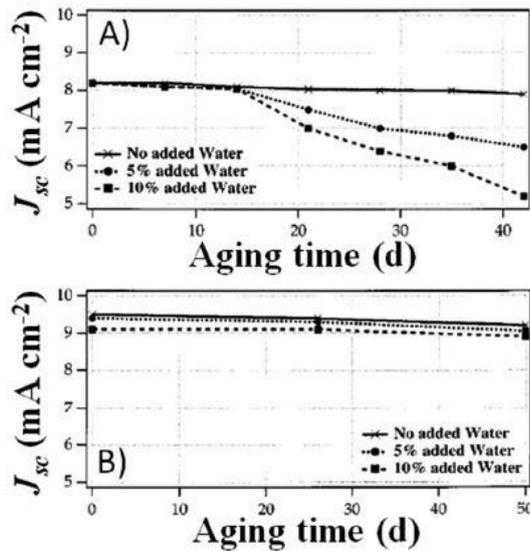


Figura 3.8 Confronto della stabilità tra una DSSC che utilizza come colorante l'N3 (A) e un complesso a base rutenio (B) [23].

Miyasaka e collaboratori confrontarono due fotoanodi aventi quantità uguali di molecole N719 e N3 adsorbite sulla superficie di TiO_2 .

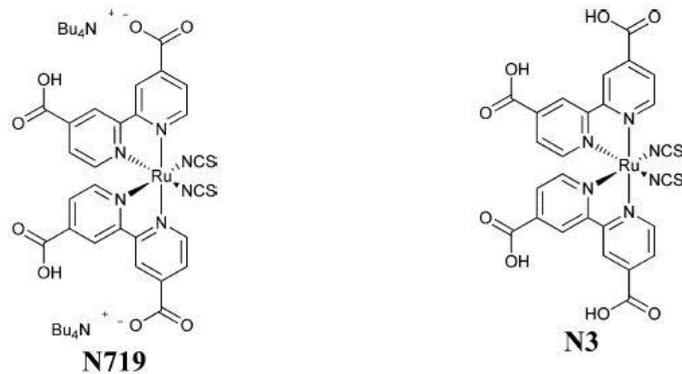


Figura 3.9 Strutture molecolari dei coloranti N719 e N3 [23].

In presenza di un elettrolita acquoso sono state misurate efficienze di 0.5% e 0.6%, rispettivamente. Inoltre, la cella che utilizzava N719 mostrava una J_{sc} inferiore e una V_{oc} superiore rispetto alla cella contenente N3. La differenza nella fotocorrente è stata spiegata con una diversa forza di legame tra il colorante adsorbito e l'interfaccia TiO_2 /elettrolita acquoso. Infatti, N719 è più idrofilo di N3, e quindi risulta più solubile in acqua. La molecola di N3 presenta quattro gruppi -COOH , che permettono una migliore interazione elettronica all'interfaccia dell'ossido, e di conseguenza un miglior adsorbimento e una miglior stabilità in ambienti acquosi.

Per di più si è visto che le prestazioni delle DSSC dipendono dal pH; in particolare, i valori di J_{sc} sono influenzati negativamente da pH alti, mentre ciò non influisce sui valori di V_{oc} .

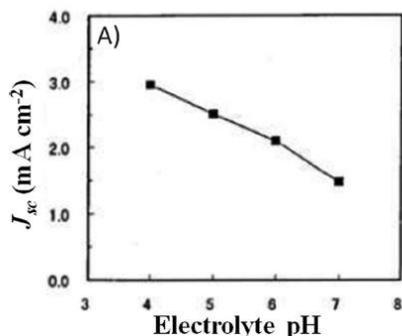


Figura 3.10 Dipendenza della J_{sc} in base al pH per una DSSC acquosa [23].

Miyasaka e collaboratori riportarono una diminuzione del 50% della corrente dopo due mesi e mezzo di invecchiamento al buio delle DSSC acquose che utilizzavano complessi a base rutenio [43]. Celle di riferimento a base organica hanno mostrato una minor vita in quanto risentono dell'evaporazione del solvente. Tuttavia, sostituendo l'elettrolita degradato con uno nuovo si possono ripristinare le prestazioni della cella. Ovviamente, questa operazione risulta più facile e sicura quando l'elettrolita è di natura acquosa, in quanto quello di natura organica, essendo volatile, presenta pericoli per l'ambiente e per la sicurezza dell'operatore.

Ko e collaboratori hanno studiato diversi coloranti organici, tra cui il D5L6, il D21L6 e il JK-310 [44]. Gli ultimi due, in particolare, contengono molecole che fungono da donatori di elettroni.

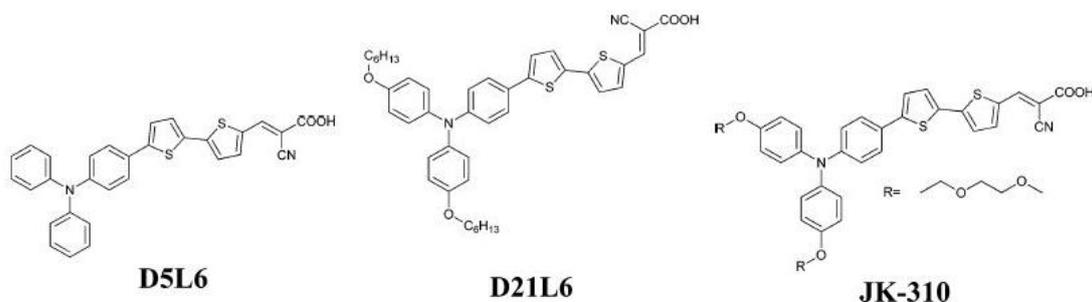


Figura 3.11 Strutture molecolari dei coloranti D5L6, D21L6 e JK-310 [23].

Questi coloranti sono solubili in acqua e sono stati quindi testati in presenza di elettroliti acquosi. Le misure hanno mostrato che il valore di V_{oc} aumentava all'aumentare del contenuto di acqua, mentre il valore di J_{sc} diminuiva. A causa della loro natura idrofila, i coloranti tendevano a staccarsi dalla TiO_2 , con conseguente peggioramento della corrente e dell'efficienza della cella [23].

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

Tabella 3.8 Confronto dei parametri fotovoltaici tra DSSC che sfruttano diversi coloranti e differenti quantità d'acqua [23].

Dal 2014 è cominciato un intenso lavoro per cercare di modificare i coloranti già noti, in modo da renderli più efficienti e stabili in ambienti acquoso. A tal proposito, Bisquert e collaboratori stilano un protocollo per la modifica di coloranti organici basati sul gruppo cianoacrilico, in modo da renderli stabili in acqua attraverso reazioni di condensazione [45]. In particolare si è usato il colorante MK-2 come substrato, e i suoi derivati sono risultati meno suscettibili al fenomeno di desorbimento in acqua, grazie alla presenza dei gruppi ancoranti che permettono un'interazione più forte con la superficie della TiO_2 .

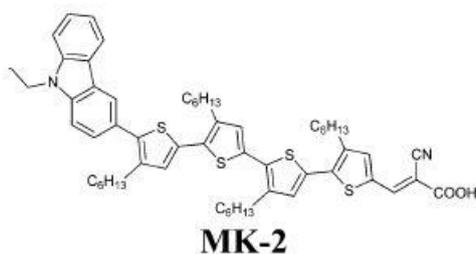


Figura 3.12 Struttura molecolare del colorante MK-2 [23].

Un colorante molto utilizzato nel campo delle DSSC è il D35, che Boschloo e collaboratori hanno sintetizzato nella versione idrofilica, sostituendo la catena alchilica idrofobica con una glicolica [46]. Il colorante così ottenuto, chiamato V35, ha mostrato una grande affinità con l'acqua, rendendo superfluo l'utilizzo di

tensioattivi e riducendo in questo modo il costo della cella e possibili problemi legati al trasporto di materia [23].

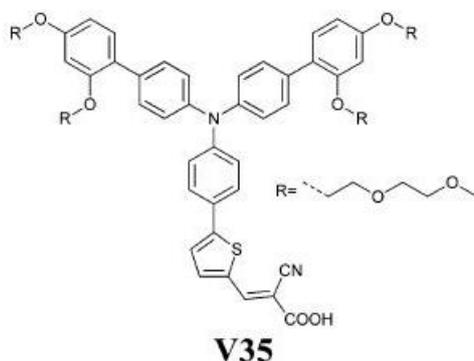


Figura 3.13 Struttura molecolare del colorante V35 [23].

Inizialmente il colorante è stato accoppiato ad un elettrolita completamente acquoso, contenente solo lo ioduro di sodio (NaI) e lo iodio (I_2), e poi successivamente lo si è modificato. Si è visto che l'efficienza è aumentata quando KI prendeva il posto di NaI, probabilmente perché le catene glicoliche sono in grado di coordinare piccoli cationi, come Na^+ . Inoltre, anche aumentando la concentrazione di KI le prestazioni aumentavano. L'utilizzo di additivi ha portato a risultati contrastanti: infatti, l'aggiunta di GuSCN ha portato ad un peggioramento delle prestazioni, mentre l'aggiunta di CDCA ha permesso un miglioramento dell'efficienza di un 2.20%.

Una valida alternativa ai coloranti sintetici è costituita dai pigmenti naturali. Nonostante non siano ancora state raggiunte le efficienze garantite dai coloranti a base rutenio, hanno il vantaggio di essere molto economici e ampiamente disponibili, rendendoli molto interessanti per i dispositivi biofotovoltaici. La prima dimostrazione della compatibilità tra i pigmenti naturali e l'acqua è stata dimostrata da Rabani e collaboratori [47]. In particolare, nel 2001 essi studiarono i sensibilizzanti contenuti nei semi dei frutti di melograno, che sono ricchi di antocianine. Lavorando in condizioni di forte acidità, riuscirono a ottenere una DSSC acquosa con valori di J_{sc} di 2.2 mA cm^{-2} e V_{oc} di 0.44, mentre i test di stabilità non hanno mostrato una significativa diminuzione della fotocorrente dopo 24 h di illuminazione. È importante ricordare che la dimensione delle nanoparticelle del fotoanodo è un parametro importante, che può influenzare le prestazioni delle celle che sfruttano i

pigmenti come coloranti. Nel loro lavoro, Rabani e collaboratori utilizzarono nanoparticelle di 5 nm di diametro, per minimizzare l'adsorbimento di molecole indesiderate (come impurità derivate dalla matrice originale) che avrebbero influito negativamente sulla fotocorrente prodotta [23].

Electrolyte	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
NaI 2.0 M and I ₂ 20 mM	2.30	0.500	0.67	0.80
KI 2.0 M and I ₂ 20 mM	4.07	0.550	0.70	1.55
KI 4.0 M and I ₂ 20 mM	4.78	0.570	0.65	1.76
KI 4.0 M, I ₂ 20 mM and GuSCN 0.50 M	3.33	0.555	0.67	1.25
KI 4.0 M, I ₂ 20 mM and CDCA sat.	4.86	0.600	0.76	2.20

Tabella 3.9 Confronto dei parametri fotovoltaici di DSSC che sfruttano il V35 e differenti elettroliti [23].

3.2.7 Catodo

Il materiale più utilizzato per il catodo di una DSSC è senza dubbio il platino. I motivi di tale scelta risiedono nell'eccellente conducibilità e nell'elevata azione catalitica svolta dal metallo nobile. Per molto tempo la comunità scientifica non è stata interessata alla ricerca di nuovi materiali in grado di sostituire il platino. Ovviamente, tra gli svantaggi collegati all'utilizzo di questo materiale ci sono l'elevato costo e la scarsa disponibilità, due fattori che hanno limitato lo sviluppo delle DSSC su larga scala. Inoltre, il platino può andare incontro a reazioni di dissoluzione quando entra in contatto con elettroliti contenenti coppie redox a base iodio, con la formazione del composto PtI_4 e conseguente peggioramento delle prestazioni della cella. Tra le alternative studiate, i composti a base di metalli di transizione hanno mostrato buone proprietà catalitiche sia verso elettroliti a base zolfo sia verso quelli a base cobalto, mentre i polimeri organici, come ad esempio il PEDOT, hanno dimostrato buone caratteristiche in termini di flessibilità e trasparenza. Negli ultimi anni i materiali a base carboniosa, come nanotubi e film di grafene, sono stati ampiamente studiati, specialmente per quanto riguarda le DSSC senza iodio [23].

Tra le modifiche apportate al catodo tradizionale di platino, merita di essere menzionata quella adottata da Spiccia e collaboratori [48]. Essi notarono un'elevata resistenza al trasporto di carica quando veniva utilizzato un elettrolita a base cobalto e un controelettrodo a base platino. Depositarono uno strato di ITO mesoporoso sul substrato di FTO utilizzando la tecnica della *screen printing*, e poi depositarono lo strato di platino per via termica. Il catodo così ottenuto mostrava un'efficienza del 5.0%, una resistenza di circa cinque volte inferiore rispetto al platino puro ed una corrente circa doppia, dimostrando così un notevole miglioramento del trasferimento di carica. Il miglioramento delle prestazioni si può spiegare con il fatto che lo strato mesoporoso di ITO ha permesso la deposizione di una quantità maggiore di platino, facilitando così la riduzione delle specie ossidate dell'elettrolita acquoso sulla superficie del controelettrodo [23].

Uno dei materiali molto studiati come alternativa al platino è il PEDOT, in particolare sia per la preparazione di catodi rigidi che di catodi flessibili. Sun e collaboratori tentarono di migliorare il FF di una DSSC che sfruttava tiolato/disolfuro come coppia redox, utilizzando il PEDOT come controlettrodo [49]. Tuttavia, non furono in grado di raggiungere il loro scopo a causa della bassa stabilità del PEDOT in ambiente acquoso e della sua difficile adesione sulla superficie del FTO. Boschloo e collaboratori osservarono invece un comportamento opposto, utilizzando una DSSC completamente acquosa, il colorante V35 e la coppia ioduro/triioduro [46]. In particolare, gli elettrodi a base PEDOT si dimostrarono migliori di quelli a base platino, permettendo di raggiungere valori più alti di J_{sc} e V_{oc} . Questo effetto positivo è stato attribuito alla struttura a forma di foglia del PEDOT, che conferisce così un'elevata area superficiale al catodo e ne migliora l'attività catalitica. Inoltre, in presenza del PEDOT si è osservata una minore tendenza del colorante a desorbirsi.

Tra le alternative più promettenti per sostituire il platino ci sono senza dubbio i materiali a base carboniosa, e in particolare quelli ottenuti da biomasse. Se, infatti, si riuscissero a ottenere delle buone prestazioni, si potrebbe fare un grosso passo in avanti per la produzione su larga scala delle DSSC. Infatti, in questo modo si potrebbero utilizzare, ad esempio, dei carboni derivati da materie di scarto per ottenere dei dispositivi in grado di produrre energia in maniera pulita ed ecosostenibile. Nell'ultimo decennio sono stati condotti diversi studi, tra cui quello di Huang e collaboratori, i quali prepararono una soluzione di acqua e zucchero 1.5 M, che venne sottoposta a trattamento idrotermale per 5 h a 190 °C [52]. Successivamente, la polvere ottenuta fu ulteriormente carbonizzata a 1000 °C in un forno in atmosfera di argon, ottenendo delle sfere di carbonio (denominate HCS-1). HCS-1 vennero poi attivate termicamente ponendole per 5 h a 900 °C in un flusso di vapore, ottenendo HCS-2, a maggior area superficiale. Infine, il materiale ottenuto fu sottoposto a macinazione meccanica al fine di ridurre la dimensione delle particelle. I catodi vennero quindi preparati per *screen printing* utilizzando una pasta composta dalla polvere di carbonio precedentemente ottenuta, *carbon black*,

polivinilidenfluoruro (PVDF) e fu utilizzato l'N-metil-2-pirrolidone (NMP) come solvente [52].

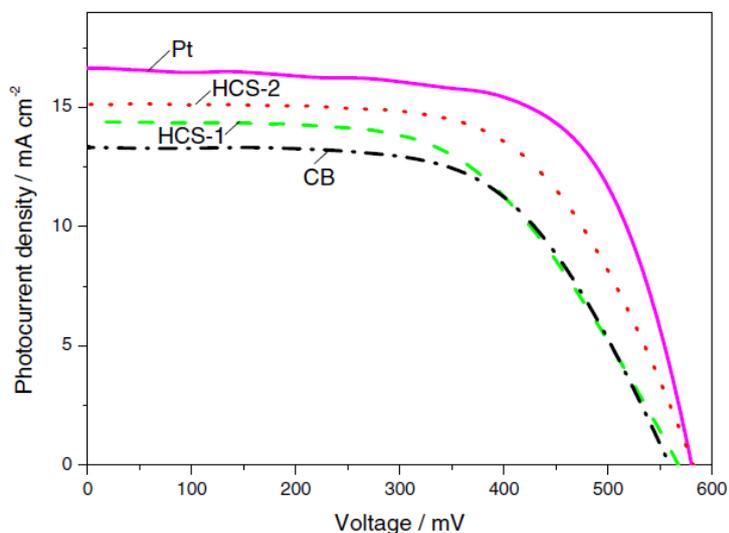


Figura 3. 14 Confronto tra curve J-V di celle che utilizzano il carbonio e quella tradizionale al platino [52].

Pur presentando un'efficienza leggermente inferiore rispetto alla cella assemblata utilizzando il platino, i dispositivi contenenti il carbonio mostrarono una maggiore reattività nei confronti della coppia redox. Inoltre, fu osservato che l'attività elettrochimica del film carbonioso risultava fortemente influenzata dall'area superficiale: essendo maggiore nel campione HCS-2, le celle che utilizzavano questo materiale raggiungevano valori di efficienza superiori [52]. Kumar e collaboratori, invece, utilizzarono l'aspartame, carbonizzandolo a 1400 °C in atmosfera di argon [53]. Ottennero dei fiocchi di materiale carbonioso formati da particelle molto fini. Dopo averle ulteriormente macinate, prepararono la pasta miscelando la polvere ottenuta e polivinilpirrolidone (PVP) in etanolo.

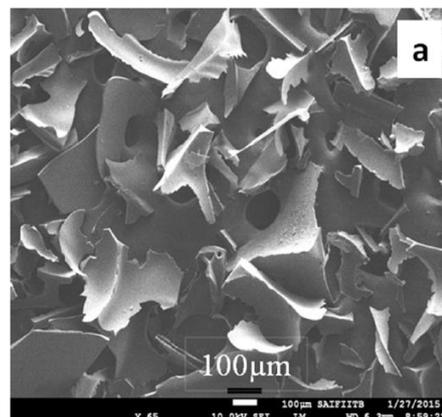
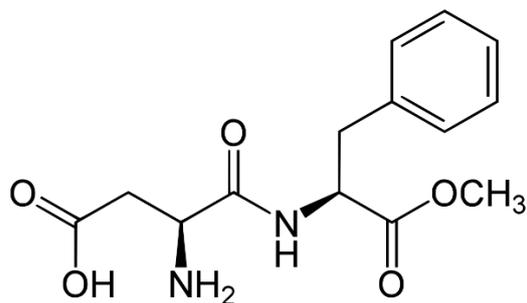


Figura 3. 15 Struttura molecolare dell'aspartame e immagine al SEM del carbonio ottenuto [53, 54].

Gli elettrodi vennero preparati utilizzando la tecnica del *doctor blade*, ottenendo una struttura porosa in cui ogni particella di carbonio presenta un sito catalitico in grado di far avvenire la reazione di riduzione. Anche in questo caso, le celle chiuse utilizzando il materiale carbonioso permisero di raggiungere dei buoni valori di efficienza, sebbene leggermente inferiori a quelli ottenibili impiegando il catodo tradizionale a base platino [53].

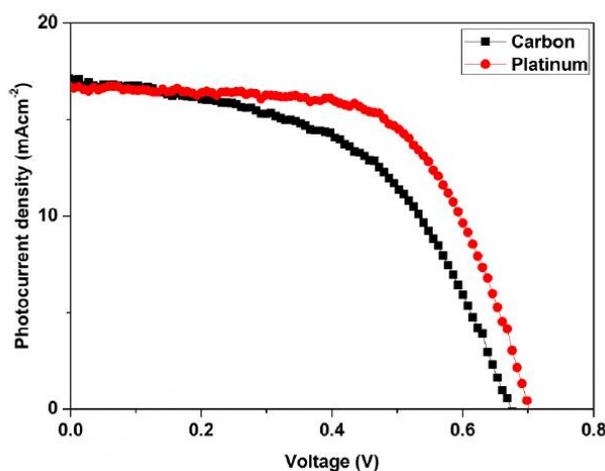


Figura 3. 16 Confronto tra una cella con il catodo in carbonio e una con il catodo in platino [53].

Nel 2018 Xu e collaboratori studiarono venti diversi materiali ottenuti da rifiuti organici da utilizzare come materia attiva per la preparazione del controlettrodo in una DSSC [55]. In particolare, furono esaminati undici diversi tipi di legno (vennero utilizzati i rami), sette tipi di foglie e due tipi di carta. Il legno e le foglie furono inizialmente lavati utilizzando acqua deionizzata, al fine di eliminare le impurità presenti sulla superficie, e successivamente pirolizzati per un'ora in atmosfera di

azoto a 800 °C e 700 °C, rispettivamente. Le due tipologie di carta vennero sottoposte a pirolisi a 800 °C senza il processo di lavaggio iniziale. Infine, il materiale venne macinato, in modo da ottenere una polvere omogenea. La pasta venne preparata miscelando la polvere carboniosa ottenuta con CMC in rapporto 10:1 e utilizzando l'etanolo come solvente [55].

Group	Biowaste	BCM yield (%)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	
Wood	Weeping willow	26.90	11.31	0.666	0.206	1.55	
	Phoenix	28.12	12.14	0.647	0.243	1.91	
	Camphor	26.84	11.31	0.643	0.217	1.58	
	Chinese fir	29.88	10.79	0.652	0.196	1.38	
	Maple	27.71	11.58	0.668	0.217	1.68	
	Peach	27.49	11.42	0.672	0.193	1.48	
	Poplar	27.69	12.15	0.621	0.243	1.83	
	Cypress	29.15	10.94	0.672	0.167	1.23	
	Tea-oil camellia	28.57	10.54	0.623	0.209	1.37	
	Orange	27.98	12.19	0.674	0.220	1.81	
	Chinaberry	27.62	12.58	0.641	0.206	1.66	
	Leaf	Pine needles	28.46	10.14	0.623	0.169	1.07
		Camphor	33.73	11.98	0.532	0.215	1.37
		Palm	30.70	11.53	0.632	0.254	1.85
Maple		39.33	9.64	0.508	0.245	1.20	
Poplar		34.21	10.96	0.488	0.249	1.33	
Chinese fir		30.72	9.07	0.529	0.227	1.09	
Red after-wood		32.11	10.07	0.615	0.184	1.14	
Paper	Filter paper	1.92	15.02	0.697	0.451	4.72	
	Facial tissue	4.95	14.80	0.686	0.463	4.70	

Tabella 3. 10 Parametri fotovoltaici di DSSC con controlettrodo costituito da carbonio derivante da diverse biomasse [55].

Osservando la Figura 4 si può notare come i valori di efficienza delle celle che utilizzavano il legno e le foglie come materiale di partenza variano intorno all'1.5%, raggiungendo il valore massimo pari a 1.91%, nettamente inferiore dai valori di efficienza raggiunti quando venivano impiegate le due tipologie di carta. In seguito, vennero preparate altre celle utilizzando la carta come materiale di partenza e sostituendo il substrato conduttivo di FTO con uno metallico, in particolare vennero impiegati fogli di nichel e di acciaio. Non si notarono differenze sostanziali nelle prestazioni delle celle, che garantivano efficienze medie intorno a 4.6%, a riprova delle buone proprietà catalitiche della carta come materiale per la preparazione di contro elettrodi. Inoltre, l'utilizzo di substrati metallici potrebbe permettere la produzione di dispositivi flessibili e a basso costo, ampliando così i campi di applicazione delle DSSC [55].

Nel 2019 Wang e collaboratori utilizzarono delle foglie di aloe per la preparazione di contro elettrodi carboniosi [56]. L'aloe venne inizialmente lavata ed essiccata. In seguito, venne macinata, miscelata con acqua deionizzata e sottoposta a trattamento

idrotermale in autoclave a 230 °C per 15 h. Dopo aver centrifugato ed essiccato il prodotto, si ottennero delle sferette di materiale carbonioso. Queste vennero attivate chimicamente utilizzando dell'idrossido di potassio (KOH) e poi sinterizzate a 800 °C in atmosfera di azoto. Dopo un ultimo processo di lavaggio ed essiccamento, si ottenne una struttura di carbonio a nido d'ape di carbonio [56].

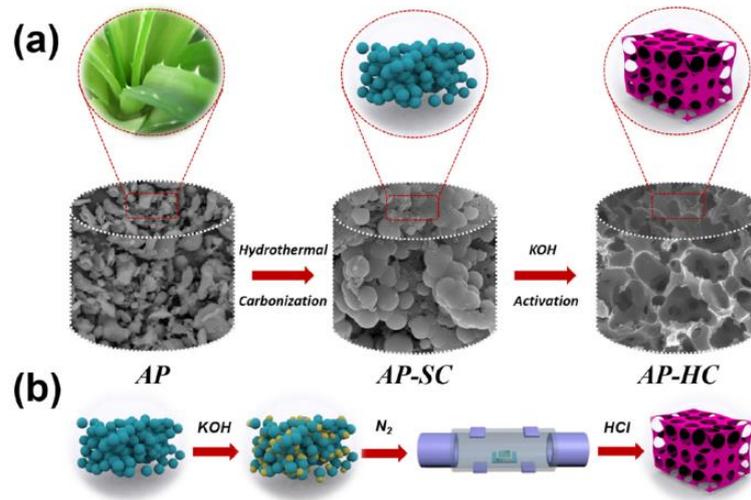


Figura 3. 17 Schema del processo di preparazione della struttura di carbonio a nido d'ape [56].

CEs ^a	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	PCE (%)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)
AP-HC	0.72	14.15	0.68	6.92	27.39	12.35
Pt	0.70	15.77	0.65	7.19	10.22	1.52

Tabella 3. 11 Confronto tra parametri fotovoltaici di una cella contenente il contro elettrodo ottenuto utilizzando l'aloè e una contenente platino [56].

Confrontando le celle ottenute con quella tradizionale basata sul platino, si può notare che le prestazioni sono del tutto paragonabili. Tra le principali fonti organiche utilizzate come materiale per la preparazione di contro elettrodi carboniosi, l'aloè presenta delle ottime proprietà catalitiche, seconde solo a quelle degli scarti di caffè, in grado di raggiungere un'efficienza pari a 8.32% [56].

Table 2
Comparison of reported carbon derived from various bio-sources as CE catalysts for iodine-mediated DSSCs with N719 dye.

Carbon-based CEs	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
Carbon derived from filter paper	15.02	697	0.451	4.72
Carbon derived from facial tissue	14.80	686	0.463	4.70
Carbon derived from weeping willow wood	11.31	666	0.206	1.55
Carbon derived from phoenix	12.14	647	0.243	1.91
Carbon derived from camphor	11.31	643	0.217	1.58
Carbon derived from chinese fir	10.79	652	0.196	1.38
Carbon derived from maple	11.58	668	0.217	1.68
Carbon derived from peach	11.42	672	0.193	1.48
Carbon derived from poplar	12.15	621	0.243	1.83
Carbon derived from cypress	10.94	672	0.167	1.23
Carbon derived from tea-oil camellia	10.54	623	0.209	1.37
Carbon derived from orange	12.19	674	0.220	1.81
Carbon derived from chinaberry	12.58	641	0.206	1.66
Carbon derived from Pine needles Leaf	10.14	623	0.169	1.07
Carbon derived from palm	11.53	632	0.254	1.85
Carbon derived from maple	9.64	508	0.245	1.20
Carbon derived from poplar	10.96	488	0.249	1.33
Carbon derived from chinese fir	9.07	529	0.227	1.09
Carbon derived from red after-wood	10.07	615	0.184	1.14
Carbon derived from coffee waste	15.09	760	0.726	8.32
Carbon derived from fallen leaves	14.99	700	0.5259	5.52
Carbon derived from bagasse	10.70	688	0.37	2.48
Carbon derived from pumpkin stem	3.84	611	0.475	2.79
Carbon derived from pine cone flowers	13.51	710	0.5162	4.98
Carbon derived from rice husk	14.53	680	0.64	6.32
Carbon derived from sunflower stalk	15.20	670	0.64	6.56
Carbon derived from aloe peel	14.15	720	0.68	6.92

Tabella 3. 12 Confronto dei parametri fotovoltaici ottenuti impiegando diverse tipologie di biomasse [56].

Il caffè fu oggetto di studio di Setiawan e collaboratori, che prepararono delle DSSC utilizzando un colorante e un controlettrodo ottenuti dagli scarti delle bucce dei chicchi di caffè [57]. Come colorante utilizzarono un'antocianina naturalmente presente nelle bucce di caffè. Per estrarla fecero essiccare i chicchi e successivamente utilizzarono una soluzione di metanolo, acido citrico e acqua. In seguito, la restante matrice organica fu sottoposta a essiccamento e calcinazione a 300 °C. L'attivazione avvenne impiegando dell'acido cloridrico (HCl). Infine, la pasta fu preparata miscelando la polvere di carbonio ottenuta con l'etanolo. Vennero preparati tre diversi campioni, cambiando lo spessore dello strato carbonioso depositato e venne osservato che le prestazioni miglioravano all'aumentare dello spessore dello strato depositato [57].

No	Thickness variation of counter electrode	Volt (mV)	Resistance (mΩ)	Current (mA)
1	300 μL	395	158	2.50
2	200 μL	334	199	1.67
3	100 μL	254	271	0.93

Tabella 3. 13 Confronto dei *parametri fotovoltaici* al variare dello spessore dello strato carbonioso depositato sul controlettrodo [57].

Traendo spunto da questi lavori di letteratura, questa tesi proporrà, nella sezione che segue, il lavoro sperimentale condotto su nuovi catodi a matrice carboniosa e relativa applicazione in DSSC con elettrolita acquoso.

3.2.8 Sigillante

Il sigillante è un componente importante per garantire una buona stabilità della DSSC. Sono stati studiati diversi materiali per cercare quello più performante: fogli termoplastici (come il Surlyn[®]), colle polimerizzanti e polvere di vetro (*glass frit*, GF). Quest'ultima presenta le stesse caratteristiche del substrato e ha quindi un'ottima compatibilità. Inoltre, è impermeabile e stabile ad alte temperature e se esposta a raggi UV. Tuttavia, è difficile trovare GF priva di piombo, che ha l'inconveniente di presentare una bassa temperatura di fusione e un'alta stabilità chimica verso il mediatore redox. Inoltre, GF non deve essere percolato dall'elettrolita, perché questo potrebbe causare una mancanza di ioni I₃⁻.

L'utilizzo di elettroliti a base acquosa permette di sviluppare nuovi sigillanti per le DSSC. In particolare, Hinsch e collaboratori fabbricarono GF a base di Bi₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃ e ZnO-SiO₂-Al₂O₃ con una temperatura di fusione compresa tra 400 e 520 °C [50]. Quando Bi₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃ veniva accoppiato con un elettrolita acquoso, misure UV-Vis mostrarono una significativa diminuzione dello ione I₃⁻ nel tempo. Si è osservato la precipitazione del BiI₄, e la sua banda di assorbimento a 460 nm interferiva con quella caratteristica del colorante. ZnO-SiO₂-Al₂O₃ presentava il

problema della decolorazione dell'elettrolita a causa di una mancanza di ioni I_3^- . Misure di spettroscopia EDX hanno mostrato la perdita di zinco dalla GF e la formazione di un componente stabile tra metallo ed elettrolita, che ha peggiorato le prestazioni della cella. Inoltre, per entrambi i GF un aumento di acqua nell'elettrolita causava una perdita di I_3^- .

Quelli proposti da Hinch e collaboratori sono solo i primi esempi di materiali che si possono utilizzare come sigillanti, ma altre formulazioni sono possibili. Inoltre, per le DSSC si può pensare di utilizzare materiali polimerici in quanto la permeabilità dell'acqua all'interno della cella non costituisce più un problema [23].

Capitolo 4

4.1 Sezione sperimentale

Di seguito viene riportata la procedura sperimentale utilizzata per l'assemblaggio e la caratterizzazione delle DSSC su scala di laboratorio.

4.1.1 Preparazione del fotoanodo

Per la realizzazione del fotoanodo vengono utilizzate delle lastre di vetro con uno strato conduttivo di FTO con una resistenza media pari a circa 20 Ω . I vetri sono accuratamente lavati in tre passaggi:

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

Per ogni passaggio si pone la lastra di vetro in un becher, la si ricopre interamente con il solvente e la si pone in un bagno a ultrasuoni per circa 10 min. Successivamente la si asciuga con della carta e si utilizza dell'aria compressa al fine di eliminare eventuali residui di carta che potrebbero essere rimasti adesi alla superficie del vetro. È molto importante eliminare tutte le tracce del solvente, in quanto queste potrebbero evaporare nei successivi passaggi di lavorazione e causare un distacco parziale tra il substrato e l'ossido semiconduttivo.

A questo punto i vetri possono essere impiegati come substrato per la stesura dello strato di ossido semiconduttore. Si è utilizzato una pasta di titania commerciale della *Dyesol*, che - oltre a contenere la polvere di titania - è composta anche da etilcellulosa, terpineolo e altri additivi. La pasta deve essere deposta sullo strato di FTO. La deposizione è stata effettuata utilizzando la tecnica dello *screen printing*. Essa è una

tecnica di tipo permeografico e consente di ottenere degli spot porosi, di dimensione e geometria desiderata. È necessario utilizzare un macchinario apposito chiamato *screen printer*, costituito da un telaio in cui sono presenti gli spot della geometria desiderata, nel nostro caso di forma quadrata con lato di 0.5 cm, in grado di far permeare un liquido più o meno viscoso e di depositarlo su un substrato adeguato. Per prima cosa si fissa il vetro sul piano di appoggio con il lato conduttivo verso l'alto, si abbassa il telaio e successivamente si deposita un'abbondante quantità di pasta di titania su un'estremità del telaio. Per la stesura della pasta sul vetro si utilizza una racla, una barra costituita da un bordo in gomma. Essa permette, con un movimento deciso e uniforme prima in una direzione e poi in quella opposta, di depositare in modo omogeneo la pasta commerciale di TiO_2 sul vetro conduttivo. Gli anodi così ottenuti vengono lasciati circa 15 min sotto un cristallizzatore a temperatura ambiente, in modo da eliminare eventuali bolle d'aria, e successivamente vengono posti in muffola a 450 °C per 30 min, al fine di far evaporare i solventi organici contenuti all'interno della pasta. Dopo aver fatto raffreddare gli anodi si può procedere a tagliare i vetri, ottenendo così gli anodi singoli di dimensione 1.5 × 2 cm circa.

Questa tecnica permette di ottenere un elevato numero di fotoanodi, anche 60-70 per singola deposizione. Il momento più critico di questa procedura è rappresentato dal raffreddamento della lastra dopo il trattamento termico. Infatti, se si estrae troppo presto il vetro dalla muffola, lo shock termico può provocare la rottura della lastra stessa, con conseguente perdita di alcuni spot di titania.



Figura 4.1 Screen printer.

4.1.2 Trattamenti del fotoanodo

Al fine di aumentare le prestazioni delle DSSC è necessario effettuare uno specifico trattamento sul fotoanodo. In questo lavoro di tesi si è sempre effettuato il trattamento al $TiCl_4$. Si parte da una soluzione di $TiCl_4$ 2 M e la si diluisce con acqua deionizzata e purificata (milliQ) fino ad ottenere la concentrazione finale desiderata, pari a 40 mM. Successivamente, gli anodi vengono posti in un becher e immersi nella soluzione precedentemente preparata, con la parte attiva rivolta verso il centro del becher. Vengono poi coperti con dei vetrini da orologio e riscaldati a $70\text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min. In questo modo si permette al precursore presente nella soluzione di depositarsi sull'anodo sotto forma di ossido, in particolare nella forma cristallina di rutilo. Trascorsi i 30 min gli anodi vengono prima lavati con acqua deionizzata e poi con etanolo, in modo da evitare la formazione di uno strato troppo spesso di rutilo sulla titania. Infine, gli anodi vengono asciugati con aria compressa e posti in muffola dove sono trattati termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min. Questo procedimento permette

di attivare la titania, ovvero aumentare la superficie attiva del fotoanodo, migliorando l'adsorbimento delle molecole di colorante, diminuendo i fenomeni di ricombinazione di carica e quindi aumentando l'efficienza complessiva della cella.



Figura 4.2 Fotoanodi posti in muffola per il trattamento termico

4.1.3 Preparazione del controlettrodo

In questo lavoro di tesi i catodi a base platino sono stati sostituiti con controelettrodi ottenuti utilizzando materiale carbonioso, in particolare gusci di nocciola pirolizzati. Il processo di pirolisi è stato condotto a 810 °C per 7 h in atmosfera inerte di azoto (N₂). In seguito i campioni sono stati macinati e setacciati, in modo da ottenere una polvere dalla granulometria uniforme, con una dimensione delle particelle inferiore a 250 µm [59]. Come per gli anodi, il substrato è costituito da vetro con uno strato superficiale di FTO. Il processo di lavaggio è del tutto analogo a quello già visto per i fotoanodi, ma in questo caso la lastra di vetro viene prima tagliata in celle di dimensioni di circa 1.5 × 2 cm. La deposizione della pasta carboniosa sul substrato di vetro è stata effettuata mediante due tecniche:

- *Doctor blade*;
- *Spin coating*.

Nella tecnica del *doctor blade* il vetro viene fissato su un supporto, con la parte conduttiva rivolta verso l'alto. Viene ritagliata una mascherina 5 × 5 mm utilizzando scotch dello spessore di 55 µm e viene successivamente posta sulla superficie del vetro. Lo scotch, in questo caso, serve anche da spaziatore. A questo punto si deposita una modesta quantità della pasta su un'estremità dello scotch e, utilizzando un vetro inclinato di circa 45°, con un movimento deciso e uniforme si stende la pasta all'interno dello spazio quadrato lasciato libero dalla mascherina. Si lascia asciugare la pasta e successivamente si rimuove delicatamente la mascherina di scotch. Infine, si procede con il trattamento termico, che consiste nel porre i catodi ottenuti su piastra riscaldata a 125 °C per 30 min.

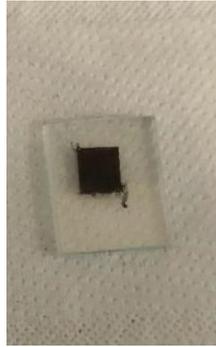


Figura 4.3 Controelettrodo ottenuto mediante la tecnica del *doctor blade*.

Nella tecnica dello *spin coating* si utilizza uno strumento chiamato *spin coater*. Esso è costituito da un corpo al cui interno è presente un supporto metallico in grado di ruotare a velocità costante e regolabile. Il sistema è chiuso mediante un coperchio forato che permette di far cadere un liquido sul substrato e in questo modo di depositare la pasta in maniera uniforme. Per prima cosa il vetro di FTO è posto sul supporto metallico, con la parte conduttiva rivolta verso l'alto. Successivamente si accende la pompa da vuoto, che permette di mantenere il campione in posizione, senza farlo cadere dal supporto, poi si appoggia il coperchio sopra al vetro e si accende lo strumento impostando la velocità di rotazione desiderata. Una volta che la velocità si è stabilizzata, si fanno cadere alcune gocce della pasta attraverso il foro presente nel coperchio e si mantiene il vetro in rotazione per 30 s circa. Questo tempo è necessario per rendere lo strato depositato omogeneo ed eliminare l'eccesso di pasta. Successivamente, si spegne lo strumento interrompendo così la rotazione, si spegne la pompa da vuoto e si recupera il vetro. Si lascia asciugare il campione sotto cappa e successivamente si effettua il trattamento termico su piastra riscaldante. Questa tecnica permette di ottenere un maggior numero di catodi nell'unità di tempo e una migliore riproducibilità dei campioni ottenuti, in quanto viene minimizzato l'intervento da parte dell'operatore.

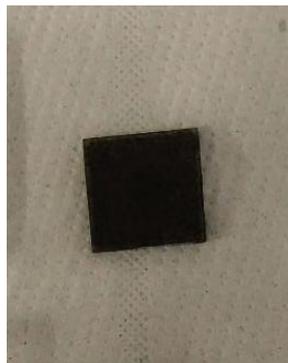


Figura 4.4 Spin coater ed elettrodo ottenuto mediante *spin coating*.

4.1.4 Preparazione della soluzione colorante

In questo lavoro di tesi come colorante è stato impiegato l'acido 2-ciano-3-[4-[4-(2,2-difeniletetil)fenil]-1,2,3,3a,4,8b-esaidrociclopent[b]indol-7-ile]-2-propenoico (D131). Esso è un colorante leggermente idrofobo, con ristretto spettro di assorbimento, privo di centri metallici e a costo contenuto. I componenti utilizzati per la preparazione sono:

- Colorante: D131;
- Solventi: t-butanolo e acetonitrile in rapporto 1:1;
- Additivo: CDCA in rapporto 1:25 rispetto al colorante.

Per preparare 25 ml di soluzione colorante si prelevano i due solventi in rapporto 1:1 in volume. Successivamente si pesano 6.4 mg di D131 e 122.7 mg di CDCA. Si versano le polveri in un matraccio, aggiungendo una parte del solvente. Si pone il matraccio all'interno di un bagno ad ultrasuoni per qualche secondo a 37 kHz in modo da solubilizzare le polveri, infine si porta a volume utilizzando la miscela di solventi.

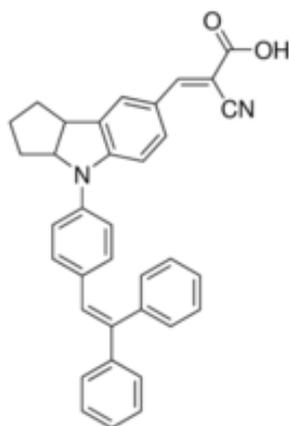


Figura 4.5 Struttura molecolare del colorante D131 [14].

4.1.5 Sensibilizzazione

La sensibilizzazione permette l'adsorbimento delle molecole di colorante sullo strato poroso della titania. In particolare, avviene una condensazione fra il gruppo carbossilico del colorante e gli atomi superficiali di ossigeno della titania. Per ottenere ciò si immergono i fotoanodi nella soluzione di colorante. Questo processo, chiamato *dipping*, dura 4 h e deve avvenire al buio per evitare la degradazione delle molecole di colorante. Un tempo inferiore alle 4 h non garantisce un adsorbimento ideale delle molecole di colorante, mentre un tempo superiore comporterebbe la formazione di un multistrato di molecole di D131, con conseguente peggioramento delle prestazioni della cella. Una volta terminato il *dipping*, gli anodi vengono lavati con acetone, per eliminare il colorante in eccesso non adsorbito, e asciugati con aria compressa o sotto cappa. A questo punto sono pronti per essere assemblati con gli altri componenti della cella. Il processo di sensibilizzazione viene eseguito appena concluso il processo di sinterizzazione degli anodi in muffola o dopo averli riscaldati ad una temperatura di 75 °C: in questo modo si facilita l'adsorbimento del colorante sulla superficie del TiO₂; inoltre, questo processo avviene in assenza di agitazione in quanto il sistema è sensibile e si potrebbero avere dei distacchi di ossido dalla superficie del substrato.

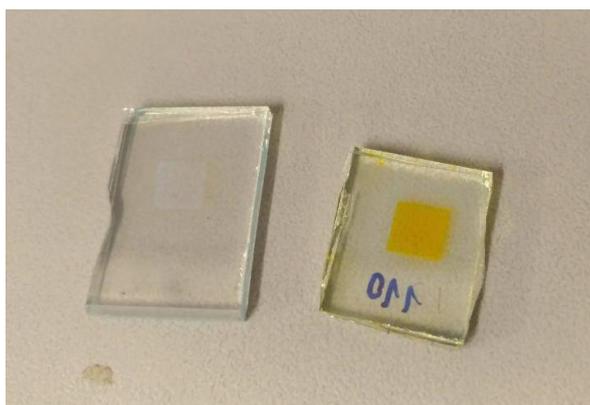


Figura 4.6 Confronto tra un fotoanodo non sensibilizzato (a sinistra) e uno sensibilizzato (a destra).

4.1.6 Preparazione dell'elettrolita

In questo lavoro di tesi sono stati usati sia un elettrolita gel, sia uno liquido. In entrambi i casi per la preparazione si parte da una soluzione satura di CDCA in acqua. Per ottenerne 25 ml, si pesano circa 10 mg di CDCA, che vengono posti in un matraccio da 25 ml e si porta a volume con acqua milliQ. Si mantiene il sistema in agitazione magnetica per una notte a 40 °C. Trascorso questo tempo, si lascia raffreddare la sospensione a temperatura ambiente e si filtra il solido non solubilizzato utilizzando della carta da filtro.

Per preparare l'elettrolita liquido contenente la coppia redox I⁻/I₃⁻ bisogna ottenere una concentrazione di NaI 3 M e di I₂ 20 mM. Si pesano 4.50 g di NaI, che vengono poi trasferiti in un matraccio da 10 ml. Si aggiunge poi la soluzione di acqua milliQ satura di CDCA, ma senza portare a volume. Si utilizza il sonicatore a 37 kHz per qualche secondo per favorire la completa dissoluzione del solido. A questo punto si aggiungono 51 mg di I₂ e si porta a volume. La preparazione dell'elettrolita gel è del tutto analoga a quella appena descritta, salvo l'aggiunta di un 3% in peso di gomma xantano come agente gelificante. È quindi necessario lasciare in agitazione una notte.

4.1.7 Chiusura delle celle

Inizialmente le celle sono state chiuse utilizzando l'elettrolita gel. Per fare ciò è necessario utilizzare un sigillante: in particolare è stato impiegato il Surlyn[®], un polimero termoplastico trasparente, dello spessore di circa 50 µm. Esso viene ritagliato in cornici quadrate di dimensione 7 × 7 mm, viene appoggiato sul lato conduttivo del catodo e il tutto viene posto sulla pressa riscaldata a 97 °C, in modo da favorire il rammollimento e l'adesione del polimero al substrato. A questo punto si pesa una quantità pari a circa 1.8 ± 0.2 di elettrolita gel e, con l'ausilio di una spatola, la si deposita sullo spot di titania su cui si è adsorbito il colorante. Si fa combaciare il catodo, su cui è presente il sigillante, con il fotoanodo e utilizzando la pressa riscaldata si chiude la cella. Il calore applicato per un tempo di circa 15-20 s dovrebbe garantire una chiusura efficace della cella. Purtroppo questo non si è

verificato a causa dell'elevato spessore del catodo di carbonio. Per ovviare a tale problema si è ricorsi a DSSC chiuse semplicemente con pinze e utilizzando una membrana di fibra di vetro imbevuta dell'elettrolita acquoso al posto dell'elettrolita gel. Per questo secondo tipo di dispositivo si utilizza una membrana di fibra di vetro della dimensione 5×5 mm che viene immersa nell'elettrolita liquido per un tempo di 10 min. Contemporaneamente si deposita qualche goccia dello stesso elettrolita direttamente sullo spot di titania, in modo da favorire la bagnabilità dell'interfaccia. Come sigillante e spaziatore si utilizza del Parafilm, che nelle prime prove è stato stirato fin quasi al punto di rottura, mentre nelle ultime prove è stato lasciato dello spessore originale. Si ritaglia una mascherina di dimensione 7×7 mm e la si appoggia sul catodo. Trascorso il tempo necessario si recupera la membrana di fibra di vetro, eliminando il liquido in eccesso, e la si posiziona all'interno dello spazio lasciato libero nel Parafilm. Si asciuga l'eccesso di elettrolita dalla superficie del fotoanodo e si chiude la cella utilizzando delle pinze. Questa metodologia, pur essendo meno rigorosa della precedente e non garantendo una lunga stabilità a causa dell'evaporazione del solvente, ha permesso di chiudere efficacemente alcune celle funzionanti.



Figura 4.7 Cella chiusa utilizzando delle pinze.

4.2 Caratterizzazioni elettrochimiche

Al fine di determinare le prestazioni di una DSSC e valutare come i vari componenti interagiscono tra loro è necessario effettuare una caratterizzazione elettrochimica. Le misure che vengono effettuate sono tipicamente di due tipologie:

1. Curva corrente-tensione (J-V): permette di ottenere quattro parametri fondamentali, ovvero il potenziale a circuito aperto (V_{oc}), la densità di corrente a circuito aperto (J_{sc}), il *fill factor* (FF) e l'efficienza di cella (PCE);
2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS): permette di analizzare i fenomeni di trasferimento di carica e di diffusione all'interno della cella.

4.2.1 Parametri fotovoltaici

Le curve J-V vengono misurate subito dopo la chiusura della cella, al fine di valutarne le prestazioni, e a intervalli regolari, per monitorare come i parametri variano nel tempo rispetto ai valori iniziali. I quattro parametri che vengono misurati sono:

1. Tensione a circuito aperto (V_{oc}): rappresenta la differenza di potenziale che si misurerebbe nel caso in cui i terminali del dispositivo non fossero connessi. Esso è il valore massimo che può raggiungere la tensione, a cui corrisponde una corrente erogata nulla. La V_{oc} è definita come differenza energetica tra il livello di Fermi dell'ossido semiconduttore e il potenziale della coppia redox.
2. Densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}): rappresenta la densità di corrente che si misurerebbe nel caso in cui le resistenze del circuito fossero nulle. Essa è il valore massimo che può raggiungere la corrente erogata, a cui corrisponde una tensione nulla. Il valore numerico è ottenuto dividendo la corrente misurata dallo strumento a tensione nulla per l'area del fotoanodo (nel nostro caso pari a 0.25 cm^2).

3. *Fill factor* (FF): è definito come il rapporto tra la potenza massima generata dal sistema (P_{max}) e la potenza teorica ($P_{teorica}$), a sua volta ottenibile dal prodotto tra la V_{oc} e la I_{sc} :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teorica}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (4.1)$$

4. Efficienza di cella (PCE o η): è definita come il rapporto tra la P_{max} e la potenza in ingresso (P_{in}). Misura la quantità di luce che la cella è in grado di convertire in elettricità:

$$PCE = \eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \quad (4.2)$$

Per ottenere questi parametri si utilizza uno strumento chiamato *sun simulator* o simulatore solare, in grado di riprodurre la luce solare con un'intensità variabile. In questo lavoro di tesi, salvo specificato diversamente, si è sempre utilizzato un set di lampade a LED con un'intensità luminosa pari a 1 sun, ovvero equivalente a 100 mW/cm² di irradianza, con spettro *air mass* (AM) pari a 1.5. In questo modo è possibile confrontare parametri fotovoltaici di DSSC diverse. Il coefficiente AM permette di comparare la lunghezza effettiva del percorso che i raggi solari devono percorrere attraverso l'atmosfera con quella minore possibile, ovvero quella verticale corrispondente allo zenit. Assumendo una composizione dell'atmosfera omogenea, l'AM può essere definito come segue:

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos z} \quad (4.3)$$

dove:

L è la lunghezza effettiva attraverso l'atmosfera;

L_0 è la lunghezza del percorso allo zenit al livello del mare;

z è l'angolo di zenit espresso in gradi.

Il valore AM pari a 1.5 tiene conto del fatto che i dispositivi fotovoltaici vengono generalmente installati dove risiede la maggior parte della popolazione, ovvero in zone temperate a latitudini intermedie. Il valore di 1.5 corrisponde ad un angolo z di 48.2°, che rappresenta il valore medio annuale per le zone temperate.

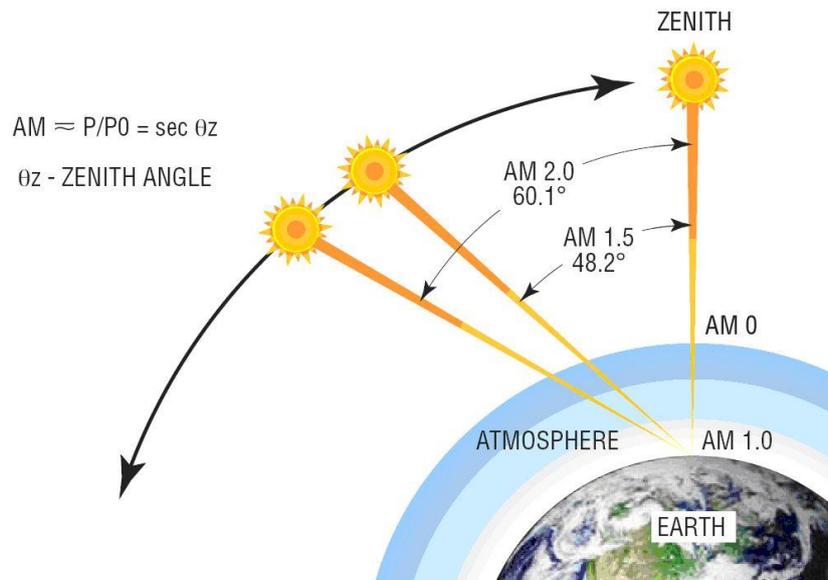


Figura 4. 8 Rappresentazione grafica dell'AM [58].

Per effettuare la misura si collega la cella allo strumento tramite due cavi a coccodrillo, illuminando la cella dal lato dell'anodo. Quando si avvia la misura la cella viene illuminata dalla parte dell'anodo e il software (si è utilizzato Oriel IV Test Station) restituisce direttamente i valori dei parametri, oltre alla curva J-V.

4.2.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza permette di valutare i tre processi caratteristici che avvengono in una DSSC:

1. Trasferimento di carica al contro elettrodo;
2. Trasporto degli elettroni nello strato di titania e il fenomeno di ricombinazione tra elettrone e lacuna;
3. Diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita.

4.2.2.1 Componenti elettrici

L'EIS si basa sull'applicazione di una tensione AC (o di una corrente nel caso dell'EIS galvanostatica) al sistema in esame e analizza la risposta della corrente AC (o del voltaggio) come funzione della frequenza. Solitamente viene effettuata utilizzando un potenziostato ed un analizzatore della frequenza di risposta (FRA), e può essere nelle configurazioni a due o a tre elettrodi, a seconda che sia presente o meno l'elettrodo di riferimento. L'ampiezza del segnale di tensione AC deve essere la più bassa possibile, in modo da poter approssimare il sistema in esame come pseudo-lineare. Infatti, la maggior parte dei sistemi elettrochimici sono intrinsecamente non lineari, tuttavia considerando una piccola regione del sistema, l'approssimazione risulta valida con la generazione di un errore trascurabile. Il segnale di tensione sinusoidale applicato al sistema si può esprimere come:

$$V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (4.4)$$

dove:

V_0 è l'ampiezza del segnale di tensione;

ω è la frequenza angolare.

L'applicazione di questa tensione genera una corrente in risposta $I(\omega, t)$, che viene misurata alle stesse frequenze. L'impedenza $Z(\omega, t)$ associata al sistema può essere calcolata tramite la legge di Ohm:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (4.5)$$

Per una data ω , la corrente in risposta può essere in fase o fuori fase rispetto alla tensione. Si può quindi esprimere la corrente come:

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta) \quad (4.6)$$

dove:

I_0 è l'ampiezza del segnale di corrente;

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

Sfruttando la notazione dei numeri complessi è possibile esprimere la tensione e la corrente come:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (4.7)$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)} \quad (4.8)$$

dove j è l'unità immaginaria.

L'impedenza può quindi essere riscritta come:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)| e^{j\theta} \quad (4.9)$$

dove:

$|Z(\omega)|$ è il modulo dell'impedenza;

θ è la fase dell'impedenza.

Quest'ultima relazione può essere ulteriormente riscritta sfruttando la relazione di Eulero ottenendo:

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos\theta + j\sin\theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (4.10)$$

dove:

$Z' = |Z|\cos\theta$ è la parte reale dell'impedenza;

$Z'' = |Z|\sin\theta$ è la parte immaginaria dell'impedenza.

Si possono così ottenere il modulo e la fase dell'impedenza:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad (4.11)$$

$$\theta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \quad (4.12)$$

I valori ottenuti possono essere riportati graficamente mediante due diverse rappresentazioni. La prima consiste nel riportare Z'' come funzione di Z' nel piano complesso, facendo riferimento ad un diagramma di Nyquist. È da preferire utilizzare assi isometrici, in modo da poter riconoscere immediatamente la presenza di comportamenti non ideali di tipo capacitivo. Anche se la dipendenza dalla frequenza non è evidente, questa rappresentazione è la più compatta. In alternativa, è possibile utilizzare la rappresentazione mediante i diagrammi di Bode, costituiti da due grafici che riportano $\log|Z|$ e θ in funzione del $\log f$.

Oltre alla linearità, ci sono altri tre requisiti che devono essere soddisfatti per poter considerare i dati ottenuti affidabili: causalità, stabilità e finitezza. Causalità significa che la risposta del sistema in esame dipende solo dall'input AC e da nessun altro stimolo esterno. Con stabilità si intende che il sistema deve rimanere ad uno stato stazionario fintanto che non viene perturbato da uno stimolo esterno, e deve ritornare allo stesso stato una volta che lo stimolo è terminato. Finitezza significa che sia la parte reale che quella immaginaria dell'impedenza devono assumere valori finiti entro l'intervallo delle frequenze. Per garantire tutti questi requisiti, si utilizzano una serie di regole empiriche:

1. L'ampiezza del segnale AC deve essere scelto opportunamente in modo che sia sufficientemente piccolo per garantire la linearità del sistema, ma allo stesso tempo grande abbastanza da poter misurare una risposta;
2. L'intervallo delle frequenze e le condizioni di misura devono essere opportunamente scelti in modo da avere un tempo totale di misura abbastanza veloce per non incorrere in modifiche del sistema;
3. La cella analizzata deve essere adeguatamente schermata dalle perturbazioni esterne in modo da mantenere valida la condizione di causalità.

Al fine di valutare i fenomeni che avvengono all'interno della cella, è necessario modellarli attraverso l'utilizzo di elementi di un circuito elettrico equivalente.

L'elemento più semplice del circuito è il resistore. Per questo elemento la relazione tra tensione e corrente è fornita dalla legge di Ohm:

$$V(t) = RI(t) \quad (4.13)$$

In caso di tensione sinusoidale $V(\omega, t)$, la corrente è in fase ($\theta = 0$) e l'equazione precedente può essere riscritta come:

$$Z_R(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = R \quad (4.14)$$

che corrisponde ad un componente con solo parte reale e angolo di fase nullo.

Nel caso di un condensatore, la corrente può essere espressa come funzione della tensione:

$$I(t) = C \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (4.15)$$

Applicando la tensione sinusoidale $V(\omega, t)$, la corrente diventa:

$$I(\omega, t) = C \left(\frac{dV(\omega, t)}{dt} \right) = C\omega V_0 \cos\omega t = C\omega V_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (4.16)$$

Sfruttando la notazione dei numeri complessi, l'impedenza del condensatore può essere espressa come:

$$Z_C(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \frac{1}{\omega C} e^{-j\pi/2} = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.17)$$

Il condensatore si comporta quindi come un componente puramente immaginario, con un angolo di fase pari a $-\frac{\pi}{2}$.

Per un induttore L si ottiene una relazione simile, dove il legame tra tensione e corrente è espresso da:

$$V(t) = L \left(\frac{dI(t)}{dt} \right) \quad (4.18)$$

L'impedenza diventa quindi:

$$Z_L(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \omega L e^{j\pi/2} = j\omega L \quad (4.19)$$

Anche l'induttore si comporta come un componente puramente immaginario, con un angolo di fase di $\frac{\pi}{2}$.

Siccome la maggior parte dei sistemi elettrochimici non presenta un comportamento induttivo, è prassi comune riportare sui diagrammi di Nyquist $-Z''$ in funzione di Z' , al posto di Z'' . Analogamente si riporta $-\theta$ in funzione di $\log f$ al posto di θ , nel caso in cui si scelga di adottare il diagramma di Bode. In questo modo le curve dell'impedenza si trovano nel quadrante positivo del grafico.

Oltre a questi tre elementi fondamentali, spesso si utilizzano altri componenti per poter modellare alcuni processi o sistemi elettrochimici. Tra questi, i più utilizzati sono l'elemento di fase costante (CPE), il Warburg e il Warburg short.

Il CPE è analogo al condensatore, ma viene utilizzato quando si lavora con interfacce porose, in modo da tener conto della dispersione della frequenza. L'impedenza di un CPE è espressa come:

$$Z_Q(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (4.20)$$

dove:

Q è chiamato prefattore del CPE;

β è chiamato indice del CPE, il cui valore è compreso tra 0 e 1 (se $\beta = 1$ il CPE si comporta come un condensatore). L'angolo di fase è $-\beta \frac{\pi}{2}$.

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

$$Z_W(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad (4.21)$$

dove:

W è il parametro di Warburg.

L'elemento di Warburg è un caso particolare di CPE con $Q = \frac{1}{W}$ e $\beta = \frac{1}{2}$, quindi l'angolo di fase è $-\frac{\pi}{4}$.

Il Warburg *short* è utilizzato per rappresentare lunghezze di diffusione finite. La sua impedenza è data dall'espressione:

$$Z_{W_s}(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right) \quad (4.22)$$

dove:

R_d è la resistenza di diffusione;

ω_d è la frequenza caratteristica di diffusione [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	$R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right)$

Tabella 4.1 Elementi elettrici e le loro rispettive impedenze [11].

4.2.3 Circuiti elettrici equivalenti di una DSSC

All'inizio dello scorso decennio furono proposti due diversi modelli per descrivere le DSSC. Il primo, sviluppato da Kern si basava sulle equazioni di continuità per la CB, mentre il secondo, proposto da Bisquert, descriveva i fenomeni di diffusione elettronica e di ricombinazione dell'ossido da un punto di vista teorico. Più tardi Adachi e i suoi collaboratori unificarono queste teorie, trovando un metodo per determinare i parametri relativi al trasporto elettronico in una DSSC. Ciò permise di gettare le basi per il modello della linea di trasmissione (TLM), sviluppato indipendentemente da Bisquert e Grätzel. Questo modello permette di descrivere uno strato mesoporoso di TiO₂ nanostrutturato nel quale è penetrato dell'elettrolita. Il sistema può essere rappresentato dal seguente schema:

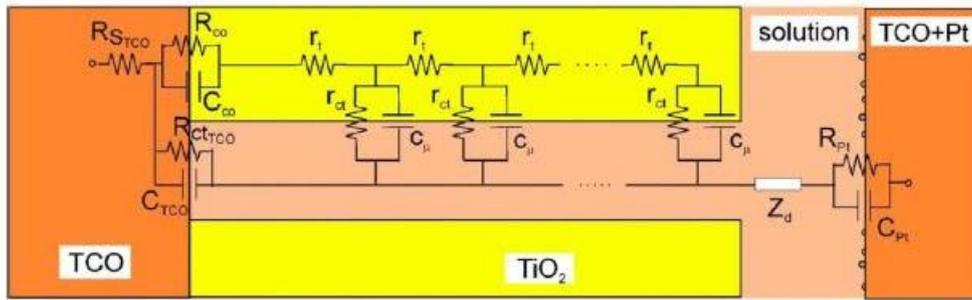


Figura 4.9 Circuito equivalente di una DSSC secondo il modello della TLM [11].

dove:

$R_{S_{TCO}}(\Omega)$: è la resistenza del vetro conduttivo e dei collegamenti elettronici;

$R_{CO}(\Omega)$: 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 ;

$R_{ct_{TCO}}(\Omega)$: 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;

$r_T(\Omega/m)$: 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 $R_{ct} = r_{ct}/d$;

$c_\mu(F/m)$: è la capacità chimica del fotoanodo. La capacità chimica totale è espressa da $C_\mu = c_\mu \cdot d$;

$Z_d(\Omega)$: è l'impedenza di diffusione dell'elettrolita, che tiene conto del trasferimento di massa delle specie redox nell'elettrolita;

$R_{pt}(\Omega)$: 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 il sistema è possibile fare due assunzioni:

- La ricombinazione all'interfaccia TCO/elettrolita può essere considerata trascurabile se paragonata a quella che avviene all'interfaccia ossido/elettrolita;
- Il contatto tra TCO e TiO_2 ha resistenza trascurabile.

Le due ipotesi sono generalmente verificate, e il circuito iniziale può essere semplificato in quello mostrato in Figura 4.10:

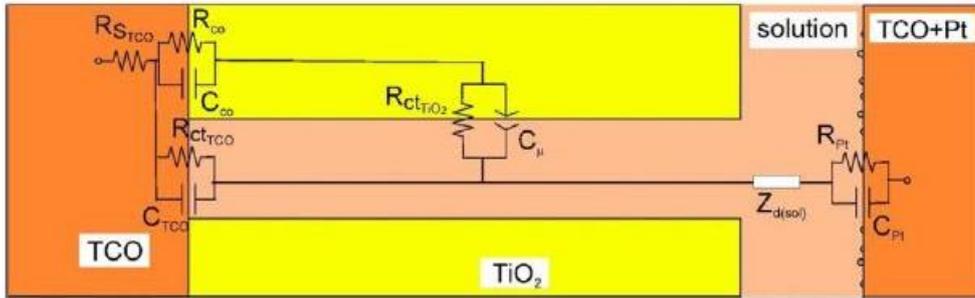


Figura 4.10 Circuito equivalente di una DSSC semplificato [11].

L'impedenza totale della cella può essere scritta come:

$$Z = R_{S_{TCO}} + Z_{ph} + Z_d + Z_{CE} \quad (4.23)$$

dove:

Z_{ph} è l'impedenza del fotoanodo. Fornisce informazioni sulle proprietà di trasporto elettronico dello strato di semiconduttore e sulle proprietà di ricombinazione all'interfaccia con l'elettrolita;

Z_d è l'impedenza dell'elettrolita. È legata al processo di diffusione della coppia redox all'interno dell'elettrolita. L'impedenza di questo meccanismo può essere modellata con il Warburg short;

Z_{CE} è l'impedenza del contro elettrodo. È correlata al trasferimento di carica che avviene all'interfaccia con l'elettrolita ed è associato allo scambio elettronico che coinvolge la coppia redox [11].

4.2.4 Spettro di impedenza di una DSSC

Lo spettro di impedenza di una DSSC misurato in condizioni di circuito aperto può essere riportato come diagramma di Nyquist o di Bode.

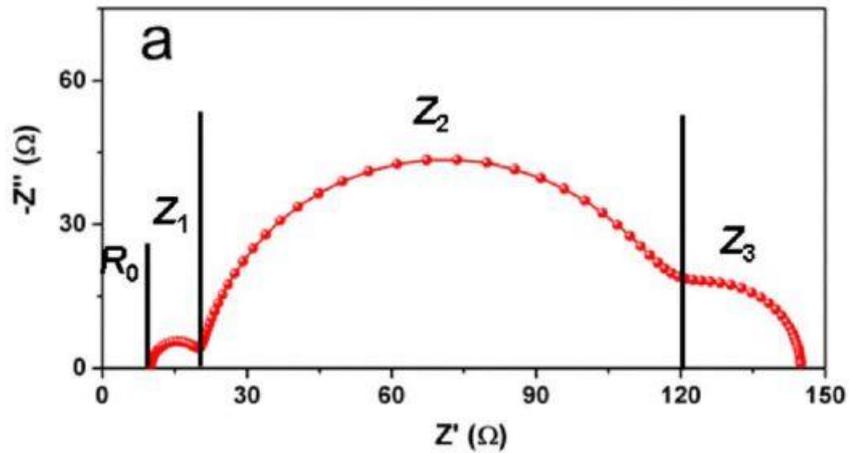


Figura 4.11 Rappresentazione di Nyquist dello spettro di impedenza di una DSSC misurata in condizioni di circuito aperto [11].

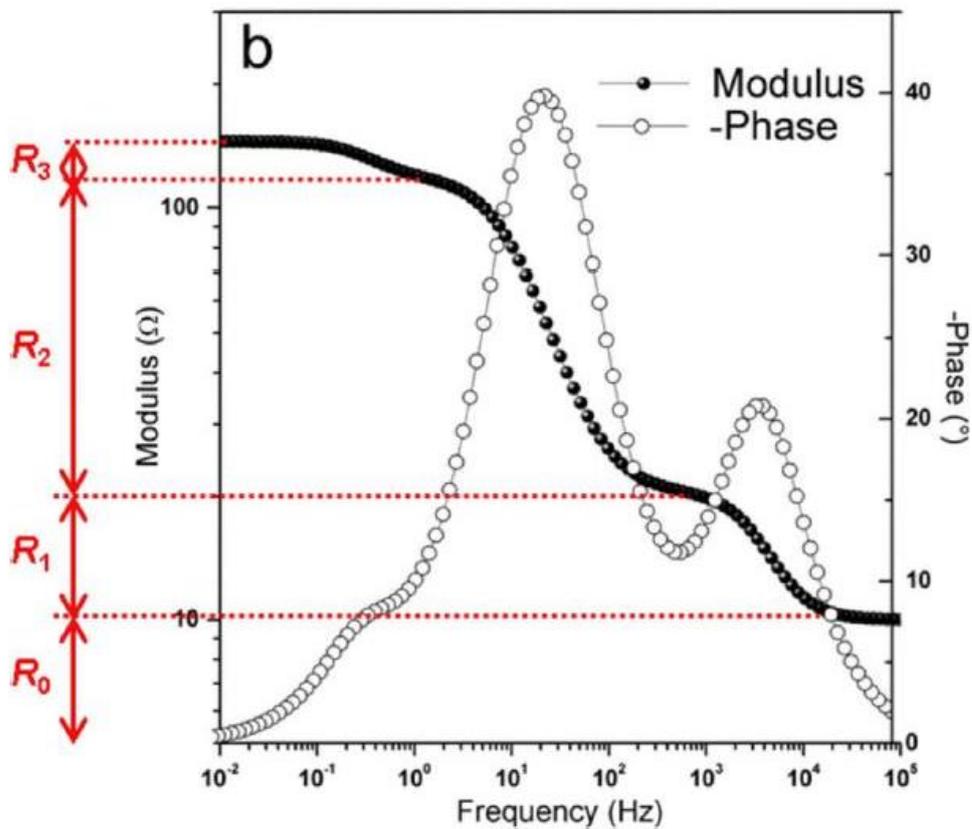


Figura 4.12 Rappresentazione di Bode dello spettro di impedenza di una DSSC misurata in condizioni di circuito aperto [11].

In entrambe le rappresentazioni si possono riconoscere tre differenti regioni caratteristiche. Ad alte frequenze (HF) è possibile notare un arco (Z_1) nel diagramma di Nyquist, a cui corrisponde un picco nel diagramma di Bode. Un arco più grande (Z_2) e il suo picco corrispondente sono individuabili per le frequenze medie (MF) e, analogamente, anche per le basse frequenze (LF) si possono riconoscere un terzo arco (Z_3) ed il suo picco. A ciascun arco può essere associato una resistenza, il cui valore è dato all'incirca dal diametro dell'arco stesso. Inoltre, esiste un'ulteriore resistenza R_0 , che nel diagramma di Nyquist è data dalla distanza dall'origine di Z_1 .

Analizzando il grafico è possibile associare tre diversi processi elettrochimici alle corrispondenti zone delle frequenze:

- Trasferimento di carica al contro elettrodo (a frequenze oltre 1 kHz, cioè HF);
- Trasporto elettronico nello strato di TiO_2 e ricombinazione elettronica (a frequenze comprese tra 1 Hz e 1kHz, cioè MF);
- Diffusione nell'elettrolita (a frequenze inferiori di 1 Hz, cioè LF);

In alcuni casi, la DSSC può mostrare un comportamento induttivo: la parte immaginaria assume valori positivi e alcune parti del grafico cadono nel quarto quadrante. Quando questo accade a valori molto alti di frequenza, è causato dall'induttanza dei cavi; quando cade a frequenze molto basse, è causato da fenomeni di adsorbimento che possono verificarsi agli elettrodi. Nel primo caso la parte positiva alle HF può essere trascurata in quanto rappresenta un artefatto e non è legata al funzionamento della DSSC [11].

Capitolo 5

5.1 Obiettivi del lavoro sperimentale

Il suddetto lavoro di tesi si propone come scopo quello di valutare se è possibile sostituire il contro elettrodo a base platino con uno costituito da materiale carbonioso, ed eventualmente determinare quale sia la composizione che garantisce le prestazioni migliori. Come materia attiva si è utilizzata una biomassa ottenuta come scarto dell'industria alimentare, in particolare essa è costituita da gusci di nocciola pirolizzati e successivamente macinati, individuati dalla sigla: FSC005 A110 C230. Alla fine di rendere questo materiale processabile per serigrafia, sono state preparate e studiate due tipologie di paste, una di tipo acquoso ed una di tipo organico.

La pasta acquosa presenta come composizione generale:

- Materia attiva: gusci di nocciola pirolizzati e macinati;
- *Binder*: carbossimetilcellulosa (CMC);
- Additivo: *carbon black C-45*;
- Solvente: acqua milliQ.

Analogamente, la pasta organica risulta essere così composta:

- Materia attiva: gusci di nocciola pirolizzati e macinati;
- *Binder*: polivinilidenfluoruro (PVDF);
- Additivo: *carbon black C-45*;
- Solvente: N-metil-2-pirrolidone (NMP).

A livello di cella (completa o simmetrica), il funzionamento di questi materiali è stato studiato con due diversi elettroliti. Inizialmente si è utilizzato un elettrolita acquoso gel; successivamente, si è impiegato il corrispondente elettrolita liquido acquoso per le celle chiuse con i catodi ottenuti con la pasta organica, e il composto Iodolyte Z-150 per le celle chiuse con catodi ottenuti mediante la pasta acquosa. Verrà fornita in seguito la giustificazione di questa scelta.

5.2 Risultati sperimentali

5.2.1 Controelettrodi ottenuti mediante *doctor blade*

La prima pasta ad essere realizzata è stata quella acquosa (denominata pasta 1), così composta (% in massa):

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 84%;
- CMC: 6%;
- *Carbon black C-45*: 10%;
- Acqua milliQ: 0.9 ml.

Questa pasta è stata utilizzata per preparare gli elettrodi delle celle GI 1, GI 2, GI 13, GI 14, GI 19, GI 20, mediante la tecnica del *doctor blade*, depositando la pasta lungo tutta la lunghezza del vetro FTO. È stato poi eseguito un trattamento termico su piastra riscaldante a 125 °C per 30 min.

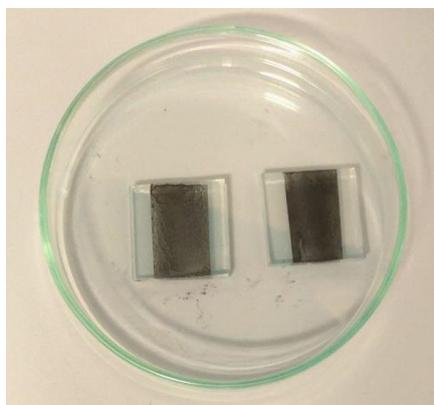


Figura 5. 1 Elettrodi preparati per *doctor blade* con la pasta 1 depositata su vetro FTO.

Le celle sono state chiuse utilizzando la pressa calda, tuttavia soltanto tre di esse si sono state chiuse correttamente, mentre le restanti tendevano ad aprirsi nel momento in cui veniva applicata una modesta forza.

Tabella 5. 1 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando la pasta 1 ottenuti con una illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 1	-	-	-	-	Non chiusa
GI 2	0.626	2.65	47	0.78	
GI 13	0.360	3.51	30	0.38	
GI 14	-	-	-	-	Non chiusa
GI 19	0.658	1.06	30	0.21	Aperta successivamente
GI 20	-	-	-	-	Non chiusa

È stata poi preparata una nuova pasta (denominata pasta 2), con formulazione analoga alla precedente, ma con una maggior quantità di solvente:

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 84%;
- CMC: 6%;
- *Carbon black C-45*: 10%;
- Acqua milliQ: 1.5 ml.

Con questa pasta sono stati preparati gli elettrodi utilizzati per chiudere le celle GI 3 e GI 4, in maniera simile a quanto fatto per le celle precedenti. I parametri fotovoltaici sono riportati nella Tabella 5.2.

Tabella 5. 2 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando pasta 2 ottenuti con una illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 3	0.625	3.25	27	0.55
GI 4	0.513	2.79	31	0.44

Successivamente, è stata preparata la pasta organica (chiamata pasta 3):

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 82%;
- PVDF: 8%;
- *Carbon black*: 10%;
- NMP: 1 ml.

Con questa pasta sono stati preparati gli elettrodi utilizzati per chiudere le celle GI 5 e GI 6. I parametri fotovoltaici sono riportati nella Tabella 5.3.

Tabella 5. 3 Riepilogo dei parametri fotovoltaici celle chiuse utilizzando pasta 3 ottenuti con una illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 5	0.629	4.71	56	1.67	
GI 6	0.626	2.83	54	0.96	
GI 7	0.634	0.77	88	0.43	Aperta
GI 8	0.017	0.66			Aperta
GI 15	-	-	-	-	Non chiusa
GI 16	-	-	-	-	Non chiusa

Confrontando i valori dei parametri fotovoltaici riportati nelle tre tabelle, si può facilmente notare come le prestazioni delle celle preparate utilizzando la pasta organica siano decisamente superiori rispetto a quelle relative alle celle ottenute impiegando la pasta acquosa. Sulla cella GI 5, in particolare, sono state effettuate anche le misure di impedenza elettrochimica in condizioni di buio (*dark*) e di luce (*light*), e si è monitorata la variazione delle prestazioni della cella dopo 8 giorni.

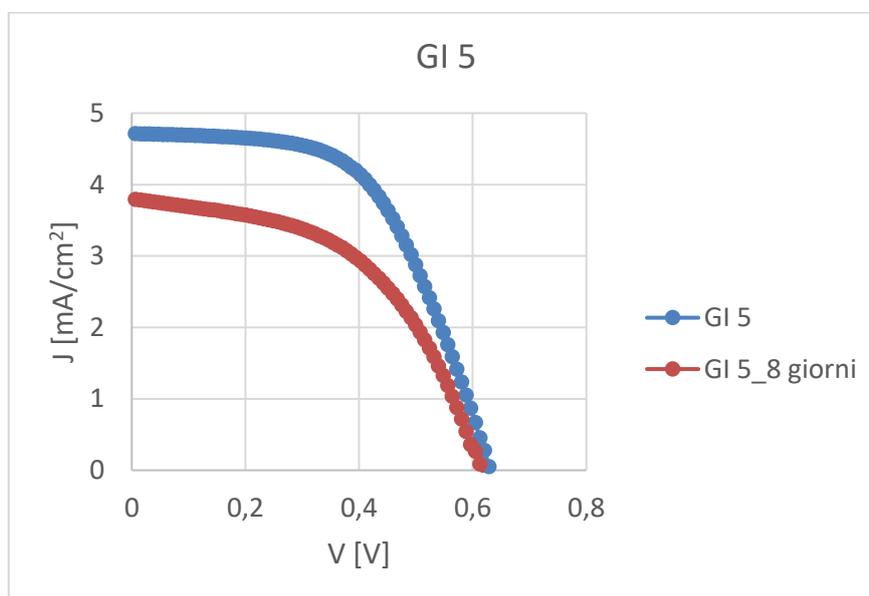


Figura 5. 2 Curve J-V della cella GI 5, dopo assemblaggio e dopo 8 giorni misurate sotto illuminazione di 1 sun.

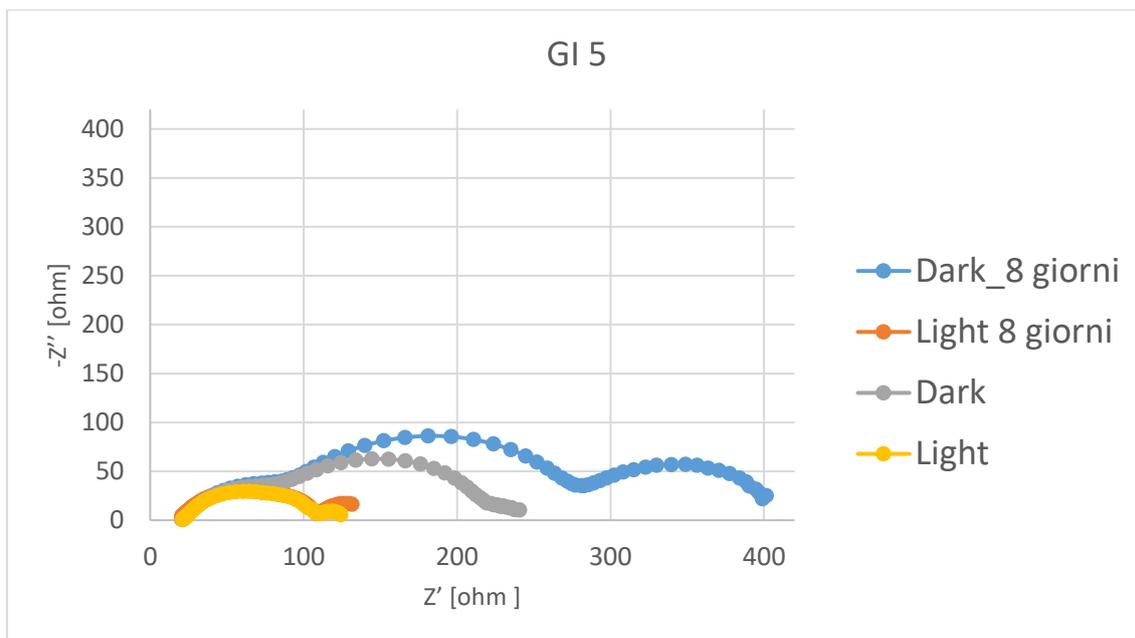


Figura 5. 3 Diagramma di Nyquist della cella GI 5, misurato in condizioni di luce (1 sun) e di buio, dopo assemblaggio e dopo 8 giorni.

Visti i dati incoraggianti ottenuti con la pasta 3, si è deciso di preparare la corrispondente pasta acquosa (denominata pasta 4), utilizzando cioè 1 ml di solvente. Di seguito viene riportata la composizione completa:

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 84%;
- CMC: 6%;
- *Carbon black C-45*: 10%;
- Acqua milliQ: 1 ml.

Con questa pasta si sono preparati gli elettrodi utilizzati per chiudere le celle GI 9, GI 10, GI 11, GI 12. I parametri fotovoltaici sono riportati nella Tabella 5.4.

Tabella 5. 4 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando pasta 4 ottenuti con una illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 9	0.264	2.49	29	0.18	
GI 10	0.635	3.41	30	0.65	
GI 11	0.217	3.05	25	0.17	
GI 12	-	-	-	-	Non chiusa

Si può notare che le celle GI 9 e GI 11 presentano dei valori di V_{oc} notevolmente diversi da quelli teorici, cioè pari a circa 0.6 V, valore che viene invece raggiunto

dalla cella GI 10. Questo comportamento risulta essere di difficile comprensione, in quanto la V_{oc} può assumere soltanto due valori: quello stabilito dalla termodinamica del sistema, quando quest'ultimo funziona correttamente (e dato dalla differenza tra il potenziale della banda di conduzione del semiconduttore e il potenziale della coppia redox dell'elettrolita), o prossimo allo zero se esso presenta dei problemi di funzionamento (ad esempio, cella cortocircuitata o elettrodi non bagnati dall'elettrolita). Inoltre, come dimostra la cella GI 12, non è stato risolto il problema relativo alla chiusura delle celle, legato all'eccessivo spessore dello strato di particelle di carbonio.

In seguito, si è continuato a variare la quantità di solvente utilizzato nella preparazione delle paste, al fine di trovare la composizione ottimale. Nella pasta 5 si è dimezzata la quantità di NMP utilizzata rispetto alla precedente composizione:

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 82%;
- PVDF: 8%;
- *Carbon black C-45*: 10%;
- NMP: 0.5 ml.

Con questa pasta sono stati preparati gli elettrodi utilizzati per chiudere le celle GI 17 e GI 18, utilizzando la tecnica del *doctor blade*, ma depositando la pasta in un'area $5 \times 5 \text{ mm}^2$, delimitata utilizzando dello scotch dello spessore di $55 \mu\text{m}$; successivamente, i catodi ottenuti sono stati trattati termicamente a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min. Anche queste celle sono state chiuse utilizzando la pressa a caldo, tuttavia entrambi i dispositivi si sono in seguito aperti. I parametri fotovoltaici sono riportati nella Tabella 5.5.

Tabella 5. 5 Riepilogo parametri fotovoltaici celle ottenute utilizzando la pasta 5 ottenuti con una illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 17	0.606	0.50	38	0.12	Aperta
GI 18	0.026	0.22	-	-	Aperta

Considerati i buoni risultati ottenuti impiegando la pasta 3, si è deciso di assemblare altre celle preparando i catodi con lo stesso materiale e di utilizzare le pinze per la chiusura, in modo da evitare la riapertura dei dispositivi in un secondo momento. Tuttavia, questa volta le celle presentavano nuovamente il problema relativo alla V_{oc} , che assumeva per alcune un valore intermedio tra zero e quello teorico, mentre per altre un valore prossimo allo zero. Nella Tabella 5.6 vengono riportati i valori ottenuti.

Tabella 5.6 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 3.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 21	0.037	0.003	-	-
GI 22	0.340	0.91	27	0.08
GI 23	0.199	0.44	28	0.02
GI 24	0.063	2.05	25	0.03
GI 25	0.416	2.65	31	0.34
GI 26	0.406	4.69	32	0.61
GI 27	0.587	4.22	40	1.22
GI 28	0.153	4.44	26	0.17
GI 29	0.394	4.50	30	0.53
GI 30	0.035	2.58	24	0.02
GI 31	0.032	2.61	-	-

Vista la scarsa riproducibilità delle celle assemblate e la difficoltà riscontrata nella chiusura delle stesse, si è deciso di provare a preparare gli elettrodi mediante una tecnica differente: lo *spin coating*. In questo modo è possibile depositare uno strato più sottile e uniforme della pasta di carbonio sul vetro FTO, facilitando così la chiusura dei dispositivi.

5.2.2 Spin coating

Per cercare di superare il problema legato alla chiusura delle celle, si è deciso di depositare la pasta contenente i gusci di nocciola pirolizzati e macinati utilizzando lo *spin coater*.

Inizialmente si è scelta una velocità di rotazione pari a 50 rps, velocità limite oltre la quale l'elettrodo cade dal supporto. Si sono realizzati i catodi utilizzando una nuova pasta acquosa (denominata pasta 6):

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 84%;
- CMC: 6%
- *Carbon black C-45*: 10%;
- Acqua milliQ: 2 ml.

I gusci di nocciola e la CMC sono stati inizialmente pestati utilizzando un mortaio, per cercare di ridurre ulteriormente la dimensione delle particelle e rendere la pasta più omogenea. Inoltre, la soluzione è stata sonicata per 30 min a 37 kHz e successivamente posta in agitazione magnetica per altri 30 min. Con questa pasta sono state chiuse le celle GI 32, GI 33, GI 34 e GI 35. Gli elettrodi sono stati trattati termicamente a 125 °C per 30 min e le celle sono state chiuse utilizzando delle pinze (mollette). Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti:

Tabella 5. 7 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 6 a velocità 50 rps.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 32	0.016	0.86	-	-
GI 33	0.004	0.79	-	-
GI 34	0.196	3.89	24	0.18
GI 35	0.009	1.18	-	-

Analizzando la Tabella 5.7 si nota come solo una cella delle quattro preparate, la GI 34, presenta dei valori numerici per il FF e la PCE, che tuttavia sono decisamente inferiori rispetto a quelli attesi, analogamente a quanto accade per il valore di V_{oc} .

Ipotizzando una deposizione non ideale, si è provato a preparare gli elettrodi dimezzando la velocità di rotazione, portandola a 25 rps, e mantenendo tutti gli altri

passaggi invariati. Sono state chiuse altre quattro celle: GI 36, GI 37, GI 38 e GI 39. Di seguito sono riassunti i dati ottenuti.

Tabella 5. 8 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 6 a velocità 25 rps.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 36	0.013	1.46	-	-
GI 37	0.005	0.60	-	-
GI 38	0.011	1.20	-	-
GI 39	0.008	1.32	-	-

Tuttavia, anche in questo caso le celle presentano i valori di V_{oc} e J_{sc} molto inferiori a quelli attesi, mentre non sono disponibili valori per il FF e la PCE.

Per cercare di aumentare lo spessore dello strato carbonioso sull'elettrodo, si è deciso di depositare la pasta utilizzando la velocità minima di rotazione dello strumento, ovvero 19 rps. Con gli elettrodi così preparati si sono chiuse quattro nuove celle: GI 40, GI 41, GI 42 e GI 43. I dati sono riportati nella Tabella 5.9.

Tabella 5. 9 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 6 a velocità 19 rps.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 40	0.022	1.62	-	-
GI 41	0.251	3.41	20	0.17
GI 42	0.028	2.26	-	-
GI 43	0.106	2.97	26	0.08

Solo due celle presentano tutti e quattro i parametri fotovoltaici, che restano comunque nettamente inferiori rispetto a quelli teorici attesi.

Si è ipotizzato che le cattive prestazioni e la scarsa riproducibilità delle celle chiuse possano essere legate ad una procedura sbagliata o all'utilizzo di una strumentazione non perfettamente funzionante. Al fine di accertare ciò, vengono chiuse due celle (denominate CNT 1 e CNT 2) utilizzando dei nanotubi di carbonio in dimetilformammide. La deposizione è avvenuta utilizzando una velocità di rotazione pari a 25 rps e trattando successivamente gli elettrodi a 125 °C per 30 min. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 5. 10 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle CNT 1 e CNT 2 dopo assemblaggio e dopo un giorno.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
CNT 1	0.629	4.93	61	1.90
CNT 2	0.586	4.96	58	1.68
CNT 1_1 giorno	0.664	1.33	46	0.41
CNT 2_1 giorno	0.585	4.98	48	1.39

Analizzando i dati si nota immediatamente come i valori ottenuti rispecchino quelli teorici attesi.

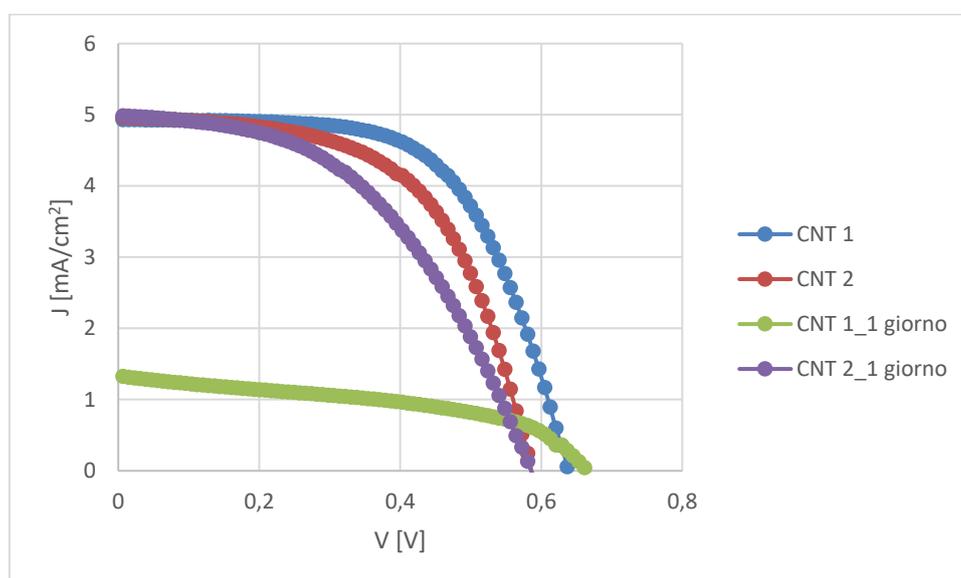


Figura 6. 1 Curve J-V delle celle CNT 1 e CNT 2 dopo assemblaggio e dopo un giorno.

Si può quindi concludere che la procedura adottata e gli strumenti utilizzati consentono di ottenere celle perfettamente funzionanti.

Successivamente, si è preparata una pasta organica (pasta 7) così composta:

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 82%;
- PVDF: 8%;
- *Carbon black* C-45: 10%;
- NMP: 2 ml.

Per la deposizione si è utilizzata una velocità di 25 rps, e in seguito gli elettrodi sono stati trattati termicamente a 125 °C per 30 min. Con questa pasta si sono chiuse le celle GI 46 e GI 47, mentre le celle GI 44 e GI 45 sono state realizzate con la pasta 6. I dati ottenuti sono riportati di seguito.

Tabella 5. 11 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con le paste 6 e 7.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 44	0.024	1.97	-	-
GI 45	0.005	0.81	-	-
GI 46	0.046	3.17	25	0.04
GI 47	0.329	4.81	32	0.51

Solo l'ultima cella presenta dei valori dei parametri fotovoltaici che si avvicinano a quelli teorici, sebbene il valore di V_{oc} sia ancora circa la metà di quello atteso.

In seguito, si sono preparate due celle depositando la pasta 3 (GI 48 e GI 49) e due celle impiegando la pasta 4 (GI 50 e GI 51), utilizzando una velocità di rotazione pari a 25 rps. Tutti e quattro gli elettrodi ottenuti sono stati trattati termicamente a 125 °C per 30 min su piastra riscaldante. I dati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.11.

Tabella 5. 12 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con le paste 3 e 4.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 48	0.057	2.40	25	0.04
GI 49	0.193	4.16	27	0.22
GI 50	0.014	1.75	-	-
GI 51	0.069	3.40	25	0.06

Al fine di accertarsi di eliminare completamente il solvente e non avere residui di quest'ultimo sull'elettrodo, situazione che potrebbe compromettere le prestazioni della cella, si è deciso di effettuare il trattamento termico sottovuoto utilizzando un dispositivo in grado di mantenere un sistema sottovuoto ad una temperatura desiderata. Sono stati preparati quattro elettrodi utilizzando la pasta 4: per due di essi si è impiegata la tecnica del *doctor blade*, depositando la pasta su una superficie di 5 x 5 mm², applicando dello scotch dello spessore di 55 µm per delimitare l'area; i

restanti due sono stati preparati per *spin coating* utilizzando una velocità di rotazione di 25 rps. Dopo aver steso la pasta sui vetri e averla fatta asciugare sotto cappa, si sono posti gli elettrodi all'interno del Büchi per tutta la notte a 125 °C.

Tabella 5. 13 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 4 e trattati sottovuoto.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 52	0.036	2.88	24	0.03	<i>Doctor blade</i> + vuoto
GI 53	0.013	1.65	-	-	<i>Doctor blade</i> + vuoto
GI 54	0.010	1.57	-	-	<i>Spin coating</i> + vuoto
GI 55	0.011	1.59	-	-	<i>Spin coating</i> + vuoto

In maniera analoga si è proceduto con la pasta 3, preparando altri quattro elettrodi, di cui due utilizzando la tecnica del *doctor blade* e due mediante *spin coating*.

Tabella 5. 14 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 3 e trattati sottovuoto.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 56	0.053	3.29	25	0.04	<i>Doctor blade</i> + vuoto
GI 57	0.021	2.15	22	0.01	<i>Doctor blade</i> + vuoto
GI 58	0.007	1.14	-	-	<i>Spin coating</i> + vuoto
GI 59	0.019	1.93	-	-	<i>Spin coating</i> + vuoto

Nonostante il trattamento termico sottovuoto, non si sono notati miglioramenti nelle prestazioni delle celle. Si è deciso quindi di indagare ulteriormente la natura degli elettrodi andando ad eseguire delle misure di riflettanza totale attenuata (ATR). Questo tipo di misura permette, sfruttando la radiazione infrarossa, di analizzare la composizione chimica dei primi strati superficiali di un determinato campione. Quest'ultimo viene mantenuto fermo da una punta in diamante e viene colpito da un fascio infrarosso. Dall'interazione tra il campione e il fascio luminoso si genera un'onda evanescente che viene analizzata dal rilevatore, il quale restituisce i picchi caratteristici del materiale esaminato. Si sono analizzati la materia attiva (ovvero i gusci di nocciola pirolizzati e macinati), i binder (CMC e PVDF puri) e le paste 3 e 4 depositate sugli elettrodi e, in seguito al trattamento termico, rimosse dal vetro. Di seguito vengono riportati i grafici ottenuti.

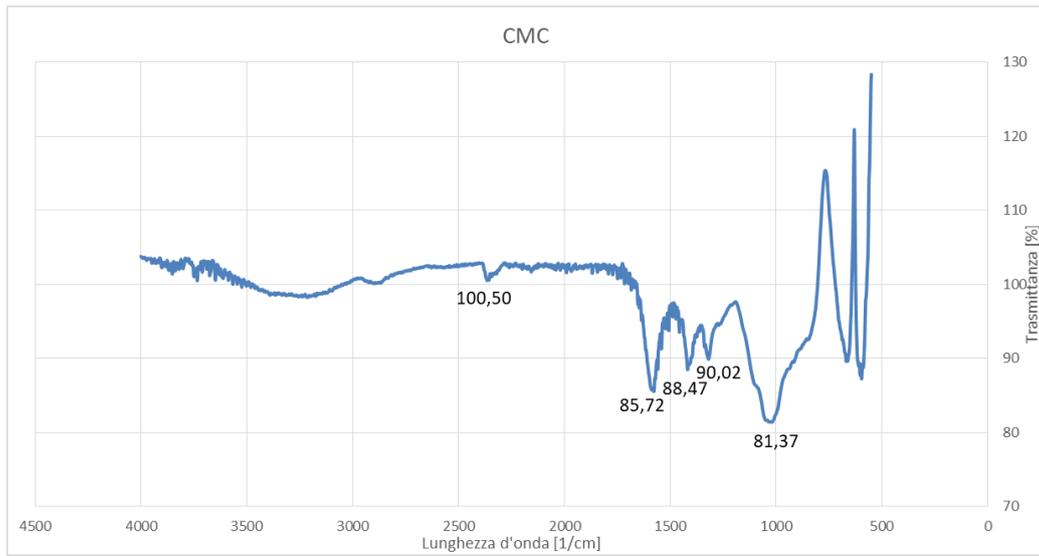


Figura 5. 4 Spettro ATR della CMC, con i relativi picchi caratteristici.

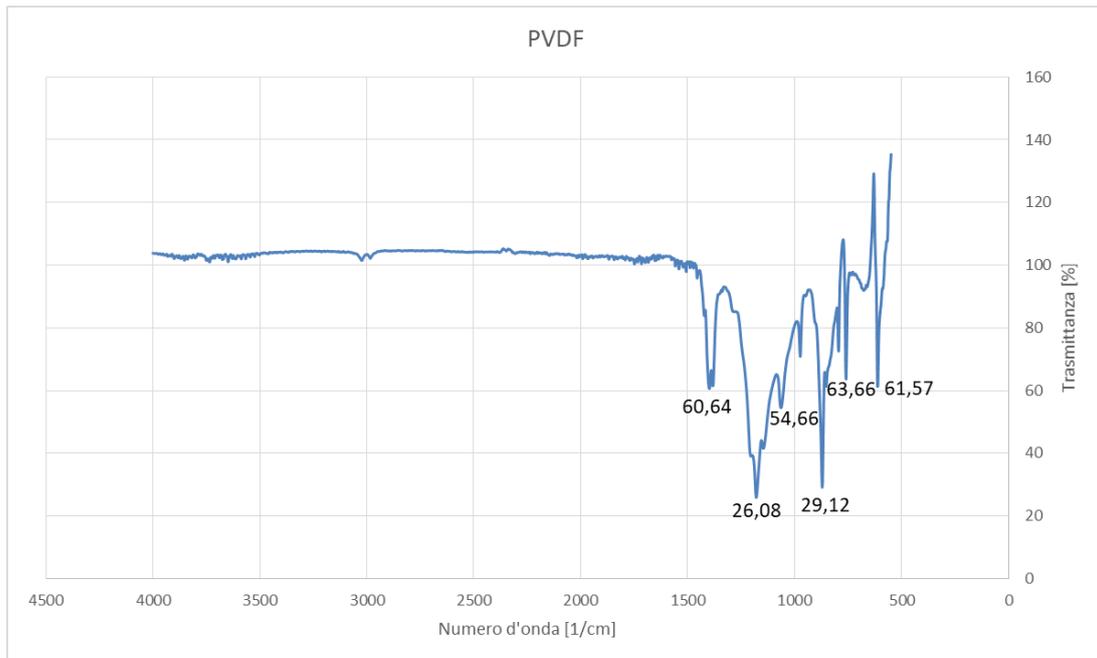


Figura 5. 5 Spettro ATR del PVDF, con i relativi picchi caratteristici.

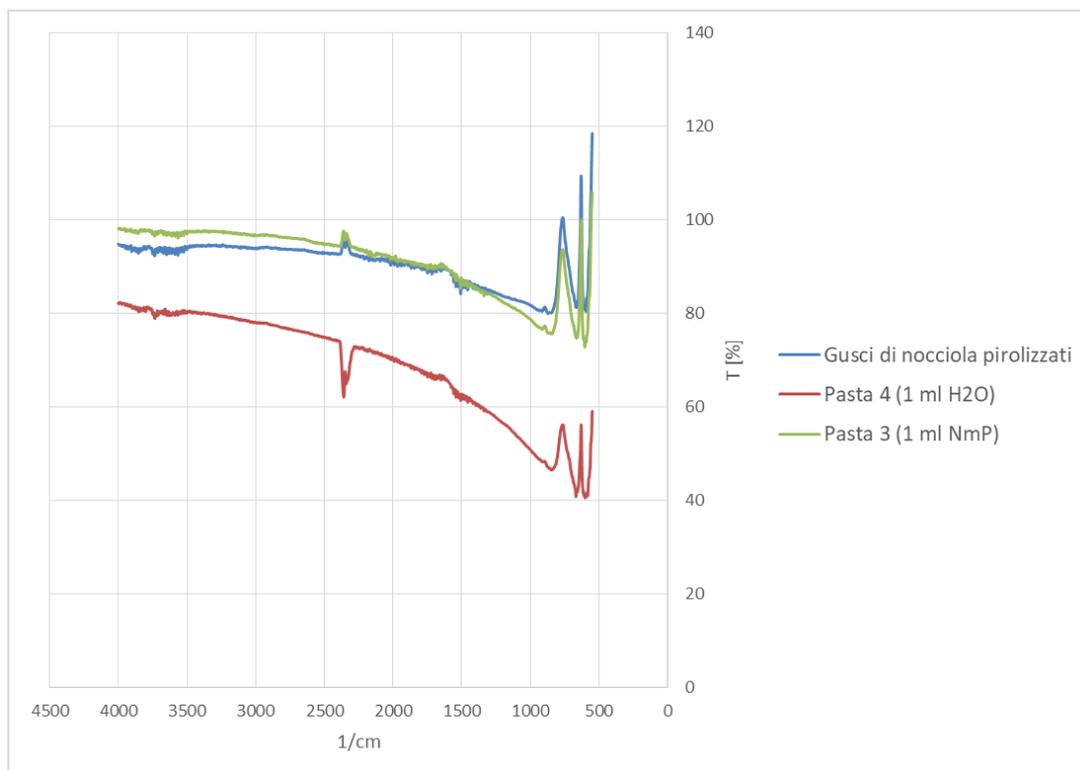


Figura 5. 6 Spettro ATR dei gusci di nocciola pirolizzati e macinati (curva blu) e delle paste 3 (verde) e 4 (rosso) depositate sul vetro e successivamente rimosse. L'unico picco osservabile è quello intorno a 2500 1/cm, riconducibile alla CO₂, mentre non sono visibili quelli caratteristici del *binder*.

Analizzando gli spettri ottenuti, si osserva che nei campioni ottenuti dalle paste 3 e 4 l'unico picco osservabile è quello relativo alla CO₂ (individuabile intorno a 2500 1/cm), e gli spettri sono sovrapponibili a quello della materia attiva pura. Si può quindi concludere che sia il *binder* sia il solvente sono stati eliminati dall'elettrodo e sul campione è rimasto solamente la materia carboniosa attiva.

In seguito, sono state preparate altre quattro celle con elettrodi ottenuti dalle paste 3 e 4 per *spin coating* e una cella (denominata GI 64) viene ottenuta facendo una doppia stesura della pasta.

Tabella 5. 15 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con le paste 3 e 4.

NOME	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 60	0.009	1.48	-	-	<i>Spin coating</i> Pasta 4
GI 61	0.010	1.35	-	-	<i>Spin coating</i> Pasta 4
GI 62	0.060	3.27	26	0.05	<i>Spin coating</i> Pasta 3
GI 63	0.008	1.29	-	-	<i>Spin coating</i> Pasta 3
GI 64	0.036	2.88	24	0.03	<i>Spin coating</i> Pasta 4, doppia stesa

Osservando le celle si nota che il materiale carbonioso tende a staccarsi dal substrato di FTO. Al fine di evitare questo fenomeno indesiderato si preparano nuove paste raddoppiando il contenuto di binder.

Pasta 8:

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 78%;
- CMC: 12%;
- *Carbon black C-45*: 10%;
- Acqua milliQ: 1 ml.

Pasta 9:

- Gusci di nocciola pirolizzati e macinati: 74%;
- PVDF: 16%;
- *Carbon black C-45*: 10%;
- NMP: 1 ml.

In entrambi i casi le polveri sono state pestate in un mortaio per circa 20 min, poi è stata preparata la pasta aggiungendo il solvente e lasciando il sistema in agitazione magnetica per circa 30 min. Infine, è stato utilizzato un omogeneizzatore verticale a velocità variabile per rendere la pasta più uniforme possibile. Successivamente, si sono chiuse tre celle utilizzando la pasta 8, depositandola per *spin coating* a 25 rps, e trattando gli elettrodi ottenuti a 125 °C per 30 min. Si è utilizzato del Parafilm portato a deformazione plastica come distanziatore e l'elettrolita acquoso gel per riempire il volume tra elettrodi. La chiusura è avvenuta per mezzo di pinze.

Tabella 5. 16 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 8.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 65	0.007	1.15	-	-
GI 66	0.003	0.36	-	-
GI 67	0.020	0.97	-	-

Anche in questo caso si osserva un distacco del materiale carbonioso dal supporto. Si decide quindi di preparare una nuova cella impiegando la pasta 9, facendo una

doppia stesura utilizzando lo *spin coater* con una velocità di rotazione di 25 rps. Tra una passata e la successiva si sono fatti asciugare gli elettrodi, che sono stati trattati termicamente a 125 °C per 30 min. Al posto dell'elettrolita gel è stata usata una membrana di fibra di vetro di dimensione 5 × 5 mm², imbevuta dell'elettrolita acquoso.

Tabella 5. 17 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun della cella chiusa utilizzando catodi preparati con la pasta 9.

NOME	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 69	0.305	3.11	30	0.28

Questa volta non si nota nessun distacco della componente carboniosa dal supporto. Inoltre, si osserva un valore di V_{oc} nettamente superiore rispetto agli ultimi dati ottenuti, seppur esso rimanga circa la metà di quello teorico.

Si è proceduto quindi a chiudere altre tre celle utilizzando la membrana di vetro al posto dell'elettrolita gel. Una cella, la GI 70, presenta il controlettrodo trattato termicamente a 250 °C per 30 min.

Tabella 5. 18 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 8 e 9.

NOME	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	NOTE
GI 70	0.501	2.72	40	0.55	Pasta 9, trattamento termico a 250 °C
GI 71	0.106	3.05	26	0.08	Pasta 9
GI 72	0.119	3.69	27	0.12	Pasta 8

Si osserva che la cella con l'elettrodo trattato a temperatura superiore presenta dei parametri fotovoltaici più vicini ai valori teorici.

Si è deciso di preparare degli elettrodi utilizzando la pasta 9, facendo una doppia stesura utilizzando lo *spin coater* a 25 rps ed eseguendo i trattamenti termici a 250 °C per 30 min. Si è impiegata la membrana in fibra di vetro imbevuta di elettrolita acquoso.

Tabella 5. 19 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 9.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 76	0.170	3.02	28	0.14
GI 77	0.636	3.14	55	1.10
GI 78	0.649	3.32	53	1.15
GI 79	0.303	2.60	30	0.24

Si osserva che per le celle GI 77 e GI 78 i valori dei parametri fotovoltaici rispecchiano i valori attesi.

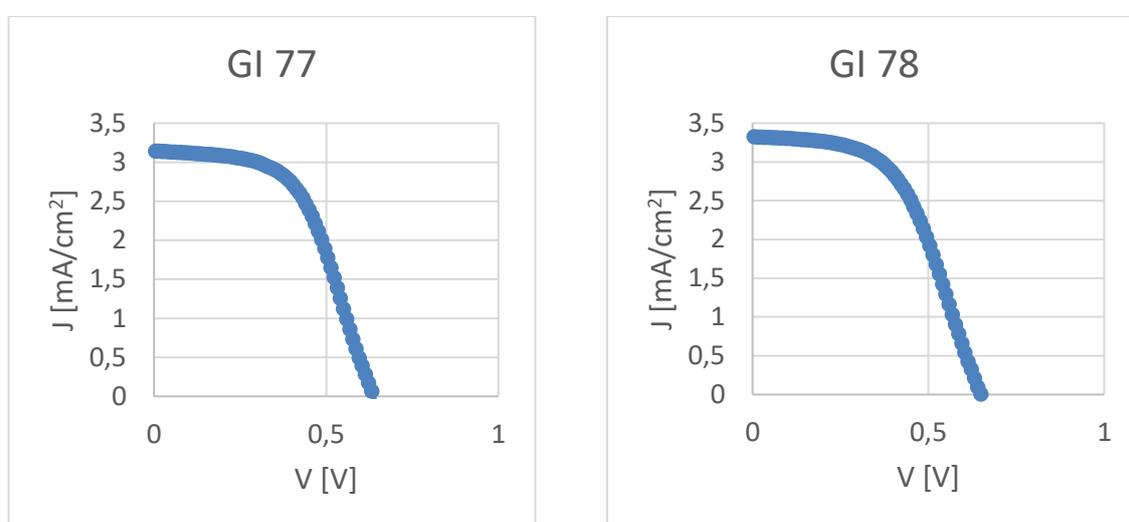


Figura 5. 7 Curve J-V delle celle GI 77 e GI 78.

Al fine di studiare la riproducibilità di questo tipo di celle si è deciso di preparare altre quattro repliche in maniera analoga a quanto fatto per gli ultimi dispositivi.

Tabella 5. 20 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 9.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 80	0.059	2.59	26	0.04
GI 81	0.244	3.50	28	0.24
GI 82	0.645	3.40	54	1.19
GI 83	0.288	3.09	27	0.24

Delle quattro celle chiuse, la cella GI 82 è quella che presenta i parametri fotovoltaici confrontabili con i valori teorici. Si è deciso quindi di monitorarne l'invecchiamento.

Vengono poi chiuse altre quattro celle, del tutto analoghe alle precedenti, ma senza portare il Parafilm in estensione. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 5.20.

Tabella 5. 21 Riepilogo dei parametri fotovoltaici ottenuti con una illuminazione di 1 sun delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 9.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 96	0.687	4.37	59	1.77
GI 97	0.611	2.57	51	0.80
GI 98	0.674	3.61	61	1.49
GI 99	0.683	4.17	60	1.71

In questo caso tutte e quattro le celle presentano dei parametri fotovoltaici paragonabili con i valori teorici. Inoltre, viene fatta variare l'intensità luminosa che colpisce il dispositivo e si monitora come cambiano i parametri fotovoltaici.

Tabella 5. 22 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 96_1 sun	0.687	4.37	59	1.77
GI 96_0.8 sun	0.611	3.44	63	1.79
GI 96_0.6 sun	0.647	2.57	64	1.77
GI 96_0.4 sun	0.636	1.71	65	1.76
GI 96_0.2 sun	0.608	0.85	64	1.65

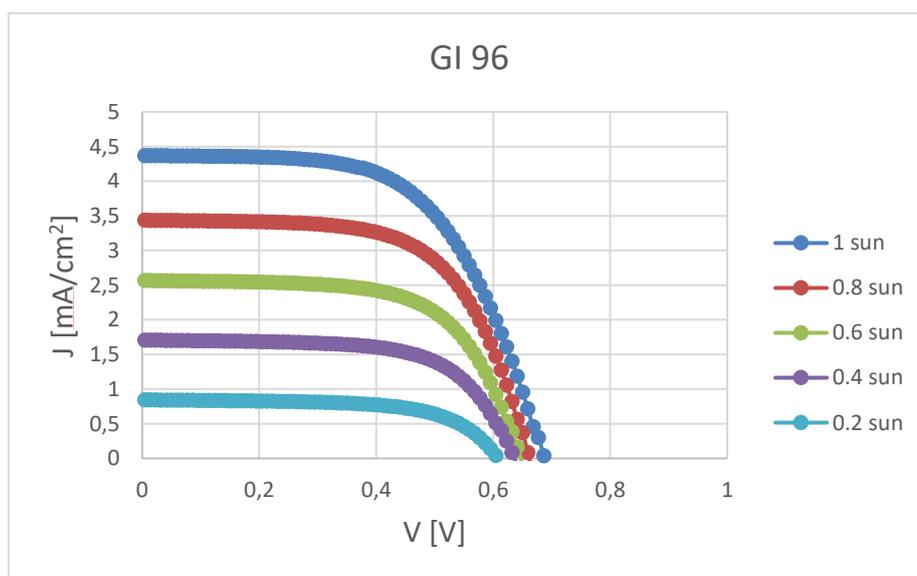


Figura 5. 8 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Tabella 5. 23 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
GI 97_1 sun	0.611	2.57	51	0.80
GI 97_0.8 sun	0.589	2.00	49	0.73
GI 97_0.6 sun	0.551	1.49	45	0.62
GI 97_0.4 sun	0.494	1.01	40	0.50
GI 97_0.2 sun	0.361	0.49	34	0.30

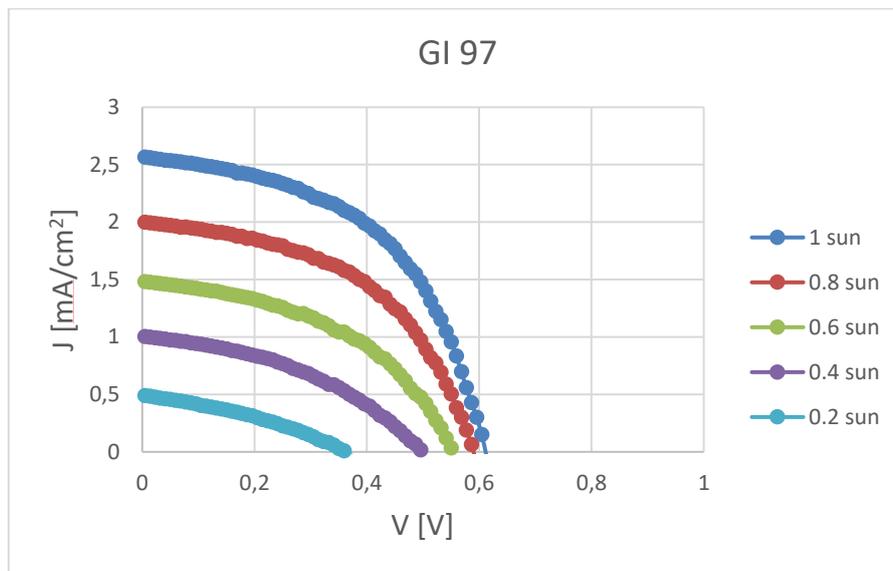


Figura 5. 9 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Tabella 5. 24 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
GI 98_1 sun	0.674	3.61	61	1.49
GI 98_0.8 sun	0.648	2.82	63	1.44
GI 98_0.6 sun	0.633	2.08	63	1.38
GI 98_0.4 sun	0.619	1.36	63	1.32
GI 98_0.2 sun	0.593	0.67	61	1.22

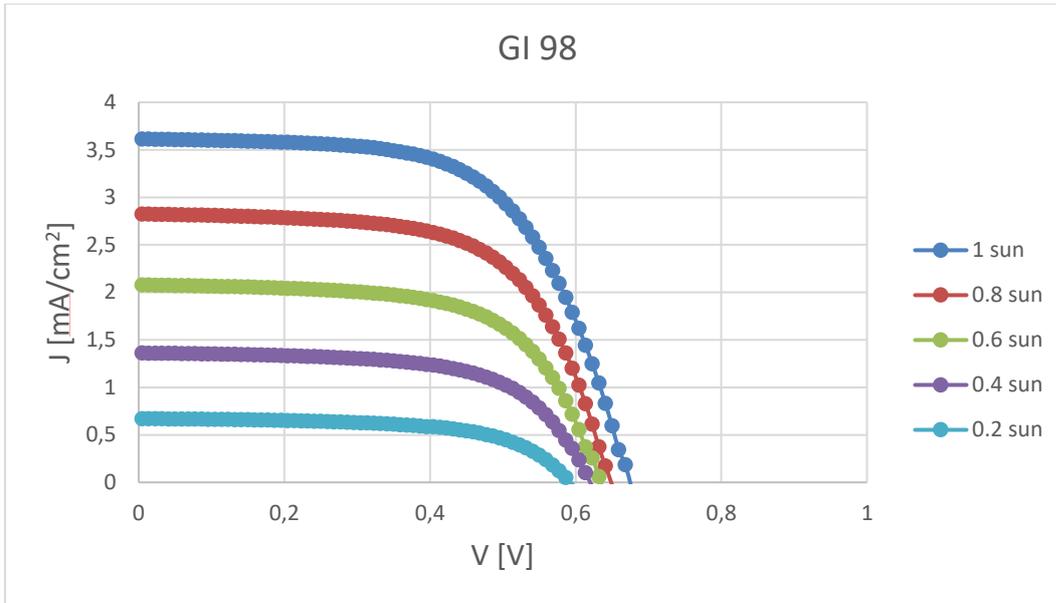


Figura 5. 10 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Tabella 5. 25 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
GI 99_1 sun	0.683	4.17	60	1.71
GI 99_0.8 sun	0.656	3.23	63	1.68
GI 99_0.6 sun	0.644	2.39	64	1.65
GI 99_0.4 sun	0.630	1.58	64	1.60
GI 99_0.2 sun	0.609	0.78	64	1.52

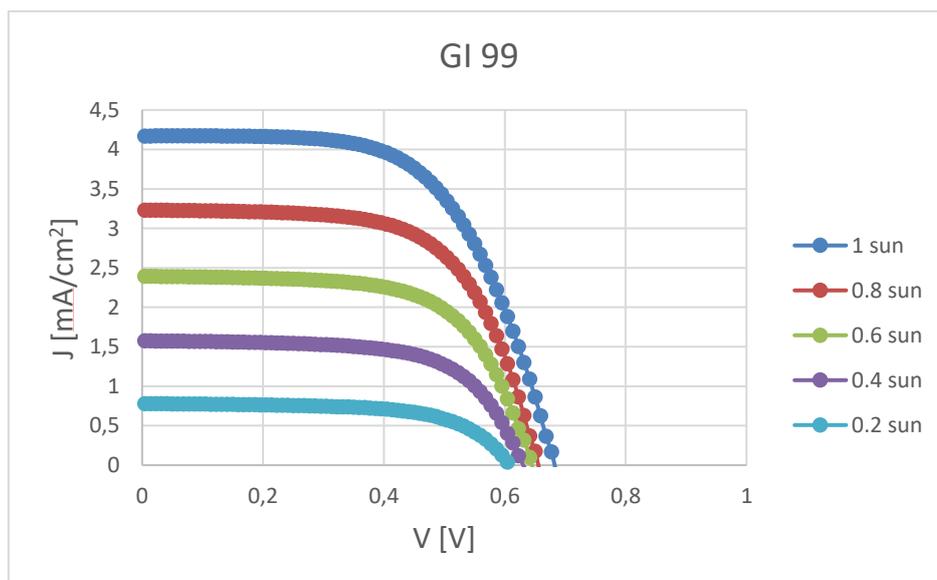


Figura 5. 11 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Si può notare che il valore della corrente varia in maniera lineare con l'intensità luminosa che colpisce il campione. Questo garantisce la misura dell'effettivo valore della J_{sc} e non quello della corrente limite. Anche per questi dispositivi si monitora l'invecchiamento, ma le prestazioni delle celle GI 96 e GI 97 crollano già dopo un giorno di funzionamento.

In seguito, sono state chiuse altre tre celle, utilizzando elettrodi ottenuto per *spin coating* della pasta 9, facendo una doppia stesa ed eseguendo i trattamenti termici a 250 °C per 30 min. Si è nuovamente utilizzata una membrana in fibra di vetro imbevuta dell'elettrolita acquoso e come spaziatore del Parafilm non stirato.

Tabella 5. 26 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 9, ottenuti con un'illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 100	0.074	2.62	26	0.05
GI 101	0.678	3.14	63	1.34
GI 102	0.693	3.57	63	1.55

Per le due celle che hanno mostrato parametri fotovoltaici in linea con quelli teorici sono state ripetute le misure facendo variare l'intensità luminosa e si è monitorato l'invecchiamento.

Tabella 5. 27 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 101_1 sun	0.678	3.14	63	1.34
GI 101_0.8 sun	0.660	2.43	65	1.31
GI 101_0.6 sun	0.647	1.80	65	1.26
GI 101_0.4 sun	0.634	1.18	64	1.19
GI 101_0.2 sun	0.598	0.59	60	1.05

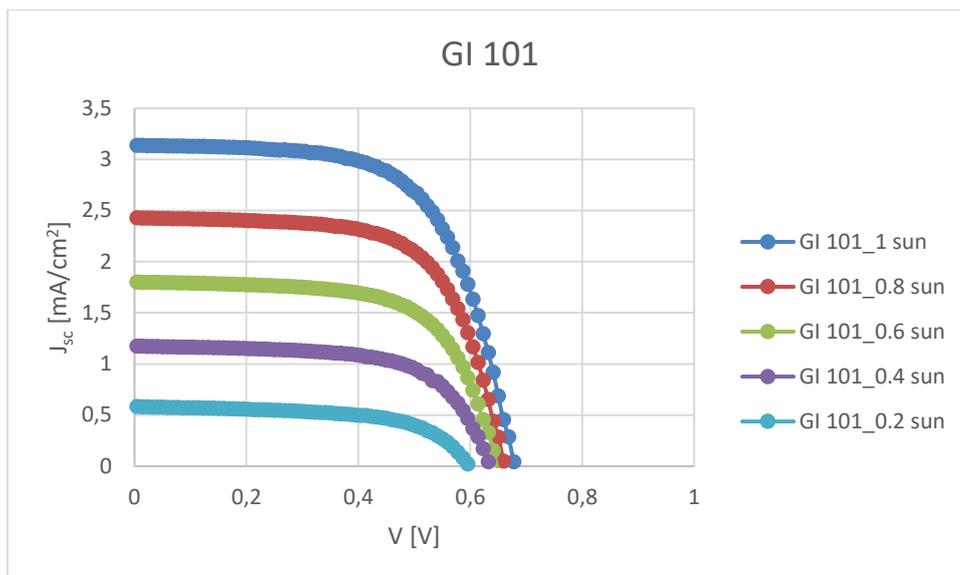


Figura 5. 12 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Tabella 5. 28 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 102_1 sun	0.693	3.57	63	1.55
GI 102_0.8 sun	0.598	2.73	47	0.95
GI 102_0.6 sun	0.517	1.99	38	0.65
GI 102_0.4 sun	0.430	1.33	35	0.50
GI 102_0.2 sun	0.251	0.64	31	0.25

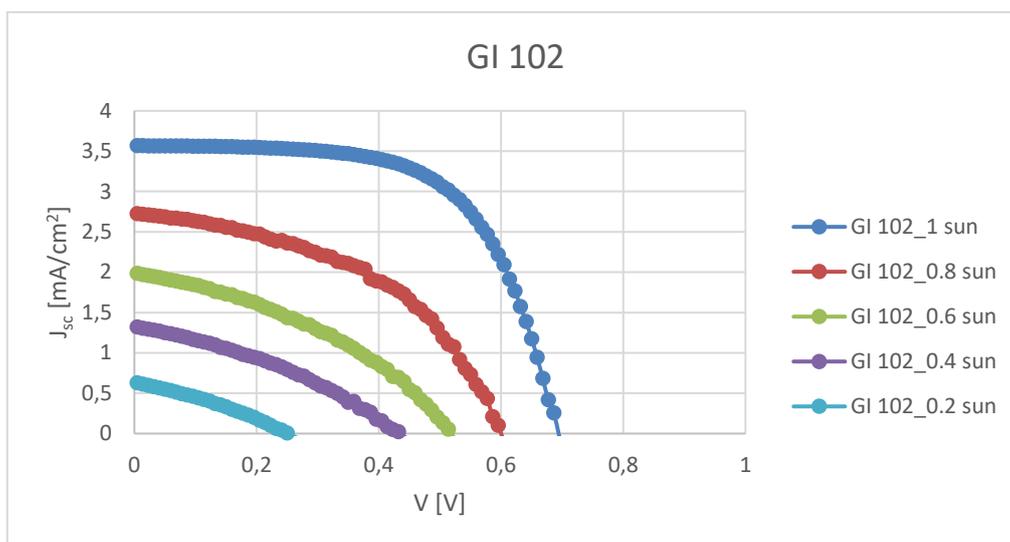


Figura 5. 13 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Dal momento che le prestazioni delle celle GI 101 e GI 102 sono crollate dopo pochi giorni si è deciso di preparare altre sei celle, in modo da poter monitorare l'invecchiamento su un numero statisticamente valido di dispositivi. Le celle sono state assemblate in maniera analoga a quelle precedenti.

Tabella 5. 29 Riepilogo dei parametri fotovoltaici delle celle chiuse utilizzando catodi preparati con la pasta 9, ottenuti con illuminazione di 1 sun.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
GI 103	0.675	2.88	63	1.22
GI 104	0.422	3.20	34	0.46
GI 105	0.064	2.15	25	0.03
GI 106	0.325	2.82	33	0.30
GI 107	0.381	2.95	34	0.38
GI 108	0.646	3.19	63	1.30

Anche per le celle GI 103 e GI 108 sono stati monitorati la variazione dei parametri fotovoltaici al variare dell'intensità luminosa che colpisce il dispositivo e l'invecchiamento.

Tabella 5. 30 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
GI 103_1 sun	0.675	2.88	63	1.22
GI 103_0.8 sun	0.647	2.20	62	1.10
GI 103_0.6 sun	0.629	1.61	58	0.98
GI 103_0.4 sun	0.615	1.08	55	0.91
GI 103_0.2 sun	0.556	0.53	49	0.73

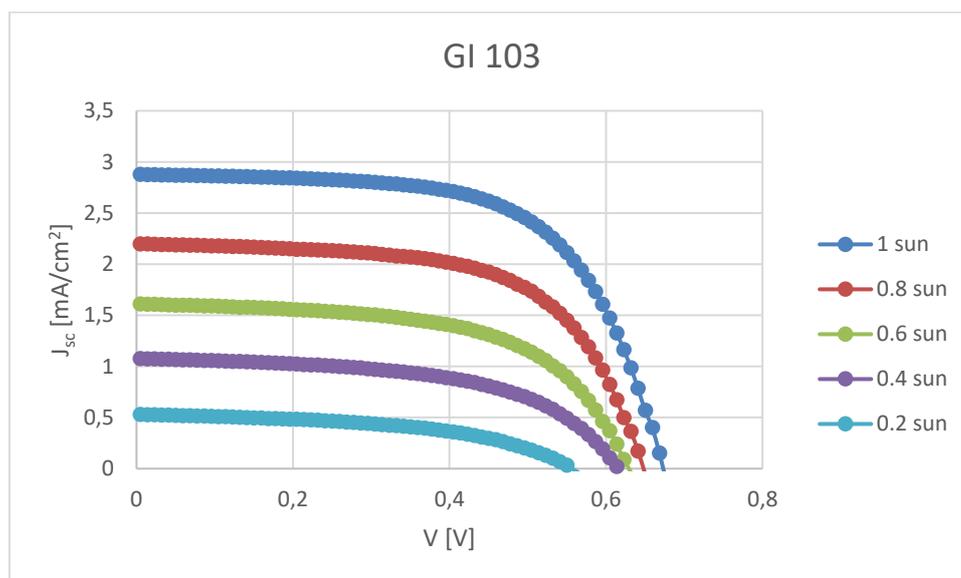


Figura 5. 14 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

Tabella 5. 31 Variazione dei parametri fotovoltaici della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

NOME	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
GI 108_1 sun	0.646	3.19	63	1.30
GI 108_0.8 sun	0.633	2.51	62	1.23
GI 108_0.6 sun	0.590	1.84	54	0.98
GI 108_0.4 sun	0.547	1.19	48	0.78
GI 108_0.2 sun	0.462	0.58	44	0.59

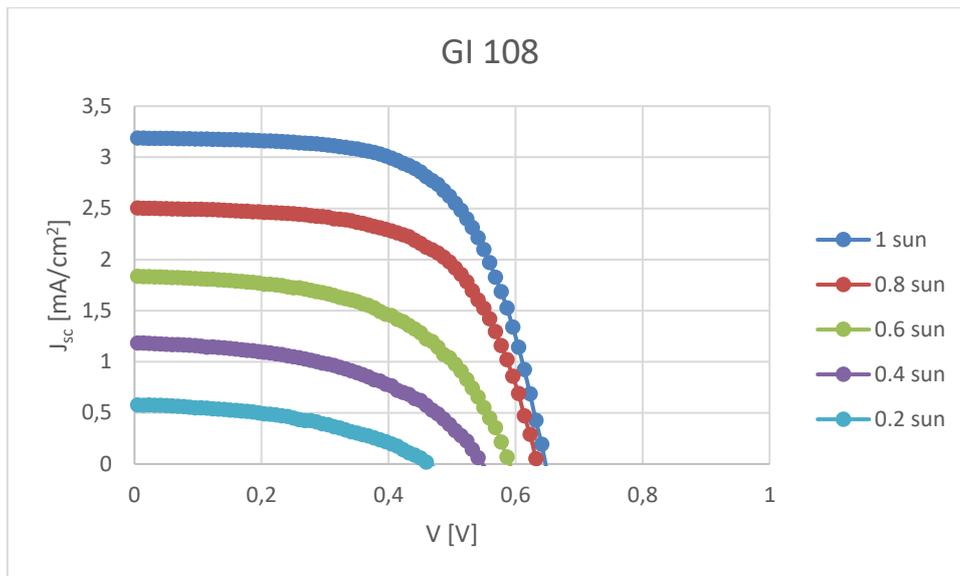


Figura 5. 15 Variazione delle curve J-V della cella ottenuta con la pasta 9 al variare dell'intensità luminosa.

5.2.3 Invecchiamento

Per le celle che hanno mostrato dei parametri fotovoltaici vicini a quelli teorici si è monitorato l'invecchiamento, ovvero si è misurato come tali valori sono cambiati nel corso del tempo. In particolare, le celle che sono state studiate più a lungo sono: GI 82, GI 98, GI 99, GI 103 e GI 108. I dispositivi sono stati conservati al buio in laboratorio a temperatura ambiente.

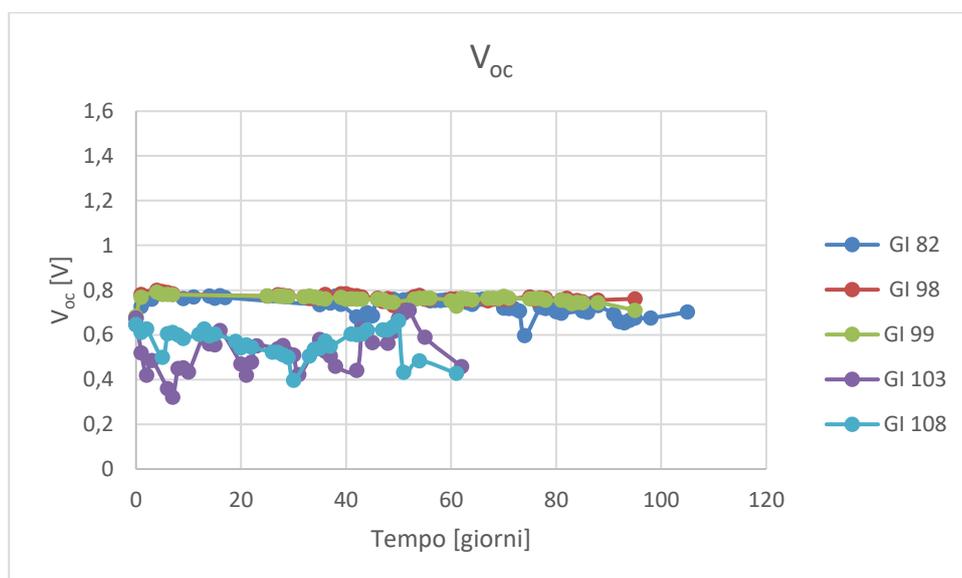


Figura 5. 16 Andamento della V_{oc} nel tempo per le celle GI 82, GI 98, GI 99, GI 103 e GI 108.

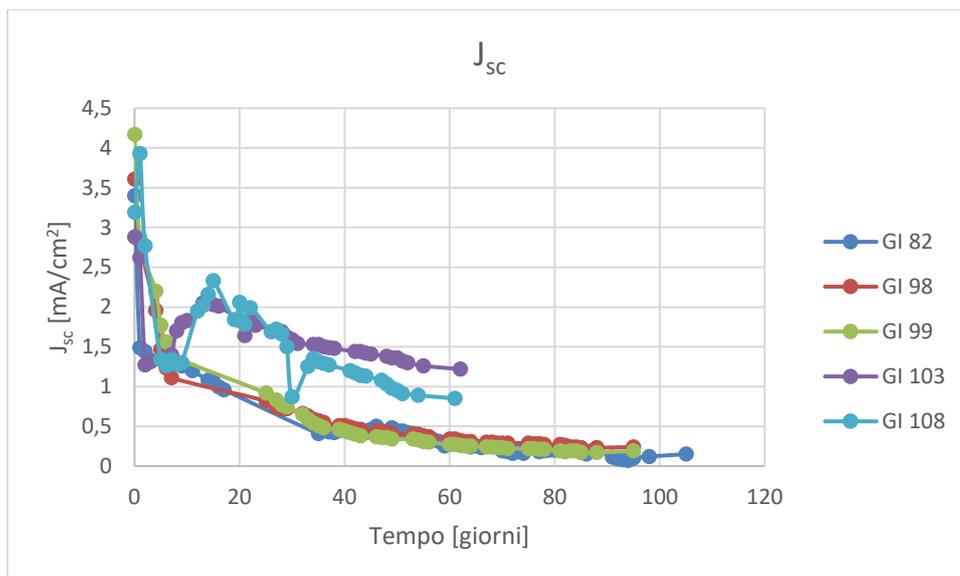


Figura 5. 17 Andamento della J_{sc} nel tempo per le celle GI 82, GI 98, GI 99, GI 103 e GI 108.

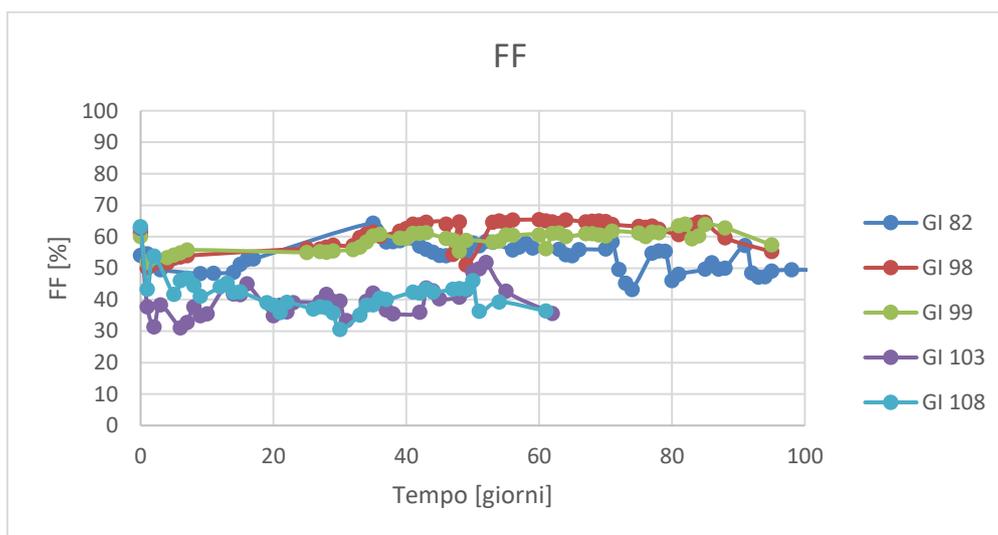


Figura 5. 18 Andamento del FF nel tempo per le celle GI 82, GI 98, GI 99, GI 103 e GI 108.

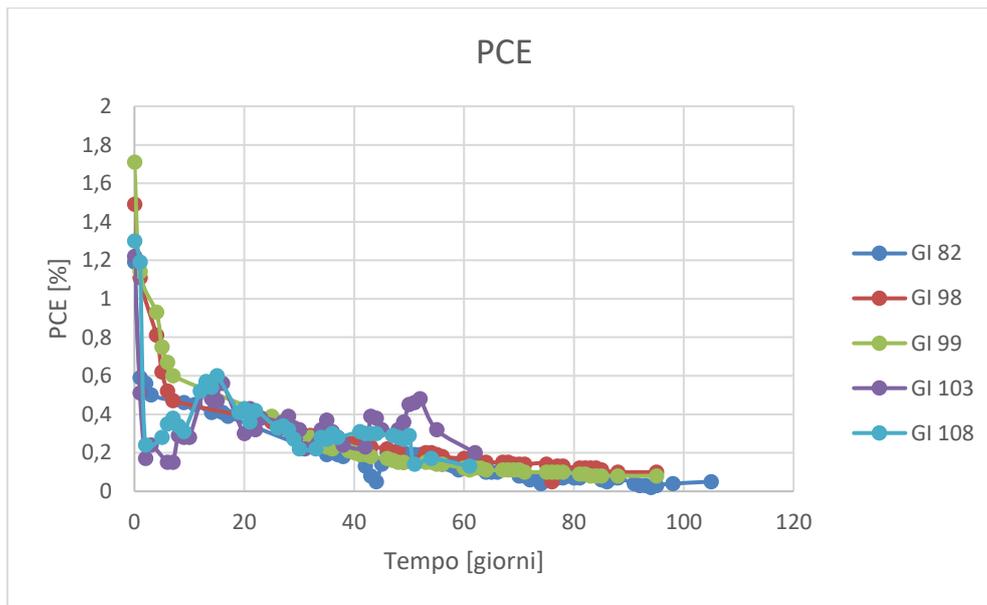


Figura 5. 19 Andamento della PCE nel tempo per le celle GI 82, GI 98, GI 99, GI 103 e GI 108.

Analizzando i grafici si osserva che, nonostante alcune oscillazioni, si può considerare circa costante il valore di V_{oc} e FF, mentre la J_{sc} e la PCE diminuiscono con il passare del tempo. In particolare, il valore di V_{oc} aumenta leggermente dopo le prime misure, per poi assestarsi intorno a valori di 0.7-0.8 V. Questo fenomeno, spesso indicato in letteratura come attivazione progressiva dell'elettrodo ad opera dell'elettrolita, è particolarmente evidente per le celle che utilizzano un elettrolita acquoso. Ciò è dovuto al fatto che l'acqua impiega più tempo a bagnare completamente la superficie dell'elettrodo. La J_{sc} e la PCE subiscono un evidente calo dopo pochi giorni di funzionamento, ma successivamente le prestazioni diminuiscono più lentamente. Questo è sicuramente ascrivibile al fatto che queste celle non sono sigillate, ma gli elettrodi sono semplicemente tenuti in contatto per azione di una molletta.

5.2.4 *Analisi al microscopio*

Per cercare di capire in maniera più approfondita i fenomeni che avvengono all'interno delle DDSC, è stato analizzato l'angolo di contatto (CA).

L'analisi del CA è stata effettuata su elettrodi ottenuti facendo una doppia stesa per *spin coating* della pasta 9 e trattando successivamente i catodi ottenuti a 250 °C per 30 min. Come liquido si è impiegato dell'acqua deionizzata. Lo strumento utilizzato è costituito da un piano d'appoggio, sul quale viene posizionato l'elettrodo, da una lampada, che serve ad illuminare il campione, e da un ago controllato in remoto utilizzando un *software*, che permette di depositare il liquido sul controelettrodo. Dopo aver posizionato il campione sul piano d'appoggio e aver acceso la lampada, si abbassa l'ago e si deposita un volume preimpostato di liquido (5 μ l), formando una goccia sulla superficie del catodo. Infine si alza l'ago, si utilizza il *software* per congelare l'immagine visualizzata sullo schermo e si effettua la misura. Il programma è in grado di riconoscere la superficie dell'elettrodo e il profilo della goccia depositata, e restituisce il valore del CA.



Figura 5. 20 Gocce d'acqua depositate sulla superficie dell'elettrodo.

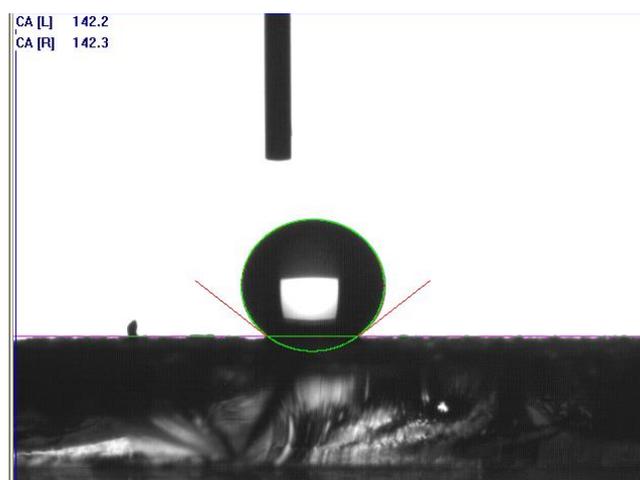


Figura 5. 21 Immagine dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua depositata sulla superficie dell'elettrodo.

Sono state effettuate diverse misurazioni per poter valutare un andamento statistico. Vengono riportati i valori dell'angolo di contatto sinistro (CA[L]) e destro (CA[R]).

Tabella 5. 32 Riepilogo valori del CA. Come solvente si è utilizzato acqua deionizzata.

PROVA	CA [L]	CA [R]
1	142.2	142.3
2	141.3	141.3
3	144.2	144.3
4	142.7	142.9
5	141.3	141.4
6	145.1	145.0
7	142.1	141.9
8	146.7	146.6
9	140.7	140.7
10	141.9	142.0
11	140.6	140.6
MEDIA	142.6	142.6

L'elevato valore del CA indica una scarsa bagnabilità del supporto ad opera del liquido, in questo caso acqua, ma più in generale dell'elettrolita acquoso utilizzato. Questa può essere una causa delle prestazioni non ottimali delle celle realizzate. Al fine di migliorare la bagnabilità si potrebbe studiare l'utilizzo di un additivo o di un tensioattivo da aggiungere nella preparazione della pasta, oppure modificare la superficie carboniosa in modo da ottimizzare l'interazione di quest'ultima con l'acqua. In ogni caso, si consideri che l'elettrolita usato in questo lavoro contiene il tensioattivo CDCA, pertanto l'angolo di contatto che si otterrebbe usando l'elettrolita acquoso invece di acqua pura sarebbe sicuramente inferiore di quello riportato nella figura precedente.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi ci si è concentrati sul controelettrodo delle DSSC, ed in particolare si è cercato di sostituire il catodo tradizionale, costituito da platino, con uno basato su un materiale carbonioso ottenuto tramite pirolisi di una biomassa. Le celle sono state preparate utilizzando due tipologie di paste, una a base acquosa ed una di tipo organico, e sono state impiegate due tecniche differenti per la preparazione degli elettrodi, *doctor blade* e *spin coating*. Inoltre, sono stati modificati sia la tipologia di elettrolita utilizzato, sia la procedura di chiusura delle celle.

Si è notato che, utilizzando la tecnica del *doctor blade*, si depositava uno strato troppo spesso di matrice carboniosa sul substrato conduttivo, impedendo quindi una corretta chiusura mediante la pressa a caldo. Infatti, molte celle tendevano a riaprirsi nel momento in cui veniva applicata una modesta forza. Per ovviare a tale problema, si è deciso di cambiare sia la tecnica di deposizione che la procedura di chiusura. Gli elettrodi sono stati preparati per *spin coating*, utilizzando una velocità di rotazione pari a 25 rps. In questo modo, è stato possibile depositare uno strato più sottile ed uniforme della pasta carboniosa. Al posto della pressa a caldo, per la chiusura sono state impiegate delle semplici pinze. Tuttavia, nonostante questi accorgimenti, la maggior parte delle celle presentava problemi di funzionamento, mostrando valori dei parametri fotovoltaici di molto inferiori rispetto a quelli teorici attesi. Inoltre, si è osservato un parziale distacco della matrice carboniosa dal supporto di FTO. Solo dopo aver raddoppiato il contenuto di *binder*, aver effettuato una doppia stesa della pasta e aver sostituito l'elettrolita gel con una membrana di fibra vetro imbevuta nel corrispettivo elettrolita liquido si sono visti dei miglioramenti delle prestazioni. Tuttavia, le migliori performance sono state raggiunte solo dopo aver trattato termicamente gli elettrodi a 250 °C anziché a 125 °C. Preparando le celle in questo modo è stato possibile ottenere un discreto numero di dispositivi funzionanti, e di alcuni di questi si è monitorato l'invecchiamento. Complessivamente si può affermare che, a parità di tecniche utilizzate e di condizioni operative, le celle

preparate con la pasta a matrice organica hanno sempre mostrato delle prestazioni superiori rispetto alle celle preparate impiegando la pasta acquosa. La tecnica dello *spin coating* si è rivelata essere più efficiente rispetto a quella del *doctor blade*, permettendo anche di preparare DSSC impiegando materiali diversi dalla biomassa oggetto di studio, ad esempio nanotubi di carbonio.

Le prestazioni non ottimali dei dispositivi studiati possono essere ricondotte principalmente a due fattori: la scarsa bagnabilità del catodo ad opera dell'elettrolita e la chiusura non ermetica delle celle. Infatti, dalle misure di angolo di contatto si è osservato una scarsa interazione tra elettrolita e controelettrodo. Al fine di migliorarla si può lavorare all'utilizzo di un tensioattivo o un additivo nella preparazione della pasta carboniosa, in modo da migliorarne la bagnabilità. Invece, la chiusura tramite pinze consente di superare il problema legato allo spessore del *layer* di carbonio, ma allo stesso tempo non garantisce un isolamento dall'ambiente esterno, permettendo quindi una parziale perdita dell'elettrolita per evaporazione.

In ultima analisi, si può affermare che è possibile sostituire il catodo tradizionale a base platino con uno di natura carboniosa, ottenendo celle funzionanti e abbracciando uno spirito di economia circolare. L'utilizzo di biomasse di scarto come materiale di partenza consente inoltre di prospettare la riduzione dei costi legati alla produzione dei dispositivi, e potrebbe permettere la loro diffusione su larga scala. Tuttavia, le efficienze raggiunte rimangono, in questo studio, inferiori a quelle ottenibili dalle celle a base platino.

Bibliografia

- [1] K. G. Reddy, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, S. Thomas, S. Vadukumpully, K. R. Subramanian, S. Nair e A. Nair, On global energy scenario, dye sensitized solar cells and the promise of nanotechnology. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 6838-6858.
- [2] V. Balzani, N. Armaroli, The future of energy supply: challenges and opportunities. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 52-66.
- [3] M. Bohm, I. Holmér, H. Nilsson, O. Norén, Thermal effect of glazing in driver's cabs, Institutet för jordbruks – och miljöteknik, 2002, 1-83.
- [4] <http://www.energoclub.org>, ultimo accesso Novembre 2019.
- [5] <http://www.lmt-terni.it>, ultimo accesso Novembre 2019.
- [6] B. O'Regan e M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo e H. Petterson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6596-6663.
- [8] A. Luque e S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, second edition 2011 Wiley.
- [9] R. Katoh e A. Furube, Electron injection efficiency in dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2014, **115** (5), 2136-2173.
- [10] Nagata M., Sakamoto H., Yasunaka K., 2014, Dye-sensitized Solar Cells Sealant, *Technical News*, 2014, **65**.
- [11] A. Sacco, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 814-829.
- [12] X. Guo, G. Lu e J. Chen, Graphene-Based Materials for Photoanodes in Dye-Sensitized Solar cells, *Front. Energy Res.*, 2015.
- [13] N. Godbert, T. F. Mastropietro, T. Poerio, Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, 2018.
- [14] O. Chin, L. Yong, A. W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanism and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **81**, 536-551.
- [15] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 6382
- [16] L. Kavan, B. O'Regan e M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.* 1993, **346**, 291.
- [17] G. M. Hasselmann e G. J. Meyer, *Phys. Chem.*, 1999, **103**, 7671.
- [18] S. Ferrere e B. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 843.
- [19] A. Kay e M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1996, **44**, 99.

- [20] L. Bay, K. West, B. Winther-Jensen e T. Jacobsen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**, 341.
- [21] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel e C. Barolo, Photoanode/Electrolyte Interface Stability in Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Technology*, 2017, **5**, 300-311.
- [22] F. Bella, S. Galliano, M. Falco, G. Viscardi, C. Barolo, M. Grätzel e C. Gerbaldi, Approaching truly sustainable solar cells by the use of water and cellulose derivatives. *Green Chemistry*, 2017, **19**, 1043-1051.
- [23] F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo e M. Grätzel, Aqueous dye-sensitized solar cells. *Royal Society of Chemistry*, 2015, **44**, 3431-3473.
- [24] <http://pubs.sciepub.com/jpbpc/2/3/2/figure/1>, Ultimo accesso Novembre 2019.
- [25] M. Yarestani, A. Khalaji, A. Rohani, D. Das, Hydrothermal synthesis of cobalt oxide nanoparticles: its optical and magnetic properties, *Journal of Sciences*, 2014, 339-343.
- [26] <https://en.wikipedia.org/wiki/PEDOT:PSS>, Ultimo accesso Novembre 2019.
- [27] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos e M. Grätzel, Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, CN-, and SCN-) on nano-crystalline TiO₂ electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382-6390.
- [28] Y. Liu, A. Hagfeldt, X. R. Xiao e S. E. Lindquist, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, **55**, 267-281.
- [29] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel e A. J. Frank, Charge recombination in dye-sensitized nano-crystalline TiO₂ solar cells, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2576-2582.
- [30] C. H. Law, S. C. Pathirana, X. A. Anderson, P. Barnes, A. Listorti, T. Ghaddar e B. O'Regan, Water-based electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4505-4509.
- [31] W. Xiang, D. Chen, R. Caruso, Y. Cheng, U. Bach e L. Spiccia, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3704-3711.
- [32] H. Lu, Y. Lee, S. Huang, C. Su e T. Yang, Influences of water in bis-benzimidazole-derivative electrolyte additives to the degradation of the dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **95**, 158-162.

- [33] Y. Jung, B. Yoo, M. Lim, S. Lee e K. Kim, effect of the Triton X-100 in water-added electrolytes on the performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6286-6291.
- [34] H. Zhang, L. Qiu, D. Xu, W. Zhang e F. Yan, Performance enhancement for water based dye-sensitized solar cells via addition of ionic surfactants, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 2221-2226.
- [35] W. Lai, L. Su, L. Teoh e M. Hon, Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cells loaded with gold nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2008, **195**, 307-313.
- [36] E. McFarland e J. Tang, A photovoltaic device structure based on internal electron emission, *Nature*, 2003, **421**, 616-618.
- [37] T. Murakami, H. Saito, S. Uegusa, N. Kawashima e T. Miyasaka, Water-based dye-sensitized solar cells: interfacial activation of TiO₂ mesopores in contact with aqueous electrolyte for efficiency development, *Chem. Lett.*, 2003, 1154-1155.
- [38] Y. Su, W. Lai, L. Teoh, M. Hon e J. Huang, Layer-by-layer Au nanoparticles as a Schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 2007, **88**, 173-178.
- [39] C. Law, O. Moudam, S. Villaroya-Lindon e B. O'regan, Managing wetting behavior and collection efficiency in photoelectrochemical devices based on water electrolytes; improvement in efficiency of water/iodide dye sensitised cells to 4%, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 23387-23394.
- [40] S. Zakeeruddin, M. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pechy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, e M. Grätzel, Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films, *Langmuir*, 2002, **18**, 952-954.
- [41] H. Saito, S. Uegusa, T. Murakami, N. Kawashima e T. Miyasaka, Fabrication and efficiency enhancement of water-based dye-sensitized solar cells by interfacial activation of TiO₂ mesopores, *Electrochemistry*, 2004, **72**, 310-316.
- [42] H. Choi, B. Jeong, K. Do, M. Ju, K. Song e J. Ko, Aqueous electrolyte based dye-sensitized solar cells using organic sensitizers, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 329-336.
- [43] C. Koenigsmann, T. Ripolles, B. Brennan, C. Negre, M. Koepf, A. Durell, R. Milot, J. Torre, R. Crabtree, V. Batista, G. Brudvig, J. Bisquert e C. Schmittenmaer, Substitution of a

hydroxamic acid anchor into the MK-2 dye for enhanced photovoltaic performance and water stability in a DSSC, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 16629-16641.

- [44] V. Leandri, H. Ellis, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo e A. Hagfeldt, Organic hydrophilic dye for water-based dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19964-19971, DOI:10.1039/C4CP02774D.
- [45] Q. Dai e J. Rabani, Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by pomegranate pigments with usually high efficiency in aqueous medium, *Chem. Commun*, 2001, 2142-2143.
- [46] W. Xiang, F. Huang, Y. Cheng, U. Bach e L. Spiccia, Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the cobalt (II)/(III) tris(bipyridine) redox couple, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 121-127.
- [47] H. Tian, E. Gabrielsson, P. Lohse, N. Vlachopoulos, L. Kloo, A. Hagfeldt e L. Sun, Development of an organic redox couple and organic dyes for aqueous dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9752-9755.
- [48] K. Jensen, M. Rahman, W. Veurman, H. Brandt, C. Im, J. Wilde, A. Hinsch e J. Lee, Glass frit dissolution influenced by material composition and the water content in iodide/triiodide electrolyte of dye-sensitized solar cells, *Int. J. Photoenergy*, 2013, **2013**, 696052.
- [49] A. R. Yusoff, P. Gao e M. K. Nazeeruddin, Recent progress in organohalide lead perovskite for photovoltaic and optoelectronic applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, **373**, 258-294.
- [50] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Amiyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050-6051.
- [51] National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov>, ultimo accesso luglio 2019.
- [52] Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen e Q. Meng, Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**, 596-598.
- [53] R. Kumar, S. Nemala, S. Mallick, P. Bhargava, Synthesis and characterization of carbon based counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs) using sugar free as carbon material, *Solar Energy*, 2017, **144**, 215-220.
- [54] <https://it.wikipedia.org/wiki/Aspartame>, Ultimo accesso Novembre 2019.
- [55] S. Xu, C. Liu e J. Wiezorek, 20 renewable biowastes derived carbon materials as electrodes for dye-sensitized solar cells, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, **204**, 294-304.

[56] Z. Wang, S. Yun, X. Wang, C. Wang, Y. Si. Y. Zhang e H. Xu, Aloe peel-derived honeycom-like bio-based carbon with controllable morphology and its superior electrochemical properties for new energy devices, *Ceramics International*, 2019, **45**, 4298-4281.

[57] T. Setiawan, W. Subekti, S. Nur'Adya, K. Ilmiah e S. Ulfa, Performance of natural dye and counter electrode from robusta coffee beans peel waste for fabrication of dye-sensitized solar cells (DSSC), *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, **299**.

[58] <https://www.laserfocusworld.com/lasers-sources/article/16566681/photovoltaics-measuring-the-sun>, Ultimo accesso Novembre 2019.

[59] F. Sciaraffia, Materiali carboniosi da riconversione termica di scarti dell'industria agroalimentare come elettrodi per accumulatori elettrochimici a ioni litio e sodio, Tesi di laurea.

