

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Additivi benzimidazolici per elettroliti acquosi in  
celle solari sensibilizzate con coloranti



**Relatore**

Dr. Federico Bella

**Co-relatori**

Prof. Claudio Gerbaldi

Prof. Claudia Barolo

**Candidata**

Petica Ana

Novembre 2018



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>1. Energia</b> .....	3
1.1 Attuale scenario .....	3
1.2 Solare termico e fotovoltaico .....	3
<b>2. Dye-sensitized solar cells</b> .....	7
2.1 Principi di funzionamento delle DSSCs.....	9
2.2 Componenti.....	11
2.2.1 Fotoanodo .....	11
2.2.2 Coloranti.....	11
2.2.3 Elettrolita.....	13
2.2.4 Controelettrodo .....	14
2.3 Caratterizzazioni fotovoltaiche .....	15
<b>3. DSSC acquose</b> .....	17
3.1 Effetto dell'acqua sui parametri fotovoltaici .....	17
3.2 Componenti di una DSSC acquosa .....	20
3.2.1 Elettrolita.....	20
3.2.2 Coppia redox .....	24
3.2.3 Coloranti.....	26
3.2.4 Fotoanodo .....	29
3.2.5 Catodo .....	30
3.3 Elettroliti gel e additivi degli elettroliti gel.....	31
3.4 Obiettivi del lavoro di tesi .....	33
<b>4. Apparato sperimentale e tecniche di caratterizzazione</b> .....	35
4.1 Preparazione celle.....	35
4.1.1 Fotoanodo .....	35
4.1.2 Catodo .....	39
4.1.3 Colorante.....	40
4.1.4 Elettrolita.....	41
4.1.5 Sensitizzazione .....	41
4.2 Chiusura delle celle .....	42
4.3 Preparazione degli elettroliti gel additivati.....	43
4.4 Caratterizzazione delle celle.....	43

4.4.1 Misure fotovoltaiche .....	43
4.4.2 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	44
4.4.3 Misure di voltammetria ciclica e curve di Tafel.....	48
<b>5. Sistema Iodio – risultati sperimentali .....</b>	<b>51</b>
5.1 Misure EIS.....	51
5.2 CV e curve di Tafel .....	54
5.3 Misure I-V e parametri fotovoltaici.....	58
5.3.1 Additivo NMBl .....	58
5.3.2 Additivo EGBl.....	61
5.3.3 Additivo GluBl.....	68
5.3.4 Additivo PegBl .....	74
<b>6. Sistema Cobalto – risultati sperimentali.....</b>	<b>77</b>
6.1 Misure EIS.....	77
6.2 CV e curve di Tafel .....	79
6.3 Misure I-V e parametri fotovoltaici.....	84
6.3.1 Additivo NMBl .....	84
6.3.2 Additivo EGBl.....	90
6.3.3 Additivo GluBl.....	97
6.3.4 Additivo PegBl .....	104
<b>7. Conclusioni.....</b>	<b>111</b>
7.1 Additivo NMBl .....	111
7.2 Additivo EGBl.....	111
7.3 Additivo GluBl.....	112
7.4 Additivo PegBl .....	112
7.5 Confronto .....	113
<b>8. Bibliografia.....</b>	<b>115</b>
<b>9. Ringraziamenti .....</b>	<b>119</b>



# Introduzione

La richiesta energetica negli ultimi anni è aumentata proporzionalmente all'aumento della popolazione mondiale e attualmente rappresenta uno dei maggiori problemi del XXI secolo. Gran parte dell'energia utilizzata globalmente, inoltre, viene prodotta facendo uso di combustibili fossili in via di esaurimento con conseguente aumento delle emissioni di pericolosi gas serra e del riscaldamento globale. In questo scenario la comunità scientifica sta maggiormente rivolgendo le proprie attenzioni allo sviluppo di tecnologie per lo sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili. Fra le più indagate fonti rinnovabili vi è il fotovoltaico (PV) in quanto abbondante, sempre disponibile e molto promettente dal punto di vista energetico; di questo aspetto si discute principalmente nel capitolo 1. Il panorama fotovoltaico è attualmente suddiviso in tre generazioni:

- PV di prima generazione: dispositivi a base Si mono/policristallino;
- PV di seconda generazione: dispositivi a base di film sottili di materiali amorfi (CdTe, GaAs, etc.);
- PV di terza generazione: dispositivi a base di semiconduttori nanostrutturati (nel caso delle dye-sensitized solar cells) o di polimeri (nel caso delle celle organiche).

Il seguente lavoro di tesi riguarda lo studio di alcune particolari celle appartenente al PV di terza generazione: le Dye-sensitized solar cells, o DSSC. Si tratta di dispositivi fotoelettrochimici composti da tre principali componenti: un fotoanodo, un mezzo in grado di condurre ioni e un controlettrodo (catodo) descritti nel dettaglio nel capitolo 2. In particolare, verranno approfonditi i principi di funzionamento delle DSSC a base acquosa all'interno del capitolo 3, con particolare attenzione al mezzo in grado di condurre ioni che in questo caso è rappresentato da un elettrolita liquido gelificato mediante un biopolimero di origine naturale, lo xantano. Il capitolo 4 è interamente dedicato alla descrizione della parte sperimentale del presente lavoro di tesi. Lo studio viene condotto su due diversi sistemi che variano principalmente in base al mediatore redox utilizzato. In questo lavoro vengono studiati i sistemi facenti uso di coppia redox iodio/ioduro ( $I^-/I_3^-$ ) e sistemi a base di complessi di cobalto  $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$ . All'elettrolita gel vengono aggiunti quattro diversi tipi di additivi, derivati del benzimidazolo (BI), il cui effetto sulle performance finali delle celle viene studiato attraverso diverse tecniche di analisi (misure di spettroscopia a impedenza fotoelettrochimica, potenziodinamiche e fotovoltaiche). Sulle stesse celle vengono anche effettuate delle misure di aging al fine di determinare la stabilità dei sistemi additivati nel tempo. I risultati sperimentali vengono raccolti nei capitoli 5 e 6. Infine, il capitolo 7 è dedicato alle conclusioni e ad un paragone fra i due sistemi analizzati.

La parte sperimentale di assemblaggio dei dispositivi di questo lavoro di tesi è stata condotta principalmente presso il laboratorio del gruppo Materiali Organici funzionali (MOF) dell'Università degli Studi di Torino (Prof. Claudia Barolo, Dott. Simone Galliano). Le principali misure sono invece state condotte presso i laboratori del Gruppo di Materiali Applicati ed Elettrochimica (GAME Lab) presso il Politecnico di Torino.

# 1. Energia

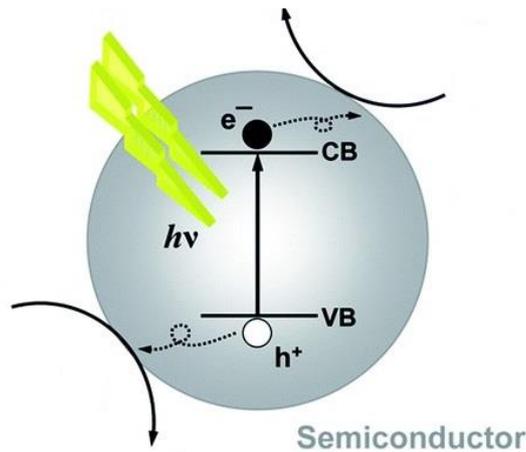
## 1.1 Attuale scenario

La disponibilità energetica è il fattore più importante per lo sviluppo e la prosperità di qualsiasi paese. La richiesta energetica negli ultimi anni è aumentata proporzionalmente all'aumento della popolazione mondiale e attualmente rappresenta uno dei maggiori problemi del XXI secolo. Secondo una previsione del dell'US Department of Energy il consumo energetico mondiale è destinato ad aumentare del 44% nel periodo 2006-2030. Gran parte dell'energia utilizzata globalmente, inoltre, viene prodotta facendo uso di combustibili fossili in via di esaurimento con conseguente aumento delle emissioni di pericolosi gas serra e del riscaldamento globale. In questo scenario la comunità scientifica sta maggiormente rivolgendo le proprie attenzioni allo sviluppo di tecnologie per lo sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili grazie alle quali, secondo l'International Energy Agency, l'uso dei combustibili fossili potrebbe diminuire del 75% entro il 2035 [1].

## 1.2 Solare termico e fotovoltaico

Il solare è una fra le fonti rinnovabili più promettenti in quanto abbondante e sempre disponibile. Il Sole infatti illumina il nostro pianeta ogni giorno, fornendo complessivamente un'energia pulita pari a  $3 \times 10^{24}$  J ogni anno; se fossimo in grado di catturare interamente l'energia fornita dal Sole in un singolo giorno potremmo soddisfare il fabbisogno energetico mondiale per 20 anni [1,2].

È possibile impiegare l'energia solare per la produzione di calore o per la produzione di energia elettrica. Le tecnologie per la produzione di calore dall'irraggiamento solare fanno uso di concentratori di raggi solari e di fluidi tecnologici in grado di trattenere il calore; i più usati sono acqua, sali fusi e altri fluidi organici. La conversione diretta dell'energia solare in energia elettrica è invece realizzata attraverso dispositivi allo stato solido (celle fotovoltaiche) che utilizzano il fenomeno fisico dell'interazione della radiazione luminosa con gli elettroni di valenza nei materiali semiconduttori, noto come effetto fotovoltaico [3]. I materiali semiconduttori, secondo la teoria delle bande, sono infatti dotati di una banda di conduzione e di una banda di valenza e la differenza energetica fra il livello energetico a più bassa energia della banda di conduzione ( $E_c$ ) e il livello energetico a più alta energia della banda di valenza ( $E_v$ ) è detto band gap ( $E_g$ ). I fotoni incidenti che hanno energia maggiore di questo band gap sono in grado di eccitare gli elettroni della banda di valenza e promuoverli nella banda di conduzione.

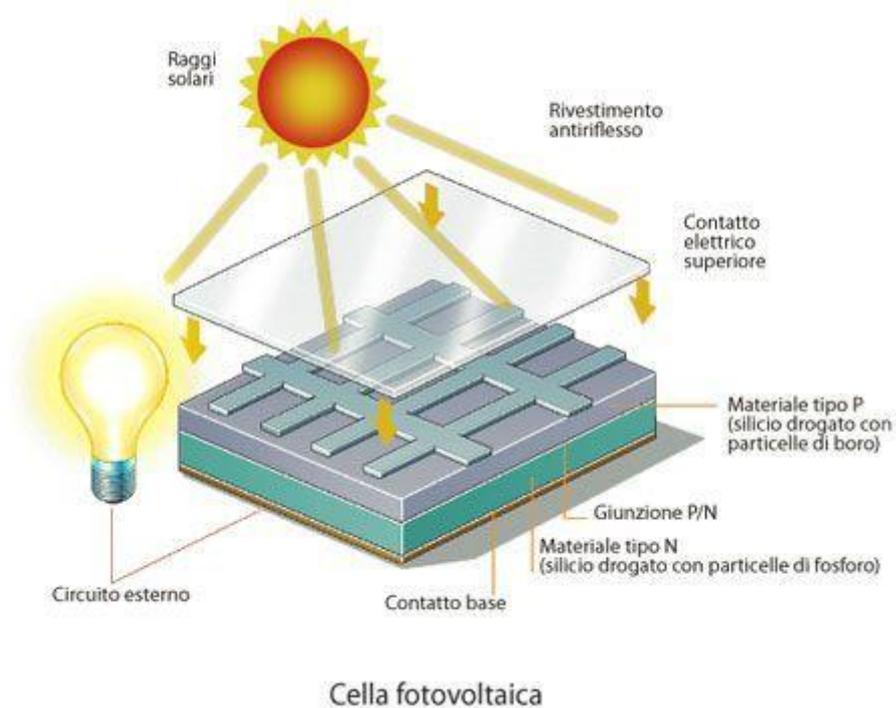


**Figura 1.1** Assorbimento di fotoni e creazione dell'eccitone.

Nella Figura 1.1 si vede come il processo di assorbimento di fotoni generi all'interno del semiconduttore una *electron-hole pair*, ovvero una coppia composta dall'elettrone eccitato ( $e^-$ ), che dalla banda di valenza passa a quella di conduzione, e dalla buca ( $h^+$ ), che rimane all'interno della banda di valenza. Elettrone e buca vengono successivamente raccolti in un circuito esterno al fine di generare corrente e differenza di potenziale. In assenza di luce gli elettroni si trovano allo stato energetico minore, ovvero riempiono la banda di valenza mentre la banda di conduzione resta vuota.

Sulla base della scelta del materiale fotoassorbente le celle vengono classificate in: inorganiche, organiche e fotoelettrochimiche.

Per quanto concerne le celle inorganiche, i semiconduttori più usati sono il silicio (Si), il tellururo di cadmio (CdTe) e l'arseniuro di gallio (GaAs). Il funzionamento di questa tipologia di celle si basa sull'accoppiamento di due strati di semiconduttore ognuno dei quali ha subito un trattamento di dopaggio diverso. Nel caso di una cella al silicio classica si ha infatti uno strato dopato con boro, detto strato di tipo p (positivo, in quanto presenta un eccesso di lacune  $h^+$  dovuto al dopaggio) e uno strato dopato con fosforo, detto strato tipo n (negativo, in quanto presenta un eccesso di  $e^-$  dovuto al dopaggio). L'accoppiamento o *giunzione p-n* dei due strati comporta l'istaurarsi di una differenza di potenziale all'interfaccia fra i due, condizione fondamentale per la generazione di corrente elettrica. Queste celle vengono definite celle solari inorganiche in quanto l'assorbitore di luce in questo caso è un materiale di natura inorganica.



**Figura 1.2** Esempio schematico di cella fotovoltaica inorganica [4].

Quando in sostituzione ai semiconduttori inorganici troviamo dei composti organici, le celle prendono il nome di celle organiche o ibride. Esse funzionano sempre tramite meccanismo simile a quello delle giunzioni p-n, anche se vi sono delle differenze nel processo di formazione della carica e successiva separazione. Si ha infatti che buca ed elettrone non vengono separati subito ma rimangono insieme dando origine ad un complesso il cui nome è *eccitone* che viene separato successivamente in corrispondenza della giunzione p-n. La varietà di materiali a disposizione per la formazione di queste celle (polimeri, molecole organiche e inorganiche, *quantum dots*, etc.) rendono queste celle interessanti dal punto di vista dello sviluppo e della ricerca nell'ottica di raggiungere performance sempre migliori.

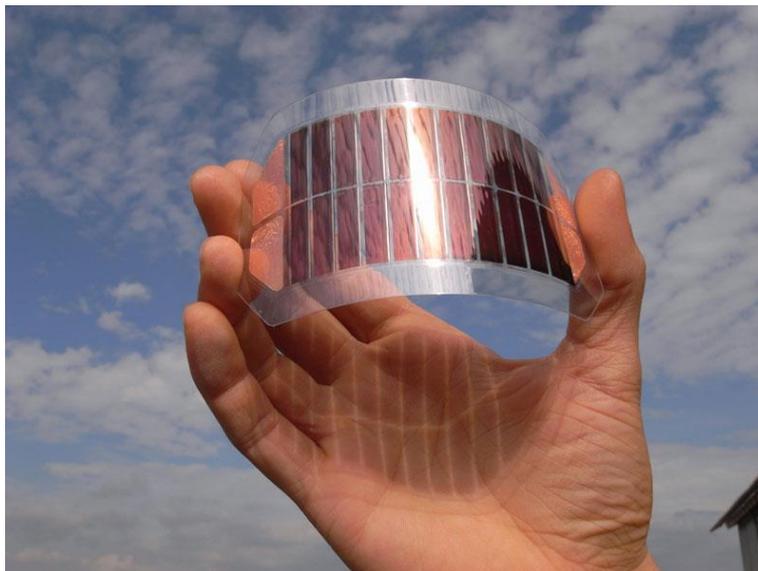
Infine, troviamo le celle fotoelettrochimiche (PEC), il cui funzionamento differisce di molto da quello di qualunque altro tipo di cella solare a giunzione p-n. In queste particolari celle, infatti, vi è un semiconduttore che può essere di tipo p o n in contatto con un liquido conduttivo (elettrolita) al cui interno è presente una coppia redox in grado di trasferire elettroni da o ad un elettrodo. Il semiconduttore crea una giunzione con l'elettrolita in cui è immerso e sulla sua superficie si forma un campo elettrico. Questo campo elettrico superficiale è responsabile della separazione di carica buca-elettrone con meccanismi diversi a seconda che il semiconduttore sia tipo p o n [5].



## 2. Dye-sensitized solar cells

Un tipo particolare di celle fotoelettrochimiche è rappresentato dalle *dye-sensitized solar cells*, o DSSCs. Esse furono introdotte nel 1991 dal prof. Michael Grätzel e dal suo team di collaboratori, motivo per cui vengono anche chiamate celle di Grätzel.

Le *dye-sensitized solar cells* rappresentano una alternativa interessante alle celle fotovoltaiche classiche in quanto più economiche ed ecosostenibili. Possono inoltre essere prodotte sotto forma di strutture flessibili, trasparenti e leggere, il che ne amplia i campi di applicabilità.

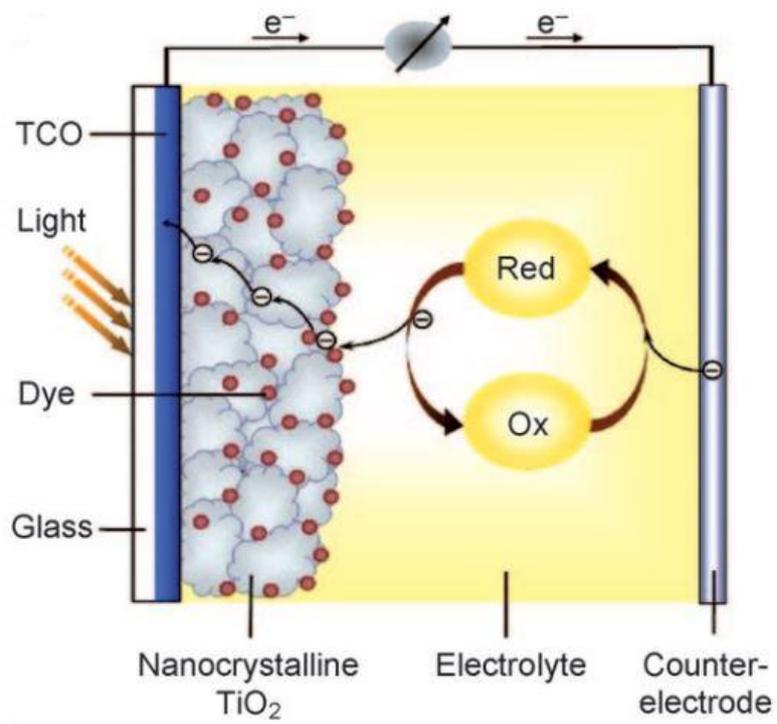


**Figura 1.3** Esempio di DSSC flessibile [9].

Attualmente le efficienze raggiunte sono comunque inferiori alle celle PV inorganiche a base Si; tuttavia è possibile migliorarne le performance introducendo materiali funzionali e nanotecnologie nel loro processo produttivo [6].

Facendo parte della categoria di celle fotoelettrochimiche, il loro funzionamento è molto diverso da quello delle celle organiche e inorganiche a giunzione, e i principali componenti di queste celle sono, nell'ordine:

1. Fotoanodo: composto da un substrato conduttivo (TCO – *transparent conductive oxide*) + semiconduttore (solitamente tipo n);
2. Colorante: adsorbito sulla superficie del semiconduttore;
3. Elettrolita: contenente la coppia redox, detto anche *hole-transporting material* (HTM);
4. Controelettrodo: composto da un substrato conduttivo ricoperto da un catalizzatore.

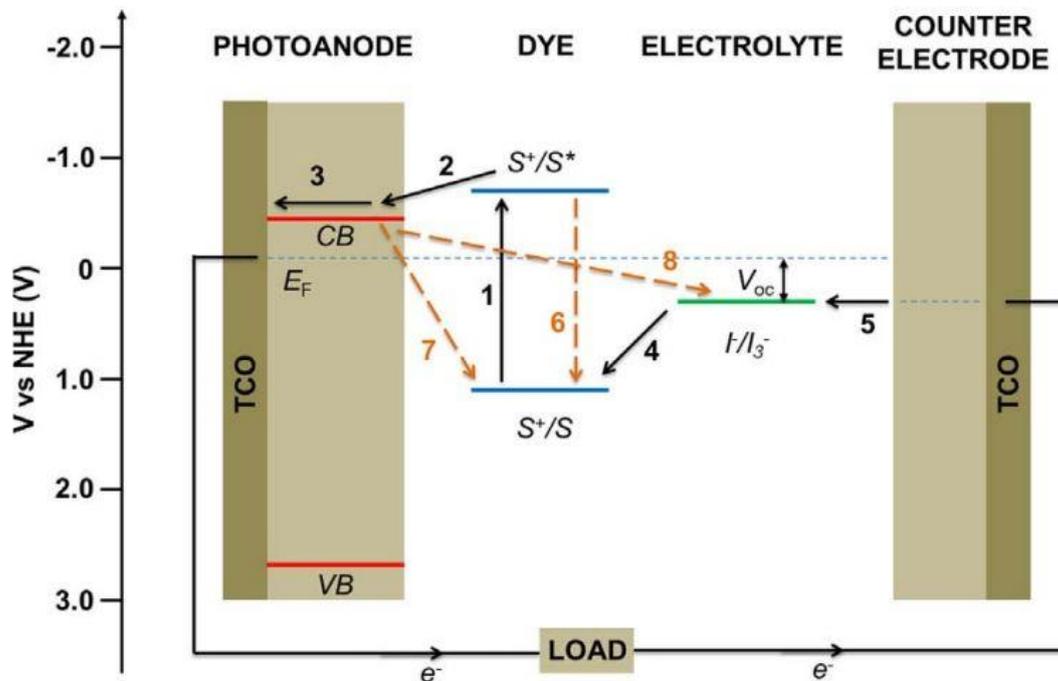


**Figura 1.4** Principali componenti di una DSSC schematizzati [10].

Nei paragrafi successivi verranno meglio descritte le caratteristiche e il funzionamento di questi componenti.

## 2.1 Principi di funzionamento delle DSSCs

In una DSSC avviene un processo fotoelettrochimico che coinvolge i vari componenti sopra citati.



**Figura 1.5** Schema delle reazioni principali aventi luogo in una DSSC ideale [33].

Quando la cella è esposta alla luce solare si ha l'eccitazione (step 1) del colorante adsorbito sul semiconduttore, con successiva iniezione (step 2) di un elettrone all'interno della banda di conduzione (CB) del semiconduttore, lasciando così il colorante allo stato ossidato. Gli elettroni prodotti dalla reazione fotoelettrochimica viaggiano attraverso il semiconduttore raggiungendo lo strato di FTO conduttivo per poi passare attraverso un circuito esterno, alimentare un dispositivo, e raggiungere il controlettrodo (step 3). Il colorante viene successivamente rigenerato (step 4) da un elettrone donato dalla coppia redox presente all'interno dell'elettrolita, che a sua volta viene ripristinata al suo stato iniziale al controlettrodo (step 5).

Ognuno di questi step è descrivibile attraverso delle equazioni intermedie:

- $S + h\nu \rightarrow S^*$  (step 1)
- $S^* \rightarrow S^+ + e^-_{(TiO_2)}$  (step 2)
- $2S^+ + 3 I^- \rightarrow 2S + I_3^-$  (step 4)
- $I_3^- + 2e^-_{(catodo)} \rightarrow 3 I^-_{(catodo)}$  (step 5)

Vi sono delle considerazioni da fare a proposito della durata dei vari fenomeni: il processo di iniezione degli elettroni nella banda di conduzione della titania ha ad esempio una durata dell'ordine dei femtosecondi e perché il funzionamento della DSSC sia considerato efficace questo intervallo di tempo deve essere paragonabile al tempo di decadimento dello stato eccitato delle molecole di colorante (step 6). Considerando che lo stato eccitato di una molecola di colorante a base rutenio ha mediamente un tempo di decadimento dell'ordine dei 20-60 ns, si può assumere che il processo di iniezione per questo sistema sia piuttosto veloce. Il trasporto di elettroni all'interno della struttura mesoporosa della titania (step 3) è un processo piuttosto efficace, dell'ordine dei millisecondi. La struttura dell'ossido può essere vista come un insieme di particelle distinte prive di carica, che vengono attraversate dagli elettroni tramite *hopping*. Essendo le particelle dell'ossido neutre e circondate dagli ioni dell'elettrolita si può assumere che il trasporto degli elettroni all'interno della titania sia di tipo diffusivo. Il coefficiente di diffusione è tuttavia leggermente modificato in base a osservazioni sperimentali per cui il fenomeno di trasporto degli elettroni è risultato dipendente dalla intensità della luce incidente (diventa più veloce all'aumentare dell'intensità della luce incidente), più precisamente dalla concentrazione di elettroni e dal livello di Fermi della  $\text{TiO}_2$ . Il fenomeno di rigenerazione degli ioni della coppia redox (step 5) avviene nell'ordine dei millisecondi grazie anche ottime performance catalitiche del Pt presente al controlettrodo.

I processi appena descritti fanno riferimento all'ideale funzionamento di una DSSC, nel caso reale esistono una serie di reazioni indesiderate che fanno diminuire le prestazioni della cella. Questi sono presenti in quanto durante l'intero processo di trasporto degli elettroni all'interno della titania essi si trovano comunque ad una distanza di pochi nm dall'interfaccia elettrodo/elettrolita. Il fenomeno di ricombinazione degli elettroni con gli ioni accettori  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  presenti nell'elettrolita (step 8) avviene in un intervallo di tempo, denominato di vita degli elettroni  $\tau_e$ , dell'ordine dei millisecondi, tipicamente 1-20 ns a 1 sun, motivo per cui questa coppia redox è una delle più utilizzate. Un altro fenomeno indesiderato avviene a causa dell'interazione fra gli elettroni e le molecole di colorante (step 7) e questo compete con la rigenerazione delle molecole ossidate in quanto avvengono in intervalli di tempo paragonabili.

Complessivamente è possibile osservare come gli elettroni passino dallo stato eccitato, appena emesso dal colorante al *ground state* al controlettrodo, subito dopo aver ceduto l'energia in eccesso al mediatore redox; questo fa sì che il sistema venga definito chiuso o autorigenerativo.

La massima tensione sviluppabile in questo tipo di celle, ovvero la tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), corrisponde alla differenza fra il livello di Fermi del semiconduttore e il potenziale redox della coppia redox, come è possibile vedere anche dalla figura 1.4 [33].

## 2.2 Componenti

### 2.2.1 Fotoanodo

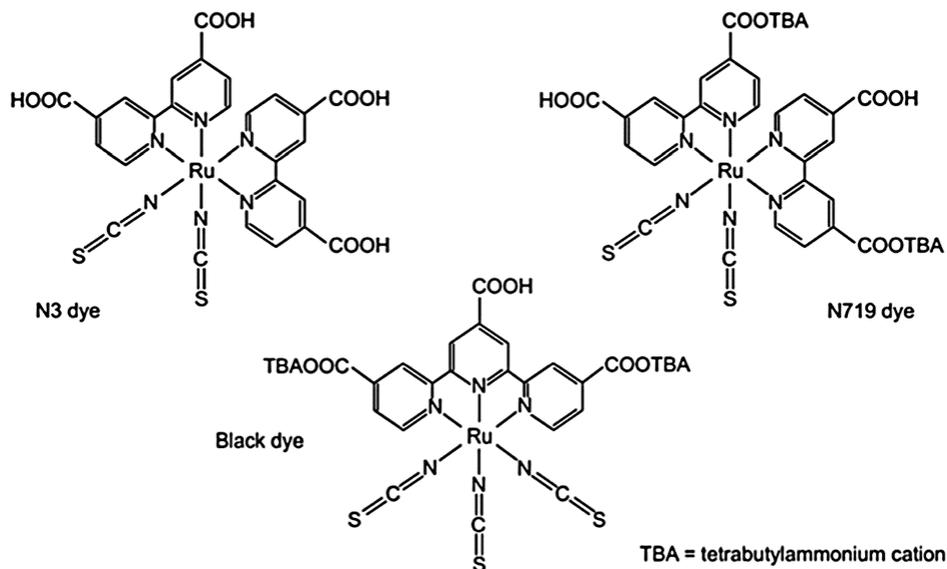
Il fotoanodo è tipicamente composto da un vetro trasparente trattato su un lato con ossido di stagno dopato con fluoro (*fluorine-doped tin oxide* o *FTO*), sul quale viene depositato un semiconduttore mesoporoso ad ampio *band gap*. Il *layer* conduttivo è fondamentale per il trasporto degli elettroni prodotti verso il circuito esterno. Substrati conduttivi a base polimerica sono studiati per la produzione di DSSC flessibili per applicazioni nel campo dell'edilizia e dell'informatica. Lo svantaggio di questi ultimi è la scarsa resistenza alle alte temperature a cui è sottoposto il substrato in fase di sinterizzazione del semiconduttore. Per ovviare al problema sono state studiate tecniche di deposizione per compressione [6]. I semiconduttori più utilizzati sono gli ossidi: di zinco, titanio, stagno; i più diffusi sono i sistemi a base di ossido di zinco (ZnO) e di titanio (TiO<sub>2</sub>, nella forma di anatasio per via del suo più ampio *band gap* e della sua più alta  $E_c$ ), particolarmente interessanti anche per la loro capacità di essere nanostrutturati in diverse forme quali tubi, aste, sfoglie [11]. Essendo questi materiali ad ampio *band gap* (circa 3.0 eV) assorbono solo una piccola parte dello spettro solare a disposizione, il 5% circa, motivo per cui è necessario sensitizzare facendo uso di specifici coloranti in modo da poter accedere anche allo spettro visibile ed infrarosso della luce [6]. Per diminuire invece i fenomeni di ricombinazione, che avvengono principalmente in prossimità del vetro conduttivo (e non uniformemente lungo tutto lo strato di ossido come uno potrebbe immaginare) si possono effettuare sui fotoanodi dei trattamenti superficiali particolari quali la formazione di uno strato compatto nanocristallino di titania sulla superficie del TCO chiamato *blocking layer* [37].

### 2.2.2 Coloranti

Come abbiamo appena visto i coloranti sono fondamentali per allargare lo spettro di assorbimento solare da parte del semiconduttore; in particolare si richiede che essi siano in grado di assorbire luce nel range che va dal visibile al quasi infrarosso, fino ad una lunghezza d'onda di 920 nm [8]. Quel che accade all'interno delle DSSC è che i fotoni vengono catturati e assorbiti dal colorante che si ossida cedendo elettroni. Quest'ultimo passa dall'HOMO (*highest occupied molecular orbital*) al LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) del colorante per poi arrivare alla CB del semiconduttore. Per questo motivo dunque HOMO e LUMO del colorante devono avere una buona corrispondenza con la banda di valenza e la banda di conduzione del semiconduttore, in particolare: il LUMO deve essere ad un livello energetico sufficientemente alto da permettere un'efficace iniezione dell'elettrone all'interno del semiconduttore, mentre il HOMO deve essere ad un livello energetico piuttosto basso così da permettere al colorante di

essere rigenerato dalla coppia redox, o più in generale dal HTM. In aggiunta a ciò il colorante inoltre deve sviluppare con il semiconduttore sul quale è adsorbito un legame sufficientemente forte e quindi essere dotato di specifici gruppi superficiali (carbossilici, sulfonici o fosfonici) [10]. Infine, deve presentare una notevole stabilità dal punto di vista termico e chimico ed essere preferibilmente anche atossico [6].

I primi coloranti impiegati da Grätzel e collaboratori erano del tipo inorganico, a base rutenio. Si trattava principalmente di complessi metallici con un buon assorbimento nel visibile e una notevole capacità di trasferimento di carica.

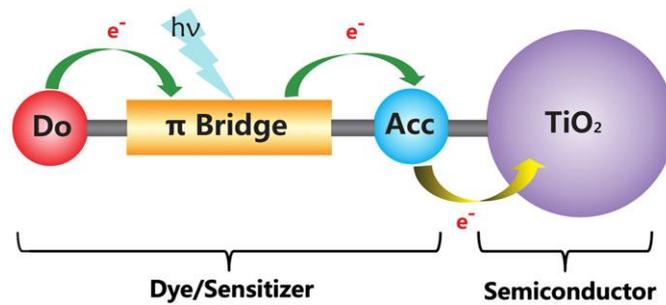


**Figura 1.6** Strutture dei principali complessi a base Ru [10].

Tuttavia, la scarsa disponibilità e la tossicità del Ru assieme agli alti costi di sintesi e successiva purificazione di questi coloranti ha fatto sì che l'attenzione dei ricercatori venisse indirizzata verso coloranti organici privi di metalli che risultano essere sia più economici e di facile sintesi, che dotati di una buona capacità foto-assorbente [10].

I primi coloranti organici ad essere più studiati appartengono a due diverse classi: le porfirine e le ftalocianine. I sensitizzanti porfirinici sono interessanti per via del loro funzionamento simile a quello del naturale processo di fotosintesi clorofilliana e di HOMO e LUMO energeticamente favorevoli, mentre le ftalocianine, nonostante presentino intensi picchi di assorbimento, danno spesso problemi di aggregazione oltre ad avere posizioni di HOMO e LUMO energeticamente sfavorevoli [11,38].

I coloranti organici, che possono essere pigmenti naturali derivanti da piante o di sintesi, hanno invece una struttura del tipo donatore-accettore con un ponte  $\pi$  fra loro (D- $\pi$ -A). Vengono chiamati anche ad architettura *push-pull* e questa loro configurazione ha la caratteristica di permettere una efficace conversione dell'energia solare in energia elettrica.



**Figura 1.7** Modello accettore-donatore dei coloranti organici [10].

Il funzionamento dei coloranti aventi questa struttura è il seguente: in seguito all'assorbimento di fotoni il colorante entra in uno stato di eccitazione e dall'unità più ricca di elettroni (D) essi vengono trasferiti attraverso il ponte piroglico all'unità più povera (A), che li inietta successivamente all'interno della struttura mesoporosa della titania.

Sono stati studiati anche sistemi facente uso di più coloranti (porfirine e ftalocianine) nell'ottica di ampliare lo spettro di assorbimento della cella finale ottenendo risultati promettenti, aprendo così un ampio panorama di possibilità per quanto riguarda la combinazione di diversi sensitizzanti [38]. Spesso ai coloranti vengono aggiunti degli additivi per evitare l'aggregazione di più particelle di colorante sulla superficie della  $\text{TiO}_2$  e quindi una conseguente diminuzione della capacità del colorante di cedere elettroni. Uno degli additivi più usati a questo scopo è l'acido chenodeossicolico (CDCA) [10].

### 2.2.3 Elettrolita

L'elettrolita è il componente della DSSC che contiene la coppia redox, il cui compito è anche quello di rigenerare il colorante. Esso può essere generalmente:

- Liquido
- Quasi-solido
- Solido

Per quanto riguarda la coppia redox, la più nota è la coppia  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , ma sono oggetto di studio anche coppie redox a base di complessi del Co, Cu e a base ferrocene [7].

Gli elettroliti liquidi possono essere a base di solventi organici volatili o a base acqua. I solventi organici più noti sono acetonitrile (ACN), propionitrile (PN), metossiacetonitrile (MAN) e metossipropionitrile (MPN) e sono caratterizzati da una buona conducibilità ionica e buona solubilità da parte della coppia redox. L'alta volatilità di questi composti, tuttavia, porta la cella ad una vita molto breve a causa di problemi di fuga di elettrolita e dissoluzione del colorante. Molti dei solventi organici volatili inoltre risultano essere

anche molto tossici. È possibile far uso anche di solventi non volatili con risultati migliori dal punto di vista della vita della cella che risulta incrementata, tuttavia questi essendo più viscosi presentano una conducibilità ionica inferiore ai solventi organici volatili [10].

Gli elettroliti solidi e quasi-solidi sono tipicamente dei materiali con proprietà conduttive simili a quelle dei liquidi ionici e possono risolvere molti dei problemi legati alla volatilità dei solventi organici tuttavia presentano per loro natura una efficienza peggiore da attribuirsi alla loro inferiore conducibilità ionica e inferiore capacità di trasferimento di elettroni tra le molecole di colorante e l'elettrolita stesso. La scarsa penetrazione delle molecole di elettrolita all'interno della struttura mesoporosa del semiconduttore porta inoltre ad un notevole aumento dei fenomeni di ricombinazione tra gli elettroni derivanti dal semiconduttore e l'elettrolita stesso. Tra gli elettroliti solidi sono noti SiC e GaN ma anche diversi polimeri aventi proprietà conduttive quali PEO, PAN, PMM, etc., già indagati in altri ambiti quali quello delle batterie di nuova generazione. Interessanti per questo tipo di applicazione, in quanto coniugano le proprietà degli elettroliti liquidi e dei solidi, sono gli elettroliti gel polimerici o quasi-solidi. I più noti agenti plasticizzanti sono i carbonati (EC, PC, DMC, etc.), ma sono indagati sempre più spesso gelificanti di origine naturale ed ecosostenibili in grado di gelificare anche elettroliti a base acquosa [6,30].

#### 2.2.4 Controelettrodo

Il contro elettrodo, analogamente a quanto già visto per il fotoanodo, è realizzato a partire da un vetro TCO, sul quale viene successivamente applicato uno strato di catalizzatore. Il compito del contro elettrodo è quello di ridurre l' $I_3^-$  e la presenza del catalizzatore serve a favorire la cinetica della reazione riducendo la resistenza al trasferimento di cariche del solo vetro conduttivo. I metodi con cui il Pt può essere depositato sono molteplici e vanno dall'elettrodeposizione alla spray pirolisi. Nonostante la sua efficacia, il Pt risulta essere piuttosto costoso il che rappresenta un limite per lo sviluppo su più ampia scala delle DSSC. Per ovviare a questo problema sono stati indagati negli anni diversi altri materiali, quali CoS e PEDOT [11].

## 2.3 Caratterizzazioni fotovoltaiche

Al fine di valutare le performance di una DSSC vengono raccolti e analizzati diversi parametri attraverso misure fotovoltaiche, i principali sono:

1.  $V_{OC}$ : tensione misurata a circuito aperto, ovvero quando non fluisce nessuna corrente;
2.  $J_{SC}$ : densità di corrente in condizioni di corto circuito, ovvero quando la tensione  $V = 0$ ;
3.  $P_{MAX}$ : potenza massima sviluppata nel sistema;
4.  $J_{MAX}$ : densità di corrente rilevata in condizioni di potenza massima;
5.  $V_{MAX}$ : tensione rilevata in condizioni di potenza massima.

La curva sperimentale che ne deriva è una curva corrente-voltaggio (I-V) e il risultato di questo tipo di misura è una stima di quella che è l'efficienza di conversione della cella,  $\eta$  (nota anche come PCE o *power conversion efficiency*). Si ha infatti che:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

dove  $P_{in}$  è la potenza incidente, imposta dallo strumento di misura pari a  $1000 \text{ W/m}^2$ , e *fill factor* o FF è dato dalla seguente formula:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

Per una corretta valutazione di questi parametri in condizioni il più possibile simile a quelle reali serve fare delle considerazioni per quanto riguarda l'irradianza totale che dipende sia dalla posizione del Sole che di quella della Terra, oltre che delle condizioni del cielo. Per questo motivo vengono definite delle condizioni di illuminazione standard per le misure delle DSSC corrispondenti al caso in cui i raggi solari devono compiere il minor cammino attraverso l'atmosfera prima di giungere sulla superficie terrestre.

Il cammino dei raggi solari viene chiamato anche *air mass* (AM) e corrisponde a:

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

dove  $\varphi$  è l'angolo di elevazione del Sole.

Lo spettro solare standard usato per le misure dell'efficienza di conversione  $\eta$  è pari ad AM 1.5 G (globale) a cui corrisponde una  $\varphi = 42^\circ$ . Questo spettro è normalizzato così che l'irradianza (ovvero la quantità di energia radiante fornita dal Sole per unità di tempo e per unità di area) venga pari a  $1000 \text{ W/m}^2$  [11].



### 3. DSSC acquose

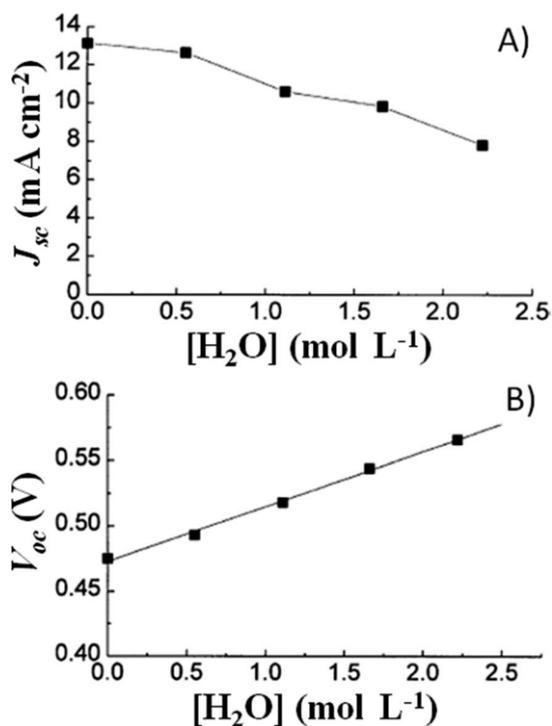
Come è stato possibile osservare nel capitolo precedente, i principali elettroliti utilizzati per la produzione di DSSC sono a base di solventi organici volatili, i quali permettono di ottenere degli ottimi rendimenti; tuttavia, essi presentano anche una serie di problematiche serie che si scontra con quella che è essere la logica ecosostenibile delle celle di Grätzel. I solventi organici, infatti, presentano spesso un'elevata volatilità, tossicità e infiammabilità che ne impediscono l'applicabilità per la produzione in larga scala delle DSSC per evidenti motivi di sicurezza. Nell'ottica di trovare un'alternativa a questi, la comunità scientifica ha rivolto sempre più la propria attenzione allo sviluppo di elettroliti interamente a base acquosa, superando così molte delle problematiche che invece si presentavano coi precedenti elettroliti e riportando anche il vantaggio di una maggiore solubilità da parte di alcuni mediatori redox. Per molto tempo l'acqua all'interno delle celle è stata considerata un problema in quanto diminuiva le performance complessive, da considerarsi dunque alla stregua di un qualsiasi agente avvelenante. Tuttavia, è stato possibile dimostrare che con adeguate accortezze e modificazioni strutturali delle componenti principali delle celle di Grätzel si possono ottenere delle celle interamente a base acqua, performanti e soprattutto green.

#### 3.1 Effetto dell'acqua sui parametri fotovoltaici

I primissimi lavori di ricerca sugli effetti della contaminazione da acqua furono svolti dal team di Grätzel, che propose uno studio sulla stabilità di una classe di coloranti. Dal loro lavoro fu possibile osservare una decrescita nel tempo del 20-30% del valore della  $J_{sc}$ , fenomeno legato anche alla presenza di molecole d'acqua all'interno della cella. Questa decrescita fu attribuita in particolar modo alla presenza di acqua all'interno dei pori della titania il cui effetto è quello di abbassare l'efficienza di iniezione di elettroni da parte del colorante all'interno della struttura mesoporosa del fotoanodo. Il fenomeno di decrescita della densità di corrente svanì quando la cella fu rimontata facendo uso di un sigillante impermeabile [39].

Un successivo studio fu condotto nel 1998 da Lindquist e collaboratori, che osservarono come la  $J_{sc}$  diminuisse e la  $V_{oc}$  aumentasse quando la concentrazione di acqua nell'elettrolita a base iodio in esame ( $\text{LiI}$  0.10 M e  $\text{I}_2$  10 mM in metossiacetonitrile (MAN)) passasse da 0 M a 2.2 M. Per spiegare questo fenomeno fu ipotizzato che le molecole d'acqua formassero un forte legame con le particelle di titania e che si coordinassero con gli atomi di Ti in modo da bloccare la reazione indesiderata tra degli elettroni della CB della  $\text{TiO}_2$  con  $\text{I}_3^-$  con un conseguente aumento della  $V_{oc}$  proporzionale al quantitativo di acqua aggiunto. L'aumento del fotovoltaaggio, tuttavia, non apportava significativi aumenti del rendimento della cella stessa dovuto alla contemporanea decrescita di  $J_{sc}$

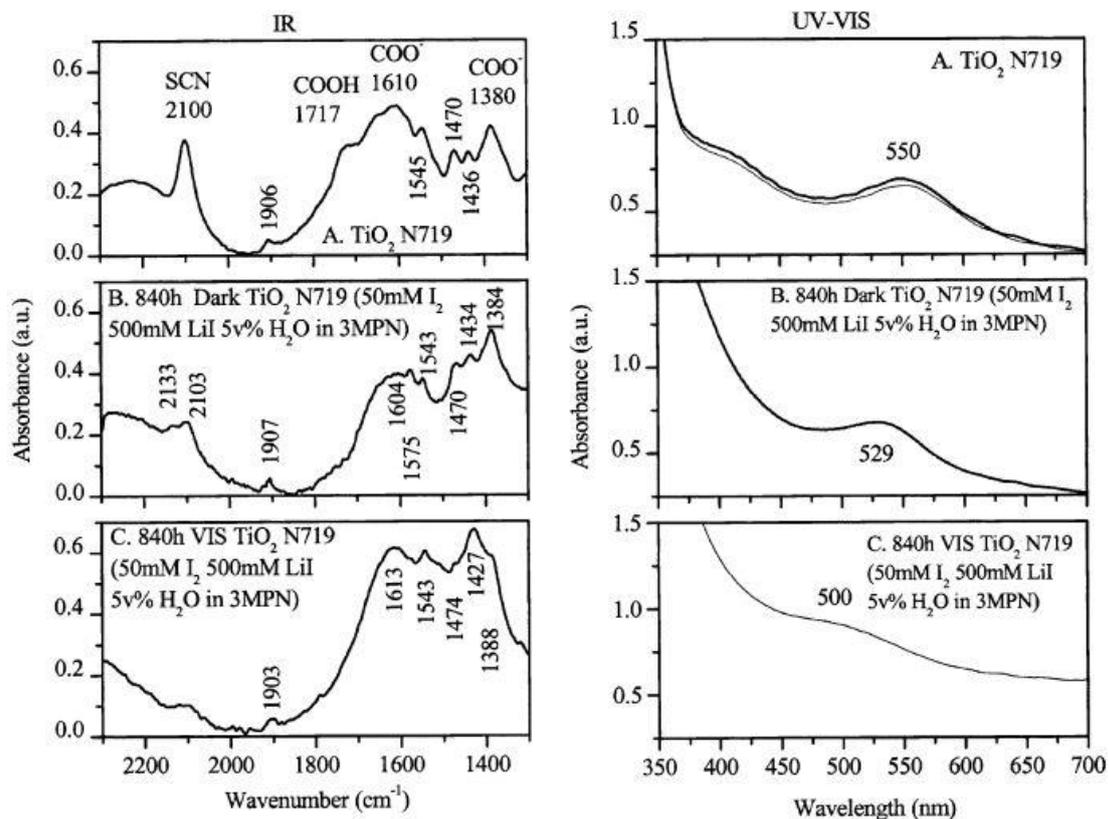
in questo caso attribuita da parte di Lindqvist al desorbimento del colorante N3 o indebolimento del legame del colorante stesso con la titania, dalla possibile sostituzione fotoindotta del ligando del colorante (lo ione tiocianato  $\text{SCN}^-$ ) e a cambiamenti della capacità di assorbimento del colorante dovuto al cambiamento di polarità dell'elettrolita a sua volta causata dalla presenza di acqua. Il vero fenomeno interessante, tuttavia, accadde quando venne ripristinato l'elettrolita originario privo di acqua e si osservò che la  $J_{sc}$  venne ripristinata al suo valore iniziale, mentre la  $V_{oc}$  rimase al nuovo valore più alto, come a indicare che i cambiamenti che la presenza dell'acqua apporta allo strato di titania siano di fatto irreversibili.



**Figura 2.1** Andamento di  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  in seguito all'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  all'elettrolita [2].

Per meglio valutare le interazioni delle molecole d'acqua con il colorante e la superficie della  $\text{TiO}_2$ , invece, sono state svolte anche delle analisi di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) di elettrodi immersi in una soluzione di elettrolita  $\text{LiI}$  0.50 M e  $\text{I}_2$  50 mM in MPN, contenente il 5% in vol di  $\text{H}_2\text{O}$ . Da queste analisi di Hagfeldt e collaboratori nel 2003, è emerso un allargamento ma anche una diminuzione d'intensità (a  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) della banda di assorbimento relativa al ligando, lo ione tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), del colorante N719 preso in esame. Dallo stesso studio è inoltre emersa la presenza di un piccolo picco di assorbimento a  $1575 \text{ cm}^{-1}$  associato alla presenza della molecola d'acqua legata al colorante o alla superficie della titania.

Analisi UV-Vis dello stesso sistema hanno rilevato uno spostamento verso sinistra del picco massimo di assorbimento rispetto al valore di riferimento ( $\lambda_{\max} = 551 \text{ nm}$ ) sia in condizioni di illuminazione ( $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ ) che di buio ( $\lambda_{\max} = 529 \text{ nm}$ ). Questi spostamenti sono stati associati ad un possibile scambio degli ioni isocianato con molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  o ioni  $\text{OH}^-$  presenti nell'elettrolita contaminato [2].



**Figura 2.2** Spettri IR e UV-Vis: confronto fra sistema originale e sistema in presenza di acqua e illuminazione [2].

La presenza di acqua all'interno delle celle provoca infine anche un fenomeno che fa complessivamente peggiorare l'efficienza della cella per via di quello che viene chiamato *bleaching* della DSSC. Il *bleaching*, o "sbiancamento", comporta la perdita di ioni  $\text{I}_3^-$  che diventano  $\text{IO}_3^-$ , e che a sua volta porta ad un aumento della resistenza interna della cella e ad una drastica diminuzione del *fill factor*. Prove sperimentali hanno dimostrato che è un fenomeno termicamente attivato e di conseguenza peggiora all'aumentare della temperatura [13].

## 3.2 Componenti di una DSSC acquosa

### 3.2.1 Elettrolita

Gli elettroliti ricoprono un ruolo di fondamentale importanza nell'ottica della performance di una DSSC, sono infatti responsabili non solo della rigenerazione del colorante, ma anche delle cinetiche di trasferimento di carica all'interno delle celle e dunque dell'efficienza e della stabilità generale della cella stessa. Come già introdotto nel capitolo 1, essi vengono divisi in tre categorie in base al loro stato di aggregazione, possiamo infatti avere elettroliti liquidi, quasi-solidi e solidi.

#### *3.2.1.1 Elettroliti liquidi*

Abbiamo già rimarcato in precedenza l'importanza di superare l'uso di elettroliti a base di solventi organici volatili che comportano seri problemi di sicurezza ed ecocompatibilità nell'ottica della produzione su più ampia scala delle DSSC. In questo contesto, l'uso di elettroliti acquosi rappresenta una vera e propria chiave di svolta e la comunità scientifica ha riposto negli ultimi anni molta attenzione su questo aspetto.

Prima degli anni '90 le primissime celle sperimentali erano tutte a base di elettroliti acquosi e raggiungevano efficienze del 2% a 0.07 sun [18]. Lo stesso team di Grätzel è poi passato a indagare altri solventi fino a raggiungere nel 1991 un'efficienza del 5% con un elettrolita a base di carbonato di etilene/acetone. Negli anni a seguire gli elettroliti a base di solventi organici ebbero la meglio in quanto molto performanti, sono state infatti raggiunte efficienze fino al 13% [12].

Il primo riavvicinamento allo studio degli elettroliti a base acquosa risale al 2010 quando O'Regan e il suo team di collaboratori pubblicarono un articolo di fondamentale importanza in cui studiarono l'effetto dell'acqua su un elettrolita base metossipropionitrile (MPN) [15]. Gli autori prepararono più elettroliti (PMII 2.0 M, I<sub>2</sub> 50 mM, GuSCN 0.10 M and TBP 0.5 M) facendo variare quello che è il quantitativo di acqua (da 0 a 100% in vol di H<sub>2</sub>O). Gli autori fecero uso anche di un colorante idrofobico (TG6), di un tensioattivo necessario a evitare eventuali separazioni di fase nell'elettrolita (1% di Triton X-100) e infine un'alta concentrazione di PMII (1-propil-3-metilimidazolo ioduro) che ha in questo caso una duplice funzione: fornire sufficienti ioni ioduro alla soluzione e fungere da tensioattivo. Parte dei dati vennero riassunti nella tabella sottostante:

**Tabella 2.1** Riassunto dei parametri fotovoltaici al variare della % di H<sub>2</sub>O nell'elettrolita [16].

H <sub>2</sub> O (vol%)	E (V)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
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

Dai dati raccolti è possibile osservare che:

- Essendo lo ione I<sup>-</sup> più solubile in acqua dello ione I<sub>3</sub><sup>-</sup> è possibile osservare uno spostamento verso valori maggiori del potenziale E all'aumentare della concentrazione di H<sub>2</sub>O.
- Nessun effetto negativo dovuto alla presenza dell'acqua viene riscontrato fino ad una concentrazione di quest'ultima del 40% vol, le basilari funzioni della cella quali iniezione di elettroni, rigenerazione del colorante e trasporto di cariche avvengono in maniera ottimale.
- Oltre l'80% vol di H<sub>2</sub>O si ha una diminuzione del 7-8% di J<sub>sc</sub> e V<sub>oc</sub>, rispettivamente.
- Non è stato osservato il fenomeno di desorbimento del colorante idrofobico TG6.

Successivamente al 2010 furono pubblicati altri lavori in cui si appurava il fatto che la presenza di H<sub>2</sub>O nell'elettrolita facesse aumentare l'efficienza di conversione delle DSSC. Uno di questi fu il lavoro svolto da parte del team di Weng, che dimostrò che all'aumentare della presenza di acqua fino a 2.2 M nell'elettrolita standard (LiI 0.50 M e I<sub>2</sub> 50 mM in MPN/H<sub>2</sub>O), V<sub>oc</sub> e FF aumentassero monotonicamente, mentre la J<sub>sc</sub> si abbassasse in maniera continua. L'efficienza raggiunta aumentava da 3.8% a 4.5% in corrispondenza di una concentrazione di acqua pari a 1.7 M.

**Tabella 2.2** Riassunto dei parametri fotovoltaici al variare della % di H<sub>2</sub>O nell'elettrolita [16].

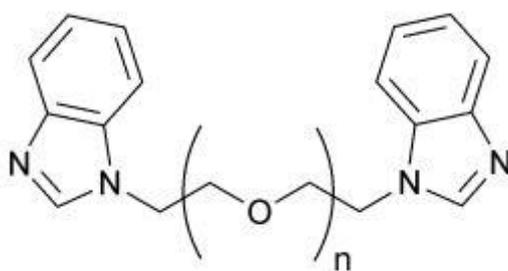
H <sub>2</sub> O (M)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
0	16.5	0.47	0.49	3.8
0.6	15.8	0.49	0.53	4.1
1.2	15.1	0.52	0.55	4.3
1.7	14.1	0.54	0.59	4.5
2.2	12.1	0.55	0.62	4.1

La seguente ipotesi fu introdotta per spiegare l'aumento della V<sub>oc</sub>: la presenza di acqua fa aumentare l'efficienza di iniezione degli elettroni e diminuire della densità di questi ultimi con conseguente diminuzione degli effetti di ricombinazione [17].

### 3.2.1.2 Elettroliti liquidi: additivi

Durante la fase produttiva delle DSSC ricopre un ruolo di fondamentale importanza la presenza di additivi degli elettroliti il cui compito principale è migliorare quelli che sono i parametri fotovoltaici della cella. Uno dei parametri principalmente toccati dalla presenza degli additivi è la  $V_{oc}$ , che può in particolare essere migliorata introducendo dei composti eterociclici contenenti azoto. Per quanto riguarda la  $J_{sc}$ , invece, non è possibile migliorarla di molto attraverso l'uso di additivi in quanto essa dipende principalmente dalla coppia di mediatori redox in uso [2].

Uno dei primissimi composti ad essere stato testato come possibile additivo da parte di Grätzel e collaboratori fu la 4-tert-butilpiridina, o TBP, che si dimostrò in grado di diminuire la perdita di elettroni non iniettati all'interno del fotoanodo e contemporaneamente diminuire il contatto degli ioni  $I_3^-$  con quest'ultimo [39]. Nel contesto degli elettroliti acquosi, tuttavia, la TBP non risulta essere la scelta migliore in quanto poco solubile in acqua. Negli anni a seguire furono investigati diversi additivi più o meno solubili in acqua a seguito dell'aggiunta di particolari tensioattivi, primo fra questo l'N-metilbenzimidazolo o NMBI, adatto per l'uso in DSSC a base  $TiO_2$  e  $ZnO$ . Un'altra serie di additivi indagati per le DSSC acquose sono i derivati dei bis-benzimidazoli con una catena di etilenglicole ripetuta ( $BBEG_n$ ) il cui effetto sulla stabilità e performance delle celle con elettrolita acquoso (DMPII 0.50 M, LiI 0.10 M,  $I_2$  50 mM e TBP/ $BBEG_n$  0.50 M in ACN/ $H_2O$ ; DMPII = 1,2-dimetil-3-propilimidazolo ioduro) fatto da Young e collaboratori ha dimostrato come questi migliorino principalmente la  $V_{oc}$  e il FF delle celle. Anche qui come in altri lavori di ricerca la presenza del DMPII ha lo scopo di fornire sufficienti ioni ioduro e nel frattempo agire da tensioattivo al fine di aumentare la solubilità dei vari componenti nell'elettrolita.



**Figura 2.3** Struttura dell'additivo  $BBEG_n$  [2].

Il miglioramento della  $V_{oc}$  è ascrivibile al forte legame che si instaura fra le molecole d'acqua e la superficie della titania, e che blocca la reazione indesiderata fra gli elettroni iniettati dal colorante e gli ioni  $I_3^-$ ; inoltre, come già constatato dalle precedenti indagini di O'Regan, il potenziale elettrochimico della coppia redox in seguito all'aggiunta di acqua viene positivamente spostato facendo così risultare una maggiore  $V_{oc}$ . Anche in

questo studio però, come già precedentemente dimostrato, la presenza di molecole d'acqua influenza negativamente la  $J_{sc}$ , in quanto provoca il distacco delle molecole di colorante adsorbite sulla titania, diminuendo complessivamente il flusso di elettroni iniettati dal colorante al fotoanodo. La struttura di questi additivi, in particolare la presenza di un ponte di etilenglicole fra due molecole di benzimidazolo, funge da sito di legame per le molecole d'acqua che rimangono bloccate e quindi viene loro impedito di attaccare il legame tra titania e colorante usato (N719) o il gruppo tiocianato di quest'ultimo. Il complesso BBEG<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>O, inoltre, ha la tendenza di solvatare gli ioni I<sub>3</sub><sup>-</sup> diminuendone la quantità presente all'interfaccia con la titania e diminuendo quindi la possibilità di fenomeni di ricombinazione degli elettroni con questi ultimi.

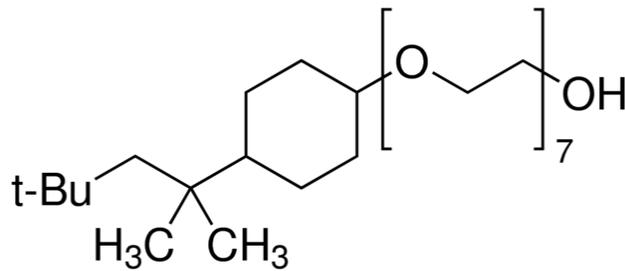
**Tabella 2.3** Tabella riassuntiva dei parametri PV in funzione dell'additivo usato [2].

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

Come si osserva anche dalla tabella 2.3, gli additivi a base BBEG<sub>n</sub> mostrarono degli effetti sui parametri fotovoltaici simili a quelli del TBP, ma in aggiunta le celle a base BBEG<sub>n</sub> risultarono più stabili nel tempo [19].

### 3.2.1.3 Elettroliti liquidi: tensioattivi

L'uso di tensioattivi è ampiamente diffuso in molti campi della chimica; grazie alle loro peculiarità strutturali i tensioattivi sono infatti fondamentali nel campo della produzione di detersivi, agenti schiumogeni, bagnanti o disperdenti, emulsionanti, etc. Nel contesto delle DSSC acquose i tensioattivi vengono introdotti al fine di facilitare la miscelazione dei vari costituenti dell'elettrolita, in particolare a facilitare la dispersione dell'acqua nella fase organica di quest'ultimo. I primi ad occuparsi dell'uso dei tensioattivi a questo proposito furono Kim e il suo team di collaboratori che nel 2009 studiarono l'effetto del tensioattivo non ionico, noto anche come Triton X-100, sui parametri fotovoltaici di una DSSC con elettrolita a diverse concentrazioni d'acqua.



**Figura 2.4** Struttura molecolare del Triton X-100 [29].

Fu possibile osservare un miglioramento della  $V_{oc}$ , fenomeno dovuto alla concomitanza di più fattori, quali ad esempio la riduzione di fenomeni di ricombinazione degli elettroni della CB della titania con gli ioni  $I_3^-$ , ma anche la riduzione del fenomeno dello spostamento della  $E_c$  della titania a valori più positivi, dovuto alla presenza di acqua per via del complesso tensioattivo-acqua che rimuove alcuni dei protoni acidi prodotti in prossimità della superficie della titania da parte del colorante. Contemporaneamente fu osservata la diminuzione della  $J_{sc}$  dovuta all'aumento della barriera energetica da superare per l'iniezione efficace degli elettroni, legata a sua volta all'aumento della  $V_{oc}$ . In termini di stabilità le celle additivate con Triton X-100 risultarono migliori della controparte non additivata in quanto la presenza del tensioattivo è in grado di diminuire drasticamente il fenomeno dell'evaporazione del solvente e la fase acquosa all'interno dell'elettrolita è in grado di catturare eventuale altre tracce di acqua introdotte nella cella in fase di montaggio [14].

I tensioattivi risultano fondamentali nella fase di produzione di DSSC ad elettroliti completamente acquosi, privi dunque di elettrolita organico in quanto il principale problema di questi sistemi è quello della bagnabilità della superficie sensitizzata dal colorante della titania da parte dell'elettrolita. Con l'aggiunta dei tensioattivi infatti è possibile diminuire l'angolo di contatto fra queste due superfici e contemporaneamente osservare dei miglioramenti delle prestazioni della cella quali la diminuzione della ricombinazione e conseguente aumento della vita degli elettroni, dovuto all'aumento della compatibilità delle due fasi dell'interfaccia [2].

### 3.2.2 Coppia redox

Storicamente la principale coppia redox utilizzata nella produzione delle DSSC fu la coppia iodio/ioduro ( $I^-/I_3^-$ ) per via della sua stabilità e delle performance ottimali. Molti dei coloranti a base Ru (N3, N719, etc.) vengono infatti rigenerati con un'efficienza molto vicina all'unità da  $I^-$  e i fenomeni di ricombinazione fra  $I_3^-$  e gli elettroni della titania sono tendenzialmente lenti, permettendo così una percentuale di raccolta di elettroni da parte della cella quasi del 100%. Un altro aspetto che rese la coppia iodio/ioduro da preferirsi rispetto ad altre fu la sua bassa assorbanza che evitava quindi una

competizione con il colorante. Infine, in aggiunta, la coppia  $I^-/I_3^-$  è molto stabile ed in grado di svolgere dunque il proprio lavoro nelle condizioni operative tipiche delle DSSC. Uno dei principali aspetti negativi di questa coppia redox, tuttavia, consiste nell'impossibilità di raggiungere alti voltaggi all'interno della cella. La grossa differenza fra il potenziale redox della coppia redox e quello del colorante limita infatti il massimo valore di tensione ottenibile in cella ad un valore di 0.8 V. Infine è stata dimostrata sperimentalmente l'inadeguatezza della coppia iodio/ioduro in DSSC che usano coloranti di nuova generazione, diversi da quelli a base Ru, in grado di legare lo ione  $I_3^-$  aumentando così i fenomeni di ricombinazione e peggiorando le performance del colorante [20].

Molteplici sono state le ricerche condotte per sostituire la coppia iodio/ioduro con una nuova coppia redox più performante e molte attenzioni sono state in particolare rivolte ai complessi del cobalto. Essi infatti presentano, similmente allo iodio, una bassa assorbanza della luce onde evitare la competizione col colorante, un miglior potenziale redox e minor corrosività nei confronti dei conduttori metallici; tuttavia le efficienze complessive delle celle che utilizzano queste coppie redox sono, a parità di condizioni operative, inferiori a quelle che utilizzano la coppia iodio/ioduro con inoltre uno svantaggio dal punto di vista del trasferimento di massa e della velocità di rigenerazioni dei complessi del Co al catodo [21].

Per la produzione di celle interamente a base acquosa nuove coppie redox più facilmente solubili in acqua e adatte al particolare ambiente acquoso furono indagate. Ed è proprio in un contesto al 100% acquoso che è possibile utilizzare coppie redox a base Fe:  $Fe(CN)_6^{4-/3-}$  ne è un esempio. Indagata nel 2012 da Spiccia e collaboratori, la coppia redox ferrocianuro/ferricianuro presenta diverse caratteristiche interessanti come è possibile osservare dalla tabella 2.4.

**Tabella 2.4** Parametri PV al variare della coppia redox in uso.

Redox couple	Solvent	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
$Fe(CN)_6^{4-/3-}$	H <sub>2</sub> O	7.21	0.761	0.75	4.10
$I^-/I_3^-$	ACN	11.86	0.769	0.66	6.05

- Potenziale redox simile a quello della coppia iodio/ioduro;
- Valori di  $V_{oc}$  raggiungibili simili a quelli della coppia iodio/ioduro;
- Buoni valori di PCE.

Numerosi dunque sono i vantaggi a favore di questo mediatore che presenta, tuttavia, anche un grande svantaggio: in condizioni di lavoro, quindi di illuminazione, avviene quella che è la fotolisi o decomposizione fotocatalitica della coppia stessa influenzando così in maniera decisamente importante sulle prestazioni della cella stessa.

Altri gruppi di lavoro concentrarono le loro ricerche allo scopo di trovare una coppia redox solubile in acqua e performante per le DSSC acquose, una di queste fu la coppia tiolato/disolfuro proposta da Sun e il suo team di ricerca nello stesso anno, ottimizzata in modo da migliorarne la solubilità in acqua. Essa dimostrò buone performance in ambiente acquoso raggiungendo anche rendimenti nel 3.5%. I record di rendimento e stabilità in ambiente acquoso tuttavia appartengono comunque a mediatori redox a base cobalto che sono anche altamente solubili in acqua essendo solitamente complessi di ioni di metalli di transizione. È possibile migliorare le performance di queste DSSC a base cobalto facendo uso, come descritto nei paragrafi precedenti, di additivi e tensioattivi all'interno degli elettroliti per minimizzare i fenomeni di ricombinazione e aumentare la PCE, che con questi mediatori ha raggiunto anche valori del 4.2% [2].

### 3.2.3 Coloranti

Il colorante, o sensitizzante, rappresenta un componente chiave delle DSSC, in grado di influenzare enormemente le prestazioni finali della cella, essendo responsabile della raccolta della luce e quindi della finale conversione di questa in elettricità.

Il principale problema che devono affrontare i coloranti in ambiente acquoso al 100% è il distacco dalla superficie della titania. Come già descritto nel capitolo 1, infatti, i coloranti sono legati alla superficie del fotoanodo per mezzo di specifici gruppi ligandi quali gruppi carbossilici, solfonici o fosfonici, facilmente attaccabili dalle molecole di acqua che possono provocarne il distacco. Fortunatamente esistono diverse tecniche per salvaguardare la stabilità dell'interfaccia elettrolita-fotoanodo, esse differiscono in base al tipo di colorante che si sta utilizzando.

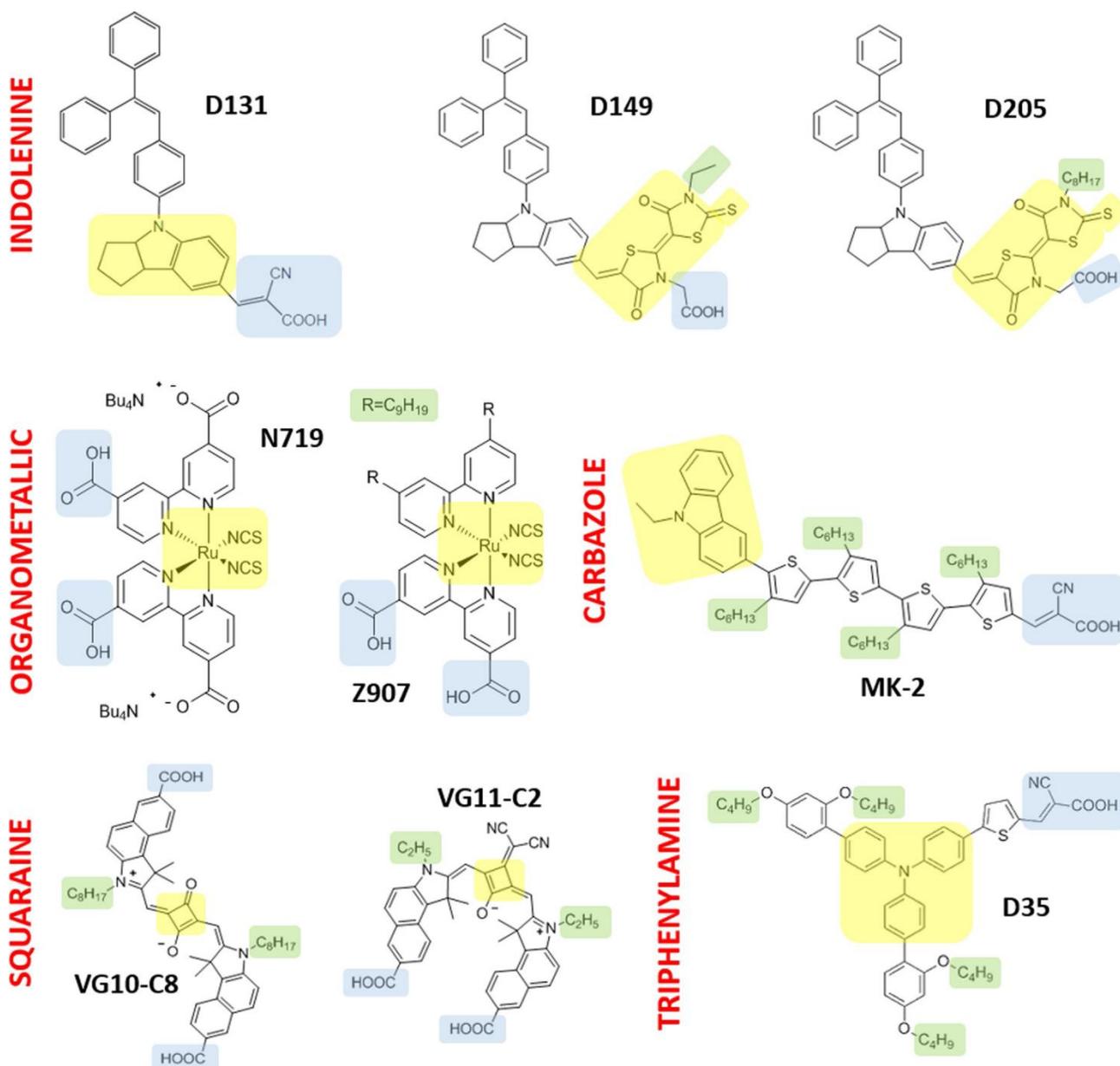
I principali coloranti organometallici a base Ru fanno uso di un ligando che è solitamente un gruppo -COOH, particolarmente suscettibile ad attacchi idrolitici da parte dell'acqua. Per evitarne il distacco, dunque, si mantengono dei valori di pH molto bassi all'interno dell'elettrolita acquoso, tecnica che sembrerebbe però poco adatta a lunghi periodi di tempo.

La seconda tecnica per evitare il distacco del colorante consiste nell'uso di coloranti organici idrofobici difficilmente distaccabili dalla superficie del fotoanodo. Spesso però la natura così altamente idrofobica del fotoanodo impedisce una buona penetrazione dell'elettrolita liquido all'interno dei mesopori del fotoelettrodo facendo così diminuire drasticamente la corrente generata dalla cella. Per questo motivo nell'ultimo periodo diversi gruppi di ricerca si focalizzano sulla sintesi di coloranti contenenti una parte idrofila a contatto con l'elettrolita e una idrofobica adibita all'ancoraggio alla superficie della titania in modo da conciliare questi due aspetti che il colorante deve avere; tuttavia la stabilità di questi composti è ancora troppo bassa in quanto non è ancora stato messo a punto un rapporto ottimale fra la parte idrofobica e quella idrofila.

L'idea alla base della sintesi di nuovi coloranti per le DDSC è dunque quella di mantenere un buon rapporto fra la stabilità del colorante al distacco e una buona bagnabilità, quindi una limitata idrofobicità della superficie. Uno studio recente su questi due aspetti è stato fatto da Galliano et al. su una selezione di coloranti più utilizzati per la produzione di celle acquose [22]. I coloranti che sono stati selezionati fanno parte di diverse categorie, in particolare:

- Coloranti organici idrofobi (D35, D131, D149, D205, MK2);
- Squaraine debolmente idrofobe (VG10-C8, VG11-C2);
- Complessi organometallici a base Ru (N719 idrofilo, Z907 idrofobo).

Dei coloranti organici idrofobi, in particolare, il D35 rappresenta la classe di coloranti a base di trifenilammina mentre MK2 quella a base carbazolo. D131, D149 e D205 sono invece coloranti indolinici.



**Figura 2.5** Strutture dei coloranti presi in esame nell'articolo di Galliano et al. In giallo: scheletro centrale, in azzurro: gruppi di ancoraggio, in verde: catene laterali [22].

Metà di questi coloranti sono già stati indagati in ambiente acquoso, mancano tuttavia le informazioni sulla stabilità nel tempo che assicurerebbe sulla loro effettiva resistenza sul fotoanodo. In questo studio sono state effettuate prove di desorbimento del colorante in condizioni di buio, immergendo il fotoanodo in 10 mL di acqua per una settimana, e delle prove di bagnabilità analizzando l'angolo di contatto apparente. Per quanto riguarda il desorbimento il colorante che più ha mostrato questo fenomeno è la squaraina idrofilica VG11-C2. La VG10-C8 invece si è mantenuta ancorata piuttosto bene alla superficie della titania, probabilmente grazie alla catena laterale alchilica di carattere idrofobo più lunga. I migliori coloranti dal punto di vista della resistenza al

distacco sono gli organici idrofobi D35, D131, D149, D205, e MK2. I complessi organometallici hanno dimostrato tendenze opposte in coerenza con il loro carattere, rispettivamente idrofilo e idrofobo: N719 ha desorbito piuttosto velocemente, Z907 invece ha mantenuto una buona stabilità. Anche in questo caso la tendenza è da attribuirsi alla presenza, in Z907, di una catena alchilica idrofobica e lunga. In ultima analisi, il colorante che ha dimostrato di avere la minor tendenza al distacco e la miglior bagnabilità in ambiente acquoso è il D131, facente parte della categoria dei coloranti organici idrofobici. Un aspetto interessante del D131 è l'ampiezza dello spettro di assorbimento nel visibile che risulta essere molto stretto e che rende quindi questo colorante interessante anche dal punto di vista di particolari applicazioni per DSSCs trasparenti integrabili in vari ambienti architettonici.

### 3.2.4 Fotoanodo

Come è appena stato descritto nel paragrafo precedente riguardante i coloranti, la stabilità e le caratteristiche dell'interfaccia fotoanodo-elettrolita sono molto importanti ai fini delle performance complessive della cella stessa. Per questo motivo spesso vengono attuate delle modificazioni superficiali all'anodo per renderlo più performante e migliorarne le caratteristiche interfacciali.

Nel contesto delle DSSC acquose il principale materiale utilizzato come fotoanodo è la titania. Una delle prime modificazioni interfacciali proposte ad opera di Myasaka et al. per la titania fu un trattamento all'ossigeno attivo da attuare precedentemente alla sensitizzazione con il colorante. Il trattamento consisteva nell'espore la titania ad aria ricca di ozono (fino a 300 ppm) per poi trattarla con raggi UV per 60 min. Lo scopo di questo trattamento è diminuire l'angolo di contatto che l'acqua ha con la superficie della titania. Sperimentalmente è stata osservata una diminuzione di questo da 70° a 22° e contemporaneamente un aumento nella  $V_{oc}$  e nella  $J_{sc}$  della cella [40].

Un altro modo di modificare efficacemente la superficie della titania è tramite l'introduzione di barriere di Schottky, che altro non sono che accoppiamenti di un metallo con un semiconduttore con funzione rettificante, adatti ad essere usati come diodi ed aumentare quindi la capacità di iniezione degli elettroni nel fotoelettrodo. Queste barriere furono per la prima volta realizzate dal gruppo di ricerca di Lai, che a partire da nanoparticelle di oro aggiunte strato per strato arrivarono ad un numero di 4 strati, al quale corrispondeva una  $J_{sc}$  praticamente raddoppiata rispetto al valore iniziale [24].

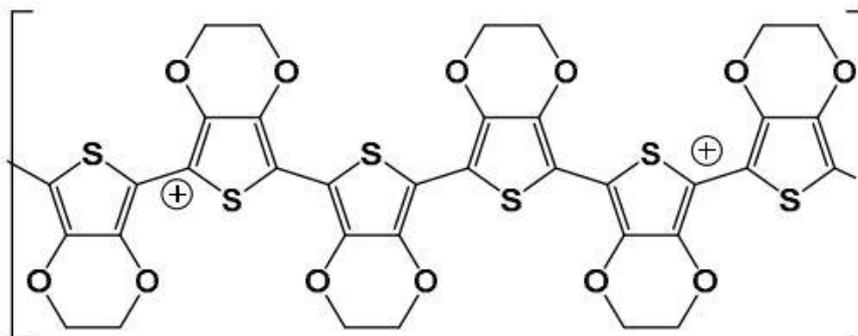
Un'altra innovativa tecnica nell'ambito fu introdotta da Spiccia e collaboratori, che nel 2014 sperimentarono una modificazione superficiale che consisteva nella creazione di uno strato isolante sulla superficie della titania di molecole di ottadeciltriclorosilani (ODTS), al fine di ridurre i fenomeni di ricombinazione impedendo l'accesso agli ioni della coppia redox alla superficie del fotoanodo. In seguito alla formazione di questo

particolare strato isolante si osservò una diminuzione del FF causata da problemi di *mass transfer* all'interno della struttura mesoporosa della titania, ma anche un aumento della  $J_{sc}$  dovuto alla diminuzione dei fenomeni riconduttivi fra gli ioni della coppia redox (nel caso in esame  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ ) e gli elettroni iniettati [25].

### 3.2.5 Catodo

Grazie alle sue affermate capacità catalitiche e ottima conduttività, il platino è il materiale catodico per eccellenza adottato per la produzione di DSSC. L'elevato costo, la difficile reperibilità e altre problematiche legate alla stabilità di questo in ambiente acquoso e alla compatibilità con le nuove coppie redox proposte (es. le coppie redox a base zolfo) ne rendono tuttavia necessaria la sostituzione con materiali più economici e adatti alla produzione di DSSC su più ampia scala.

Molteplici materiali sono stati indagati a questo scopo, primi fra tutti carburi e nitruri per la loro buona capacità catalitica nei confronti dei nuovi elettroliti base cobalto e zolfo. A seguire furono analizzati per le loro attività catalitiche anche diversi materiali polimerici quali PEDOT, PPy, PANI etc. particolarmente interessanti per la loro capacità di essere eventualmente utilizzati per la produzione di dispositivi flessibili e trasparenti. Fra questi il PEDOT (poli(3,4-etilendioossitofene) pare essere il più promettente, in particolare in uno studio di Boschloo et al. le celle acquose preparate con il colorante V35, una coppia redox iodio/ioduro e un contro elettrodo al PEDOT superarono in PCE le corrispondenti al Pt [41].



**Figura 2.6** Struttura molecolare del PEDOT [28].

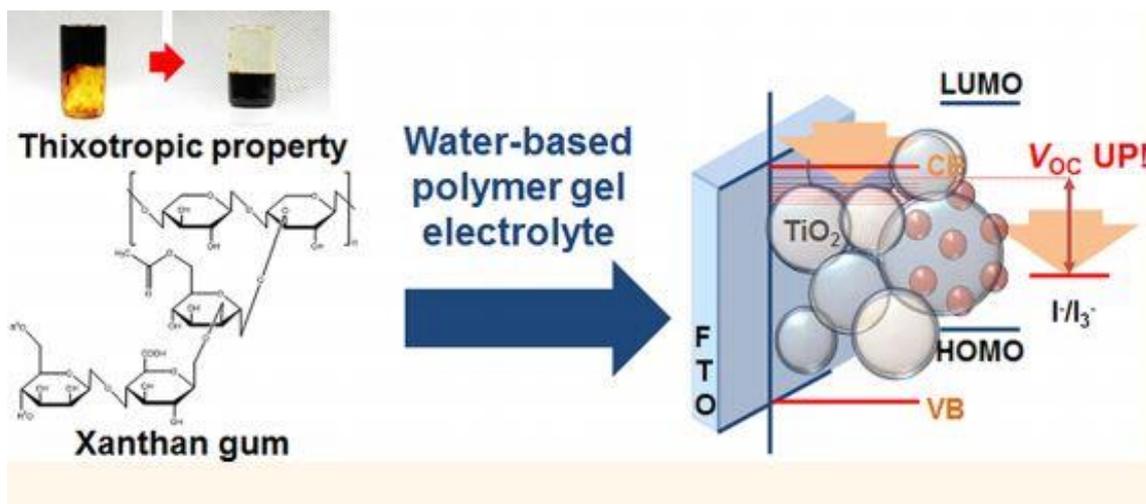
Furono rilevati valori di  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  migliori nelle celle al PEDOT, fenomeno da attribuirsi secondo gli autori alla particolare struttura assunta dal polimero che ne massimizza l'area superficiale esposta e disponibile per la catalisi, aumentando così complessivamente le performance della cella. Contemporaneamente fu anche rilevata una minore tendenza del colorante a desorbire, dovuta probabilmente alla capacità del PEDOT di intrappolare all'interno della sua matrice eventuali ioni che potrebbero

adsorbirsi sulla superficie della titania provocando il distacco delle molecole di colorante.

Altri materiali, oltre al PEDOT, sono stati indagati per fare da catodo per le DSSCs acquose, in particolare l'Ag che in uno studio di Kim e collaboratori ha rivelato un potenziale di corrosione aumentato in un elettrolita acquoso contenente il tensioattivo Triton X-100 [14]. Quest'ultimo è infatti in grado di creare un film protettivo sulla superficie dell'argento riducendone la diretta interazione con gli ioni  $I_3^-$ , che si traduce in una sensibile diminuzione della dissoluzione del metallo in acqua. Parallelamente a questo fenomeno è stato registrato un sovrapotenziale per il trasferimento degli elettroni dallo strato di Ag agli ioni  $I_3^-$ . Queste considerazioni aprono interessanti prospettive sull'utilizzo dell'argento come materiale in sostituzione al più dispendioso Pt.

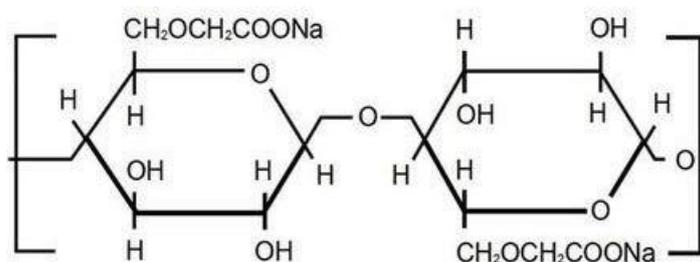
### 3.3 Elettroliti gel e additivi degli elettroliti gel

Come è stato possibile intuire già dai paragrafi precedenti, l'utilizzo di elettroliti allo stato liquido è da superare in quanto essi presentano diversi problemi dal punto di vista della volatilità del solvente e della chiusura perfettamente ermetica delle celle. L'utilizzo di un elettrolita quasi solido, invece, facilita molto le procedure di assemblaggio e chiusura della cella e garantisce una prolungata vita della cella stessa per via della maggior stabilità del gel in confronto al liquido. Diversi materiali in grado di creare delle matrici polimeriche sono stati indagati come agenti gelificanti, in particolare alcuni materiali di origine naturale perfettamente in accordo con la logica ecosostenibile delle DSSCs. A questo proposito Ko et al. nel 2013 proposero come agente gelificante la gomma xantano, un polimero ricco di gruppi ossidrilici solubile in acqua, creando un reticolo tridimensionale la cui viscosità diminuisce con l'applicazione di uno sforzo esterno (comportamento non newtoniano, tissotropico), caratteristica che aumenta di molto la bagnabilità dell'anodo da parte del gel. Prove di invecchiamento di 288 h su queste celle hanno infine anche dimostrato che, a differenza delle celle a elettrolita liquido, nelle quali la perdita di solvente è pari al 50% rispetto al valore iniziale, nelle celle con elettrolita gel polimerico vi sono state perdite di entità decisamente minore, circa 7%. Per quanto riguarda i parametri fotovoltaici, la  $V_{OC}$  risulta incrementata per via dello *shift* verso valori positivi del potenziale di riduzione della coppia redox  $I^-/I_3^-$ , causato dalla presenza di acqua nel sistema, mentre la  $J_{SC}$  risulta diminuita per via del fenomeno di desorbimento del colorante e della diffusività diminuita dalla presenza del gel [31].



**Figura 2.7** Illustrazione della struttura molecolare della gomma di xantano ed effetti della presenza del gel in cella [31].

Nel 2017 Bella e collaboratori indagarono un diverso biopolimero utilizzato come agente gelificante: la carbossimetilcellulosa sodica (CMC).



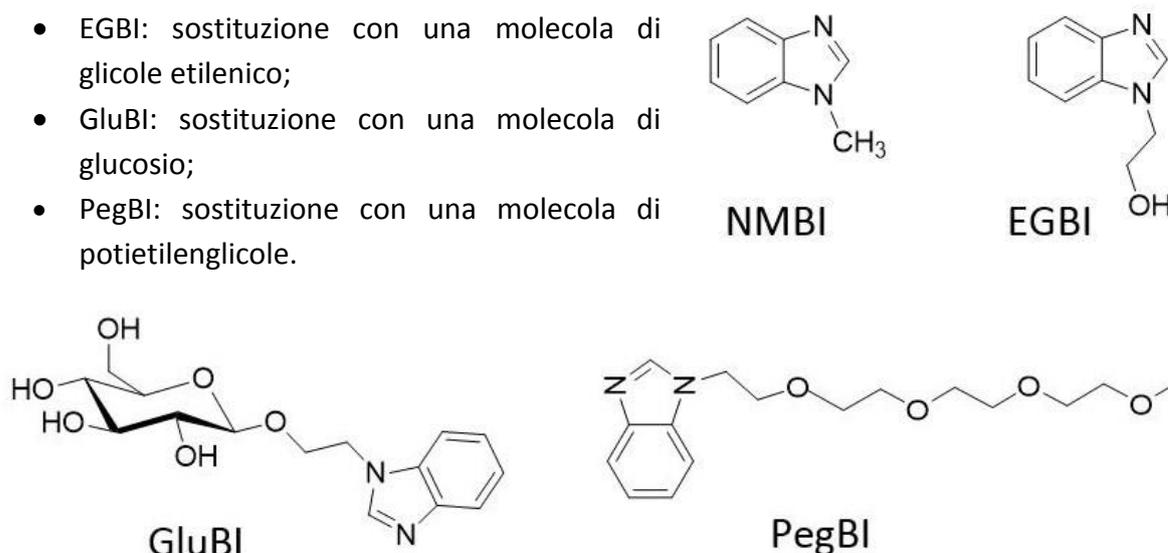
**Figura 2.8** Illustrazione della struttura molecolare della CMC [31].

Analogamente alle celle di Co con elettrolita gel a base xantano, anche le celle a base CMC hanno dimostrato una notevole ritenzione di gel, oltre il 93% dopo 29 giorni di invecchiamento in condizioni di buio. Su queste celle sono state effettuate anche delle prove di invecchiamento in ambiente caldo a 60 °C per la durata di un mese, dimostrando anche in questo caso una notevole stabilità. Dal punto di vista dell'assemblaggio è risultato tuttavia complicato il dosaggio della giusta quantità di elettrolita gel, per questo motivo potrebbe essere utile indagare in futuro delle tecniche di gelificazione *in situ* che sicuramente apporterebbe notevoli vantaggi dal punto di vista della chiusura e della bagnabilità dell'elettrodo [26].

### 3.4 Obiettivi del lavoro di tesi

Come già visto nel capitolo precedente riguardante gli additivi per gli elettroliti liquidi, essi sono molto importanti dal punto di vista del miglioramento dei parametri fotovoltaici e di conseguenza delle performance finali della cella. In questo lavoro di ricerca verranno testati quattro diversi additivi derivati del benzimidazolo per sostituzione di una molecola di idrogeno con una diversa catena laterale:

- NMBI: sostituzione con un metile;
- EGBI: sostituzione con una molecola di glicole etilenico;
- GluBI: sostituzione con una molecola di glucosio;
- PegBI: sostituzione con una molecola di potietilenglicole.



**Figura 2.9** Strutture molecolari dei quattro additivi oggetto di questa tesi.

I quattro additivi sono stati testati su due diversi sistemi, distinti fra loro dal tipo di colorante, dal mediatore redox e dai trattamenti superficiali al fotoanodo eseguiti. Su entrambi i sistemi sono stati provati degli elettroliti a diverse concentrazioni di additivo in modo da stabilire per ogni elettrolita quale sia la concentrazione ottimale di additivo che permette le migliori performance in termini di PCE e durata della cella. Sono eseguiti anche dei test di invecchiamento per osservare qual è mediamente la vita delle celle additate se paragonate a quelle del sistema ad elettrolita gel privo di additivo.



## 4. Apparato sperimentale e tecniche di caratterizzazione

Il presente lavoro di tesi ha lo scopo di analizzare l'effetto di diversi additivi dell'elettrolita gel sulle performance in termini di parametri fotovoltaici e sulla stabilità in termini di vita delle celle. Dei quattro diversi tipi di additivi in esame, aggiunti in diverse concentrazioni agli elettroliti acquosi, verrà studiato l'effetto su due sistemi principali: uno con mediatore redox iodio/ioduro e uno con mediatore redox a base di complessi di cobalto, sistemi distinti fra loro anche in base al tipo di colorante utilizzato e trattamenti eseguiti sul fotoanodo. Di seguito verranno illustrate le tecniche di preparazione delle varie componenti della DSSC e le misurazioni effettuate sulle celle finali per determinarne le performance e le varie caratteristiche del sistema.

### 4.1 Preparazione celle

#### 4.1.1 Fotoanodo

Per la preparazione dei fotoanodi si utilizza il vetro conduttivo, acquistato come lastre, accuratamente lavate in tre step:

1. Lavaggio in soluzione di acqua e sapone (conc. 5 mL/L)
2. Risciacquo con alcol etilico puro
3. Risciacquo con acetone puro

Durante il primo step è consigliabile un passaggio delle lastre immerse in soluzione di acqua e sapone in un bagno ad ultrasuoni per circa 10 min. Una volta completata la procedura di lavaggio si prosegue con la deposizione della pasta di titania tramite tecnica dello *screen printing*. Si procede, a tale scopo, posizionando il vetro con la faccia conduttiva rivolta verso l'alto. La parte conduttiva della lastra viene facilmente identificata utilizzando una matita: sul lato FTO infatti la grafite lascia un segno visibile, cosa che non accade sulla parte non conduttiva. È possibile verificare il lato conduttivo anche facendo uso di un multimetro.



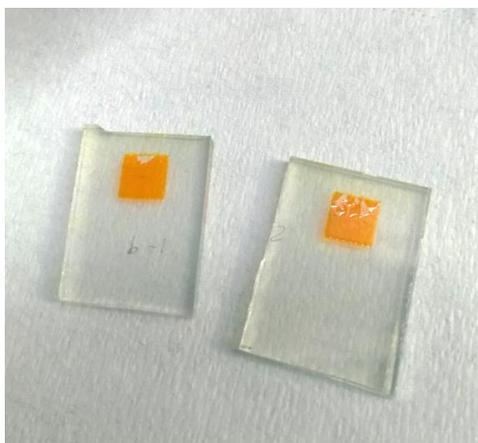
**Figura 3.1** Postazione per il processo di screen printing.

Dopo aver fissato il telaio e la lastra di vetro, si deposita la pasta di titania, composta da polvere di titania, etilcellulosa, terpineolo e diversi altri additivi che permettono di ottenere alla fine del trattamento termico un anodo poroso, permeabile e trasparente. La deposizione avviene utilizzando una racla e spandendo uniformemente la pasta sugli spot aventi la geometria dell'elettrodo da realizzare. Questa tecnica permette di ottenere diversi anodi contemporaneamente, tutti con caratteristiche simili. Dopo la deposizione, si procede con un processo di sinterizzazione in muffola che avviene a 500°C per mezz'ora.



**Figura 3.2** Muffola all'interno della quale avviene il processo di sinterizzazione.

Terminata anche la sinterizzazione si procede con il taglio delle lastre al fine di ottenere dei vetrini all'incirca di 2 x 1.5 cm. Il processo di sinterizzazione in muffola è un passaggio critico nei casi in cui la pasta di titania non sia stata uniformemente distribuita o abbia inglobato aria in fase di stesura della pasta, in quanto può portare ad un parziale o totale distacco della titania dal vetrino.



**Figura 3.3** Anodi già sensitizzati ove è possibile osservare dei parziali distacchi di titania dal vetrino.

#### 4.1.1.1 Trattamenti del fotoanodo: formazione del blocking layer per immersione in soluzione di $TiCl_4$

Gli anodi possono subire diversi trattamenti superficiali prima della sensitizzazione con il colorante. Lo scopo del trattamento adottato per questo lavoro di ricerca è quello di creare uno strato di passivazione di ossido di titania sulla superficie del vetro, ma anche sulla superficie stessa dell'anodo per renderlo più poroso e diminuire i possibili fenomeni di ricombinazione fra gli elettroni e le specie ioniche dell'elettrolita.

La tecnica consiste nell'immergere gli anodi in 50 mL di una soluzione acquosa 40 mM di  $TiCl_4$  e portare il tutto ad una temperatura di 70 °C per 30 min. La soluzione di  $TiCl_4$  viene preparata prelevando 2 mL da una soluzione madre 1 M di  $TiCl_4$  precedentemente preparata. Terminati i 30 min di trattamento si rimuovono gli anodi uno ad uno e li si sciacqua con acqua deionizzata ed etanolo; infine, vengono lasciati su carta assorbente ad asciugare. Il lavaggio immediato con acqua fredda degli anodi è fondamentale per evitare che, rimuovendoli dalla soluzione calda e lasciandoli all'aria, si formi sulla loro superficie uno strato di ossido di eccessivo spessore che sarebbe deleterio per la funzionalità dell'anodo stesso.

Ci si è interrogati durante questa fase su quale fosse il momento migliore per l'inserimento degli anodi nella soluzione: fin da subito nella soluzione fredda o appena raggiunti i 70 °C. Sperimentalmente sono state provate entrambe le configurazioni e la migliore dal punto di vista dei parametri fotovoltaici risultanti è la seconda.

Segue infine un trattamento termico in muffola a 500 °C per 30 min al fine di ottenere l'attivazione della titania.



**Figura 3.4** Anodi in muffola dopo aver subito il processo di attivazione termica.

Durante questo procedimento si induce nella titania uno stato di superidrofilità, ovvero uno stato in cui la titania espone tutti i gruppi ossidrilici facilitando così il successivo attacco del colorante sulla propria superficie.

#### *4.1.1.2 Trattamenti del fotoanodo: formazione del blocking layer per spray pyrolysis*

Per le celle a base cobalto è necessario eseguire un ulteriore trattamento sul fotoelettrodo che consiste nella creazione di un ulteriore strato di ossido chiamato *blocking layer*. Esso viene realizzato tramite una particolare tecnica denominata *spray pyrolysis* direttamente sui vetrini e serve a far diminuire i fenomeni di ricombinazione fra gli elettroni iniettati all'interno della titania e i complessi di cobalto allo stato ossidato, che presentano forte tendenza a ricombinare con gli elettroni. La soluzione per la *spray pyrolysis* è realizzata a partire da un precursore diisopropossido di titanio bis(acetilacetato) e dal legante stesso, ovvero l'acetilacetato. Se ne prepara 1 mL (0.6 mL di precursore + 0.4 mL di legante) che viene poi portato al volume di 10 mL con etanolo puro. La soluzione così ottenuta è posta in un contenitore di vetro, a sua volta connesso ad una sorgente di azoto che permette la nebulizzazione sui vetrini precedentemente lavati e posti su una piastra a 450 °C. Sui vetrini è posta una striscia di alluminio in modo da evitare la deposizione della soluzione su una determinata area, zona adibita all'attacco del morsetto dello strumento di misura dei parametri fotovoltaici (la quale deve rimanere non trattata per evitare errori di misurazione dovuti

all'eccessiva resistività che la presenza del *blocking layer* causerebbe). Finito questo processo, si lasciano i vetrini a 450 °C per circa 30 min in modo da permettere la completa decomposizione del precursore in titania pure.

#### 4.1.2 Catodo

La parte iniziale del processo di preparazione dei catodi è analoga a quella del processo di preparazione degli anodi in quanto prevede gli stessi step di lavaggio dei vetrini. L'unica importante differenza è che nel caso dei catodi prepariamo subito i vetrini delle dimensioni 2 x 1.5 cm in modo da ottenere, in fase di deposizione del precursore del platino, uno strato uniforme di catalizzatore su ogni vetrino.

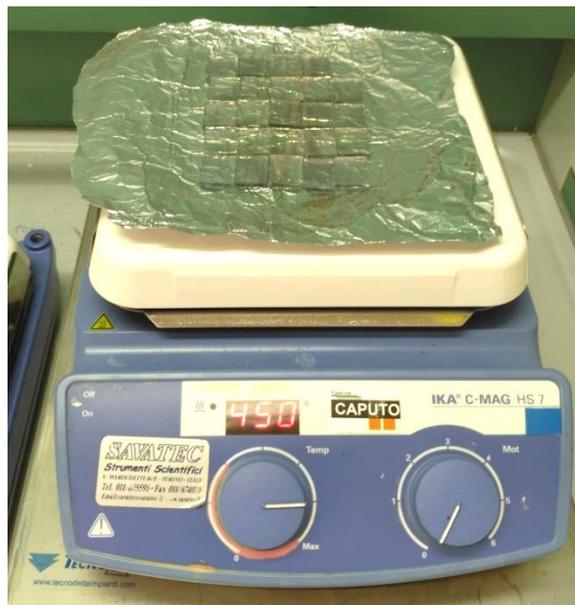


**Figura 3.5** Processo di lavaggio dei vetrini.

Una volta puliti e asciugati, i vetrini vengono posizionati su un pezzo di carta semi-rigida dalla parte conduttiva per poi procedere con la fase di deposizione qui di seguito descritta, da ripetere due volte al fine di ottenere così uno strato uniforme di platino:

1. Depositare con una micropipetta da 20  $\mu\text{L}$  una goccia del precursore del platino: l'acido esacloroplatinico (5 mM di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in i-propanolo) su una delle estremità del vetrino.
2. Lasciar evaporare il solvente dalla goccia per circa 15 min.
3. Portare i vetrini a 450 °C in modo da permettere la decomposizione del precursore del platino.
4. Lasciar raffreddare i vetrini ed eseguire una seconda deposizione del precursore.
5. Ripetere la fase di decomposizione su piastra a 450 °C per 30 min.

Terminati questi passaggi, si ottengono dei catodi con uno strato di platino uniformemente depositato sulla parte conduttiva.



**Figura 3.6** Processo di decomposizione del precursore del Pt su piastra.

#### 4.1.3 Colorante

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate due diverse soluzioni di colorante, rispettivamente per le celle a base iodio e quelle a base cobalto.

Il colorante utilizzato per la preparazione delle celle allo iodio è il D-131 (P.M. 508.61 g/mol) che, come già analizzato nei capitoli precedenti, è uno dei più performanti se utilizzato insieme alla coppia redox iodio/ioduro. A questo viene aggiunto il CDCA (acido chenodeossicolico, P.M. 392.57 g/mol) come tensioattivo in diverse proporzioni; in questo lavoro il rapporto D-131/CDCA corrisponde a 1:34, che in termini di molarità significa D-131 0.5 mM e CDCA 17 mM. Per preparare una soluzione di 25 mL di colorante è stata seguita la seguente procedura:

1. Pesare i rispettivi quantitativi di D-131 (6.3 mg) e CDCA (166.8 mg).
2. Preparare una soluzione con rapporto 1:1 di t-butanolo e acetonitrile.
3. Aggiungere le polveri alla soluzione di solvente e portare a volume in un matraccio da 25 mL.
4. Immergere il matraccio nel bagnetto a ultrasuoni per qualche minuto per assicurarci la totale solubilità delle polveri nel solvente e infine lasciare in agitazione su un agitatore magnetico per la notte in modo da ottenere una perfetta omogeneizzazione della soluzione.

Per quanto riguarda il colorante per le celle al Co, invece, è stato seguito un procedimento analogo utilizzando il colorante MK-2 0.03 mM in una soluzione di ACN/t-BuOH/Tol in rapporto 1:1:1.

#### 4.1.4 Elettrolita

Gli elettroliti per questo lavoro di tesi sono tutti a base acquosa, in particolare si fa uso di un'acqua satura di CDCA che viene preparata a partire da acqua Milliq, a cui viene aggiunto un quantitativo di CDCA sufficiente ad ottenere una completa saturazione dell'acqua. Per la preparazione di 25 mL di soluzione di acqua satura, ad esempio, si fa uso di 4 mg di CDCA, l'intera soluzione viene tenuta sotto agitazione a 40 °C per la durata di una notte, dopodiché si procede alla filtrazione su carta da filtro per rimuovere eventuali eccessi di CDCA. Per l'ottenimento dell'elettrolita di interesse vengono aggiunte infine le varie coppie redox che sono:

- Per le celle allo iodio: si prepara un elettrolita iodio/ioduro con le seguenti concentrazioni: 3 M NaI e 20 mM di I<sub>2</sub>.
- Per le celle al cobalto: si prepara un elettrolita avente come coppia redox un complesso del cobalto, in questo caso [Co(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> – [Co(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> in concentrazioni 0.18 M e 0.06 M, rispettivamente.

Per gelificare i seguenti elettroliti liquidi si fa uso di un biopolimero, la gomma xantano, che viene aggiunto in quantità pari a 30 mg per mL di elettrolita da gelificare, complessivamente dunque per ottenere un gel self-standing si aggiunge il 3% di gomma xantano.

#### 4.1.5 Sensitizzazione

La sensitizzazione è il processo attraverso il quale le molecole di colorante si adsorbono sulla superficie della titania. Avviene solitamente immergendo gli anodi che arrivano dal processo di sinterizzazione o di attivazione in muffola direttamente all'interno della soluzione di colorante e lasciandoli immersi in condizioni di buio per un tempo variabile in base al tipo di colorante. L'immersione avviene quando l'anodo è ancora leggermente caldo, fra i 70 °C e i 100 °C.



**Figura 3.7** Anodi in fase di dipping, soluzione colorante a base MK-2 per celle a base cobalto.

Una volta completato il processo di sensitizzazione gli anodi vengono sciacquati in acetone per rimuovere il colorante in eccesso non adsorbito e lasciati asciugare per rimuovere eventuali tracce di solvente prima di procedere con l'aggiunta dell'elettrolita e la chiusura della cella.

## 4.2 Chiusura delle celle

La chiusura delle celle è lo step finale del processo di preparazione e si conclude con l'inserimento dell'elettrolita all'interno della cella e la chiusura sotto la pressa calda della cella stessa. La chiusura avviene facendo uso di una cornice di Surlyn<sup>®</sup>, un polimero termoplastico, ritagliata opportunamente in modo da incorniciare il fotoanodo. Per prima cosa si effettua l'assemblaggio tra Surlyn e catodo, lasciando quest'ultimo per qualche minuto sulla piastra calda per facilitare l'adesione con la cornice di termoplastico. Fatto ciò si prosegue con la deposizione di 2 mg circa di elettrolita gel sopra l'anodo e con l'accoppiamento fra il catodo e l'anodo sotto la pressa. L'azione contemporanea di calore e pressione fa sì che la cornice di Surlyn rammollisca e sigilli la cella.

La temperatura della piastra è di circa 110 °C e il tempo di applicazione è di 15-20 s. È possibile ripetere l'operazione nel caso in cui si abbiano dubbi sulla perfetta tenuta della chiusura.

### 4.3 Preparazione degli elettroliti gel additivati

La preparazione degli elettroliti gel varia leggermente a seconda del sistema preso in esame:

- Sistema iodio: si pesano gli additivi separatamente e si aggiungono in un piccolo contenitore di vetro assieme allo xantano per far avvenire la gelificazione, infine si aggiunge l'elettrolita liquido standard precedentemente preparato con una micropipetta.
- Sistema cobalto: si pesano sia gli additivi che i mediatori redox  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  –  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_3$  e poi vengono posti in un piccolo contenitore di vetro assieme allo xantano, dopodichè si aggiunge l'acqua con una micropipetta.

Per ogni additivo sono stati preparati due gel a diverse concentrazioni molari: 0.2 M e 0.4 M per avere informazioni sufficienti da capire quale concentrazione permetta di ottenere i migliori risultati e in base ai risultati ottenuti per alcuni additivi si è deciso di provare ulteriori concentrazioni (ad es. 0.1 M oppure 0.6 M).

### 4.4 Caratterizzazione delle celle

Sulle celle vengono generalmente effettuate delle misure fotovoltaiche, per determinare i parametri di cella, e di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), per analizzare invece quelli che sono i fenomeni più importanti all'interno della cella, quali i vari trasferimenti di carica e fenomeni di trasporto di cariche all'interno della DSSC.

#### 4.4.1 Misure fotovoltaiche

Le misure fotovoltaiche servono a definire le caratteristiche I-V della cella in esame e forniscono i valori di corrente al variare dei valori di tensione imposti. In questo lavoro di tesi le scansioni vengono sempre effettuate a partire dalla  $V_{oc}$  e andando fino a 0 V; ciò è reso possibile da un multimetro e da un simulatore solare che riproduce le



**Figura 3.8** Varie apparecchiature necessarie per le misurazioni I-V.

condizioni di luce di AM 1.5G. Il simulatore solare riproduce la potenza di 100 mW/cm<sup>2</sup>, equivalente di 1 sun, facendo uso di una lampada allo xeno che necessita di essere accesa per circa 30 min prima di effettuare misurazione. Collegando alla cella i due morsetti del multimetro e ponendola direttamente sotto la luce della lampada si ricava la caratteristica I-V che è possibile vedere anche graficamente facendo uso di un software.

Dal medesimo si settano anche altri parametri importanti per la misurazione, quali l'area della cella e lo step di variazione di voltaggio nel tempo per la scansione, così come il segno della corrente desiderato. In particolare, le celle DSSCs sono più sensibili delle classiche celle fotovoltaiche al silicio per quanto riguarda la scelta dello step di tensione da applicare per la misura (il cosiddetto *scan rate*). Questo è dovuto al fatto che le DSSCs sono dispositivi fotoelettrochimici che presentano un tempo di risposta più lungo da parte della cella per ottenere la stessa risposta di equilibrio rispetto ad una cella tradizionale al silicio [34].

Per accertarsi che l'effettivo irraggiamento che arriva alla cella sia pari a 100 mW/cm<sup>2</sup> si fa uso di una cella certificata al silicio, il cui valore di tensione a 1 sun è noto ed è pari a 116.7 mV; in base a quello si regola l'altezza del piano di appoggio della cella.

#### 4.4.2 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica

Come già anticipato le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) servono a misurare le resistenze e le capacità correlate ai diversi fenomeni che avvengono in una cella elettrochimica. La tecnica consiste nel sottoporre la cella ad un segnale sinusoidale di tensione alternata  $V(\omega, t)$  di ampiezza piccola (5-10 mV), per mantenere il sistema il più possibile prossimo all'equilibrio con frequenze  $\omega$  variabili da pochi mHz a centinaia di kHz. Dopo aver raccolto la risposta del sistema in termini di corrente  $I(\omega, t)$  in uscita, si misura quella che è l'impedenza alle varie frequenze.

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

Per rappresentare i risultati ottenuti si utilizza la notazione dei numeri complessi e la relazione di Eulero, e si rappresentano graficamente i diagrammi di Nyquist, ottenuti riportando la parte immaginaria dell'impedenza  $Z''$  in funzione della parte reale  $Z'$  del campo di frequenze imposto.

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

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

Una volta ottenuto lo spettro di impedenza in un intervallo piuttosto ampio di frequenza (da 200 kHz a 0.1 Hz, ad esempio) si costruisce sulla base di questi il circuito equivalente della cella avente un significato fisico coerente con i fenomeni che avvengono nella cella

elettrochimica. Gli elementi circuitali più noti e l'impedenza a loro associata sono riportati nella tabella sottostante:

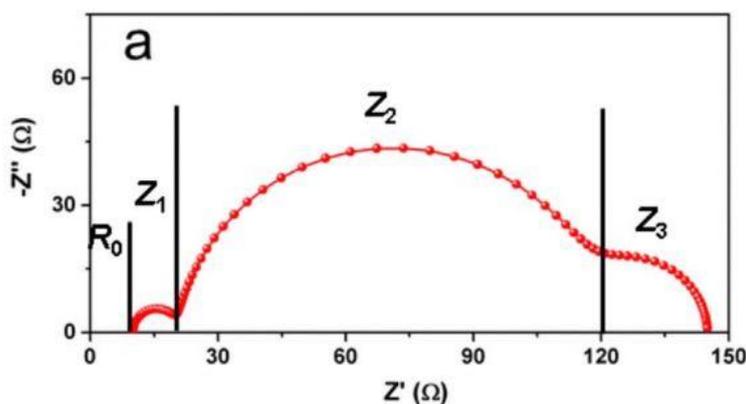
**Tabella 3.1** Rappresentazione degli elementi circuitali e dell'impedenza a loro associata [33].

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	$W_s$	$R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right)$

Il termine di Warburg serve a rappresentare l'impedenza del fenomeno di diffusione di una specie redox da o verso un elettrodo, mentre il Warburg *short* è utile a descrivere una diffusione a lunghezza finita. Gli elementi a fase costante (CPE) invece hanno lo scopo di tenere in considerazione le deviazioni del capacitore dal comportamento ideale.

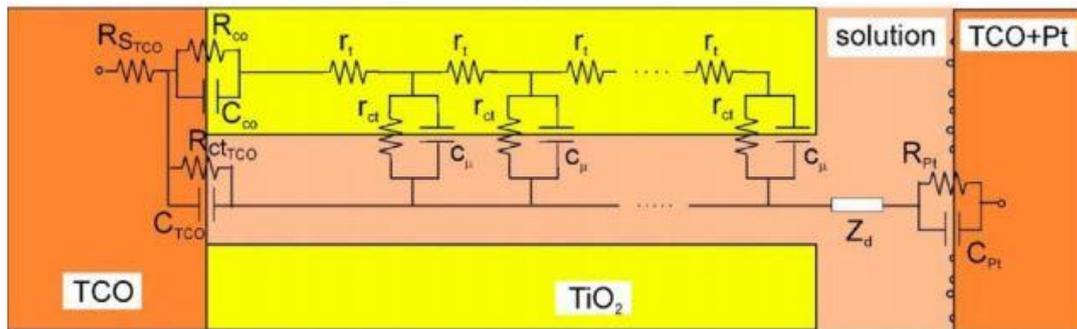
Dai Nyquist plot è possibile individuare i vari fenomeni che avvengono all'interno della cella in modo distinto in quanto accadono in determinati intervalli di frequenza. I tre principali fenomeni sono:

1. Il trasferimento di carica al controelettrodo (visibile ad alte frequenze, > 1 KHz).
2. Il trasporto degli elettroni nello strato di  $TiO_2$  e i fenomeni di ricombinazione buca-elettrone (visibile fra 1 kHz e 1 Hz).
3. La diffusione degli ioni della coppia redox nell'elettrolita, in particolare della specie  $I_3^-$  che è cineticamente la più lenta (visibile a basse frequenze, < 1 Hz).



**Figura 3.9** Diagramma di Nyquist con le diverse impedenze evidenziate [33].

L'ampiezza di ognuno degli archi rappresenta la resistenza del fenomeno in esame ad esso associato. La costruzione del circuito equivalente avviene secondo il modello *transmission line model* (TLM) ideato indipendentemente dai gruppi di lavoro di Bisquert e Grätzel. In questo modello il comportamento dello strato di titania mesoporosa è rappresentata schematicamente come una serie di infiniti componenti elementari come rappresentano nella figura sottostante.



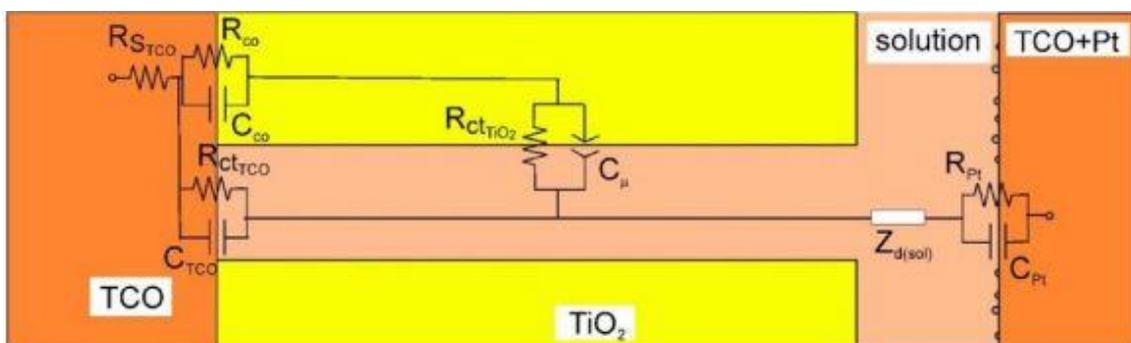
**Figura 3.10** Rappresentazione schematica del circuito equivalente di una cella secondo la teoria TLM [33].

Esistono tuttavia due assunzioni che possono essere fatte per semplificare il circuito in figura 2.2 e sono:

1. I fenomeni di ricombinazione all'interfaccia TCO/elettrolita sono trascurabili rispetto a quelli all'interfaccia fra TiO<sub>2</sub>/elettrolita ( $R_{ctTCO}$  trascurabile).
2. La resistenza del contatto TCO/TiO<sub>2</sub> è trascurabile ( $R_{CO}$  trascurabile).

In questo caso l'impedenza totale della cella diventa:  $Z = R_{STCO} + Z_{ph} + Z_d + Z_{CE}$

con  $R_{STCO}$  = resistenza in serie della cella,  $Z_d$  = impedenza legata alla diffusione dell'elettrolita, tiene conto del mass transfer legato alle specie ioniche presenti nell'elettrolita,  $Z_{ph}$  = somma dei contributi  $r_{ct}$ ,  $r_t$  e  $c_{\mu}$  e  $Z_{CE}$  = impedenza al contro elettrodo. In questo caso il circuito diventa:



**Figura 3.11** Circuito semplificato [33].

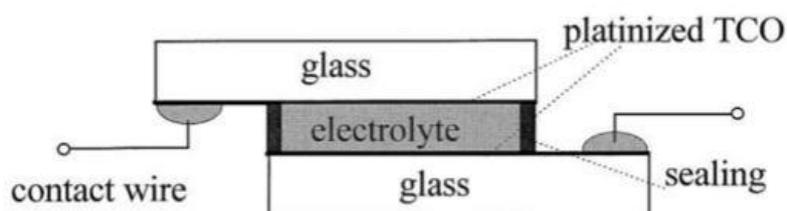
L'impedenza del fotoanodo  $Z_{ph}$  dipende fortemente dalle condizioni di illuminazione e di tensione a cui la cella è sottoposta. Allo stesso modo anche i fenomeni di ricombinazione sono dipendenti dalle condizioni di illuminazione e tensione, in particolare sono accentuati in condizione di illuminazione.

L'impedenza dell'elettrolita  $Z_d$  tiene conto dei fenomeni di diffusione delle specie ioniche e come già accennato è maggiormente influenzata dalle condizioni di diffusione degli ioni  $I_3^-$ , essendo questi presenti in minor quantità rispetto agli ioni  $I^-$  rappresentano dunque il processo limitante. È visibile nella zona delle basse frequenze essendo il processo diffusivo piuttosto lento.

L'impedenza del contro elettrodo  $Z_{CE}$  è legata al trasferimento di elettroni fra le specie redox dell'elettrolita e la superficie del contro elettrodo stesso, pertanto riguarda l'interfaccia Pt/elettrolita. L'arco relativo ad essa è visibile nella regione delle alte frequenze e non ha nessuna dipendenza dalla tensione applicata alla cella.

La resistenza in serie della cella  $R_{STCO}$  è legata alla resistenza del rivestimento del substrato di TCO e del contatto elettrico del circuito esterno della cella. Non dipende né dalle condizioni di illuminazione né di tensione applicata, rimane tendenzialmente costante durante tutto il range di frequenze applicate ed è rappresentato graficamente come la distanza tra l'origine degli assi e il primo semicerchio visibile ad alte frequenze ( $R_0$  nella figura 1.1).

Essendo l'elettrolita l'elemento base del presente lavoro di tesi, è possibile studiarne in maniera più approfondita le caratteristiche attraverso le misurazioni EIS di particolari celle costruite *ad hoc* per porre l'attenzione sul trasferimento di carica all'interfaccia con il contro elettrodo e la diffusione delle specie ioniche. Si tratta di celle simmetriche costruite interfacciando due catodi e chiuse dopo l'aggiunta dell'elettrolita, chiamate anche celle *dummy*.

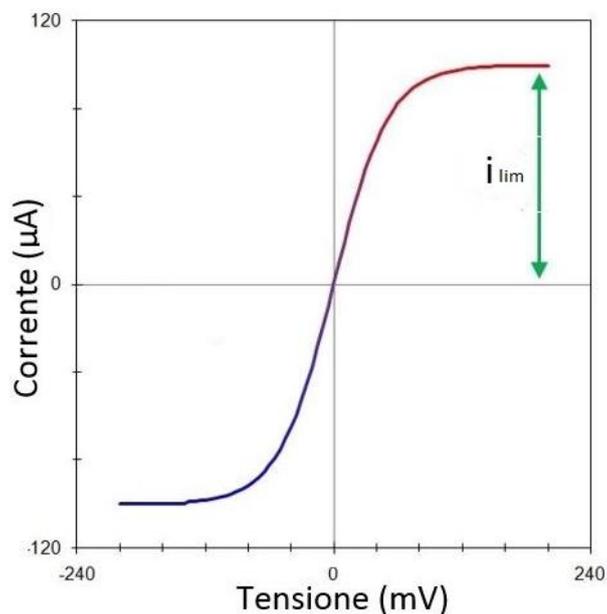


**Figura 3.12** Rappresentazione schematica della configurazione di una *dummy cell* [33].

Dall'analisi dei diagrammi di Nyquist riferiti alle misure EIS di queste celle si ricavano, ad esempio, delle informazioni per quanto riguarda lo spessore ideale dello strato di Pt in modo da non creare una resistenza al contro elettrodo maggiore di circa  $10 \Omega \text{ cm}^2$ . È possibile altresì ricavare informazioni sulle performance della cella al variare delle condizioni di viscosità dell'elettrolita, della concentrazione della coppia redox o della presenza di un additivo che modifichi la diffusione delle specie ioniche nell'elettrolita.

#### 4.4.3 Misure di voltammetria ciclica e curve di Tafel

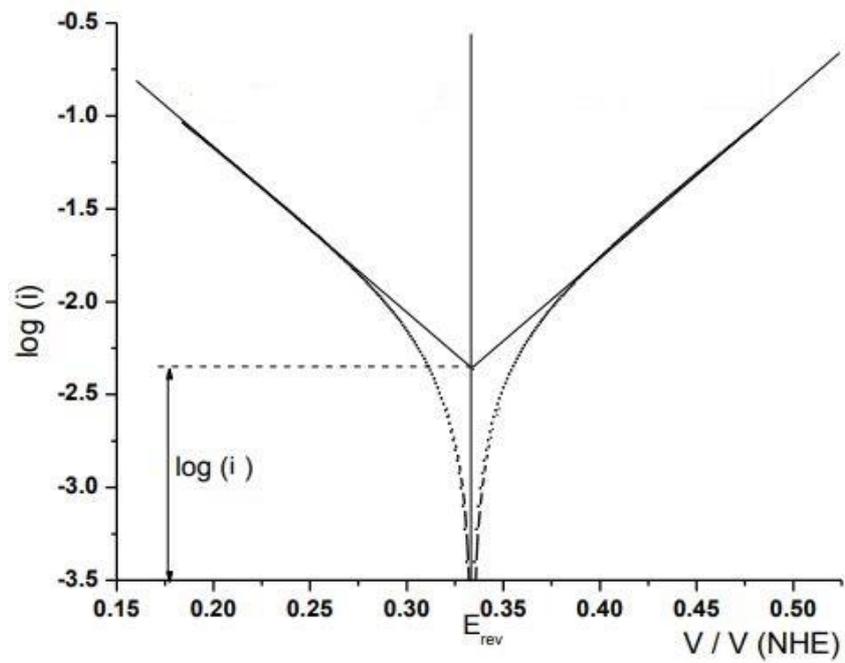
La voltammetria ciclica o CV è una tecnica di indagine elettrochimica potenziodinamica utilizzata per indagare diversi processi di ossidoriduzione dal punto di vista della reversibilità, della presenza di intermedi di reazione e della loro stabilità e altre caratteristiche della reazione stessa. La tecnica consiste nell'imporre alla cella un potenziale variabile nel tempo che ad un certo punto cambia anche di segno mentre contemporaneamente si monitora l'andamento della corrente: si fa in pratica una scansione di tensione. Dalla CV è possibile ricavare i potenziali redox delle reazioni in atto, avere un'idea sull'entità della corrente scambiata in base alla forma della curva ma anche, in caso di presenza di picchi di corrente, stabilire se siamo in condizioni di controllo diffusivo e stabilire anche il coefficiente di diffusione.



**Figura 3.13** Curva tipica di una CV [35].

In questo lavoro di tesi in particolare le CV vengono fatte su delle celle *dummy* e usate per avere un'idea di quella che è la  $J_{lim}$ , ovvero la massima densità di corrente ottenibile dalla cella, il cui valore viene confrontato poi con quello realmente ottenuto in cella. La  $J_{sc}$  della cella deve sempre essere minore del valore della  $J_{lim}$ , se così non fosse vorrebbe dire essere in presenza di un qualche fenomeno limitante all'interno del nostro sistema elettrolita.

Le curve di Tafel, invece, non sono altro che una diversa espressione della correlazione fra corrente e la sovratensione a valori elevati di quest'ultima; dalle curve di Tafel è possibile ricavare in maniera grafica il valore della corrente scambiata nel sistema.



**Figura 3.14** Esempio di curva di Tafel e metodo grafico per ricavare la corrente  $i$ .

Tipicamente una maggiore pendenza dei rami della curva è indice di una maggiore corrente scambiata dal sistema e di una minore resistenza posta dal contro elettrodo [36].



## 5. Sistema Iodio – risultati sperimentali

Come già precedentemente anticipato, il presente lavoro di tesi si concentra sugli effetti che quattro diversi additivi per gli elettroliti hanno su due differenti sistemi che principalmente si distinguono fra di loro per la coppia redox in uso, per il colorante e per i trattamenti superficiali applicati all'anodo.

Il sistema a base iodio ha le seguenti caratteristiche:

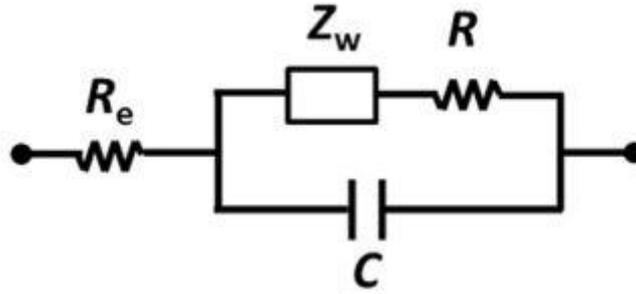
- **Colorante:** soluzione D131/CDCA in rapporto 1:34, in solvente ACN/t-BuOH, dipping della durata di 5 h.
- **Elettrolita:** coppia redox  $I^-/I_3^-$  ottenuta a partire da una soluzione di acqua satura in CDCA e contenente NaI/I<sub>2</sub> in concentrazioni rispettivamente 3 M e 20 mM, gelificata per mezzo di gomma xantano.
- **Trattamento anodico superficiale:** per immersione in soluzione di TiCl<sub>4</sub> a concentrazione 40 mM a 70 °C per 30 min.

Come già anticipato nei capitoli precedenti ogni additivo viene provato in due diverse concentrazioni: 0.2 M e 0.4 M. Vengono chiuse due celle per ogni concentrazione ed esse vengono misurate a intervalli di tempo di 24 h e 48 h dalla loro chiusura, dopodiché vengono misurate a distanza di qualche giorno per controllarne i parametri e valutarne la stabilità nel tempo. I valori dei parametri fotovoltaici riportati in questo lavoro sono la media dei valori raccolti per le due celle dello stesso tipo a quell'intervallo di tempo, mentre per la rappresentazione delle curve J-V vengono scelti i dati relativi alla cella che dimostra le migliori performance. Dall'analisi di questi dati vengono costruite le curve di invecchiamento delle celle. Successivamente vengono preparate con gli stessi elettroliti delle celle dummy sulle quali vengono fatte delle misurazioni (EIS, voltammetria ciclica, etc.). Misurazioni fotoelettrochimiche vengono effettuate anche sulle celle stesse a distanza di 24 h dalla loro chiusura. Nel seguente capitolo verranno analizzati i risultati ottenuti per tutti i vari elettroliti esaminati.

### 5.1 Misure EIS

Come già discusso nel capitolo 3, le misure di spettroscopia a impedenza elettrochimica sono in grado di fornire informazioni relative ai vari fenomeni elettrochimici in gioco all'interno di una cella. È possibile ricavare le stesse informazioni da misure EIS condotte su celle complete e da misure EIS condotte su dummy, ad esempio la resistenza in serie  $R_s$ , la resistenza al controelettrodo  $R_{CT}$  e la resistenza alla diffusione degli ioni della coppia redox nell'elettrolita  $R_d$ . Le seguenti resistenze sono legate al diametro dei semicerchi dei vari segnali, come rappresentato in Figura 3.11.

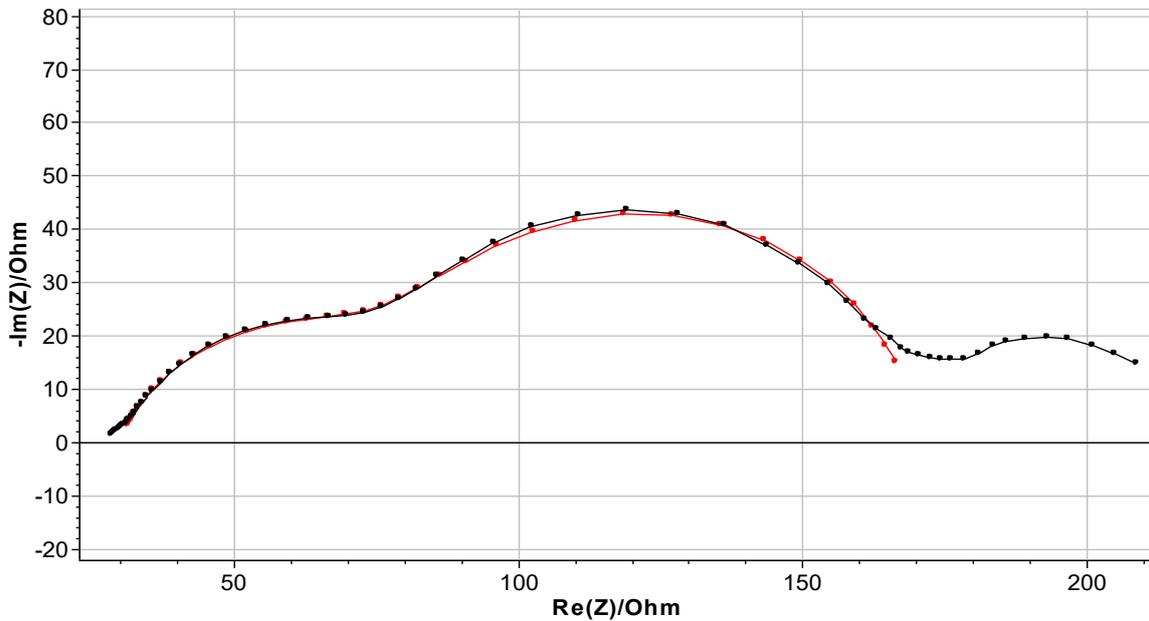
Per ricavare i vari valori sopraccitati a partire dalle misure EIS si effettua un fit delle curve ottenute, ovvero una modellizzazione del sistema facendo uso di un circuito equivalente. Uno dei circuiti più utilizzati per descrivere il sistema elettrochimico in esame, ovvero un elettrodo immerso in una soluzione contenente degli ioni disciolti, è il circuito equivalente di Randles:



**Figura 4.1** Rappresentazione del circuito di Randles [33].

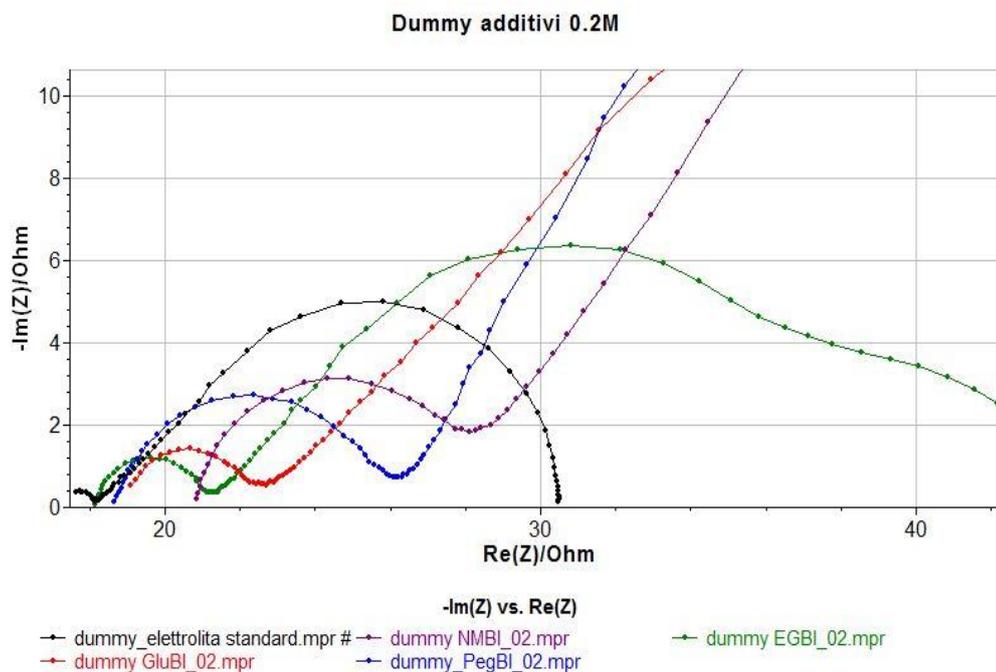
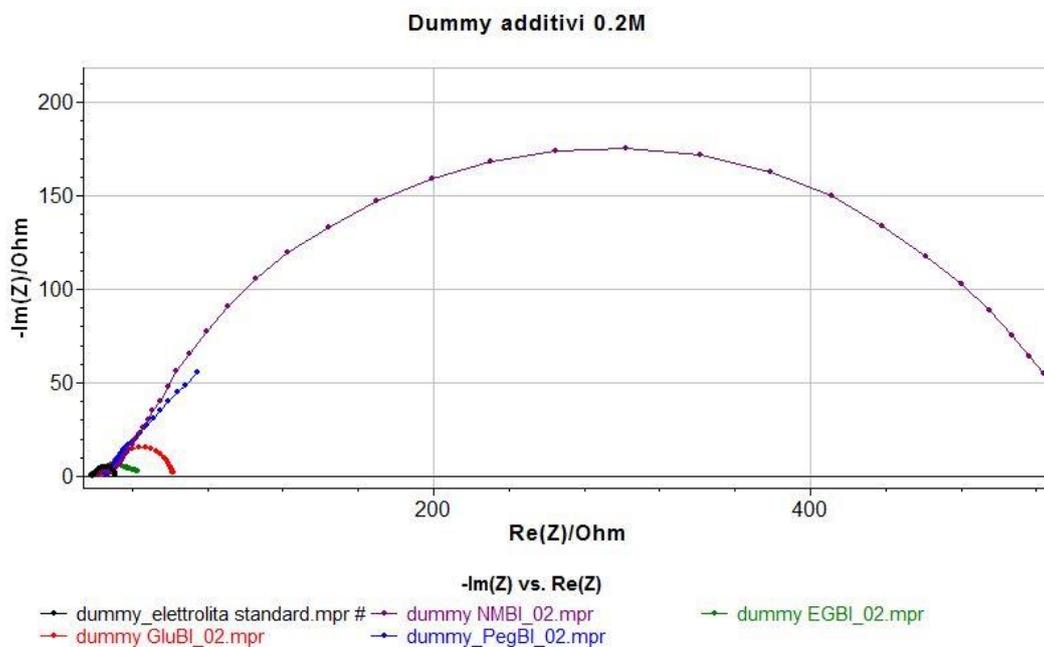
Questo circuito è particolarmente significativo se lo si usa per fittare delle curve derivanti da misurazioni su celle dummy, per l'analisi delle celle complete invece si utilizza un circuito leggermente modificato. Il processo di fit di una curva consiste nella costruzione di una seconda curva che si sovrapponga il più possibile alla prima. Nel fare ciò occorre individuare le parti della curva sperimentale da fittare e quelle invece non riconducibili al circuito equivalente scelto, e che richiedono quindi ulteriori approfondimenti (vedi grafico sottostante):

**Esempio di fitting**



**Figura 4.2** Esempio di fitting di una curva EIS di una cella.

La Figura 4.2 è riferita ad una cella completa in cui risultava particolarmente difficile fissare l'ultima parte della curva che rappresenta il termine diffusivo. Di seguito si riportano a titolo d'esempio le curve EIS delle dummy cell dei quattro additivi introdotti con concentrazione pari a 0.2 M.



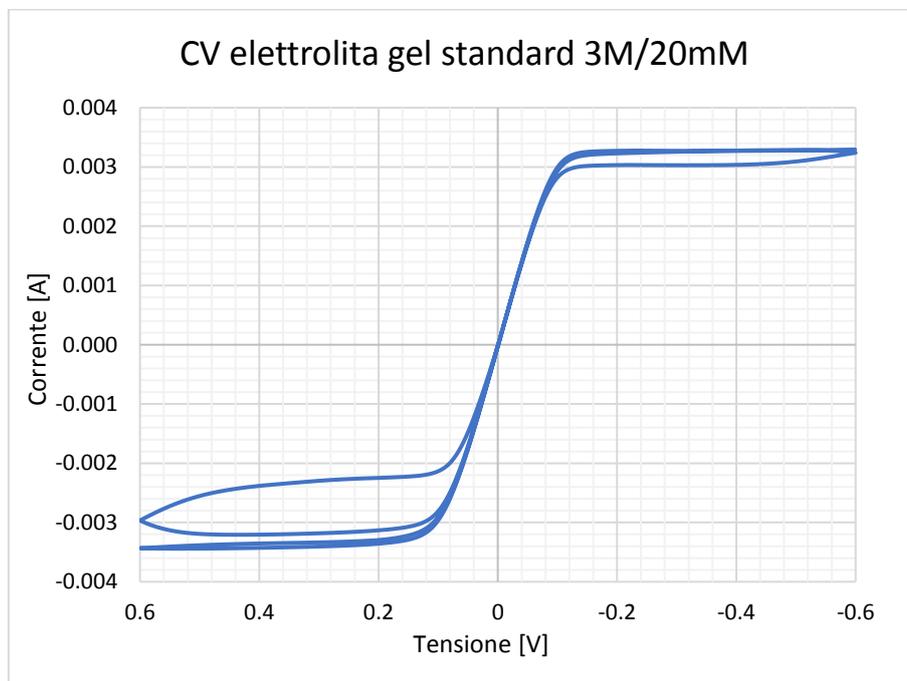
**Figura 4.3** EIS dummy cells additivate 0.2 M con zoom sulla zona a resistenze minori.

Si osserva che tutti gli altri additivi dimostrano comportamento simile, ovvero hanno una resistenza legata al fenomeno della ricombinazione al fotoanodo estremamente maggiore di quella dell'elettrolita standard quindi intuitivamente tutti gli additivi dovrebbero permettere alle celle di raggiungere valori di  $V_{OC}$  maggiori. Si vedrà, nel prosieguo quella trattazione, la valutazione quantitativa di questo effetto tramite misure I-V.

## 5.2 CV e curve di Tafel

Dalle misure di voltammetria ciclica come già discusso nei paragrafi precedenti è possibile ottenere un valore di corrente limite che va successivamente confrontato con i valori di corrente effettivamente ottenuti in cella. Se la corrente sviluppata in cella risulta essere inferiore alla corrente limite significa che il sistema sta funzionando bene, se invece in cella si riscontrano delle correnti analoghe a quella limite significa che il sistema ha problemi dati dalla limitazione della diffusione della coppia redox nell'elettrolita. Le misurazioni CV vengono effettuate con i seguenti parametri: si parte da una tensione iniziale pari a 0 V per arrivare ad un massimo di 0.6 V; dopodichè la cella viene portata a -0.6 V e poi nuovamente a 0 V. Si effettua l'esperimento con una velocità di scansione pari a 0.005 V/s.

Di seguito si riporta l'andamento della curva CV dell'elettrolita standard:

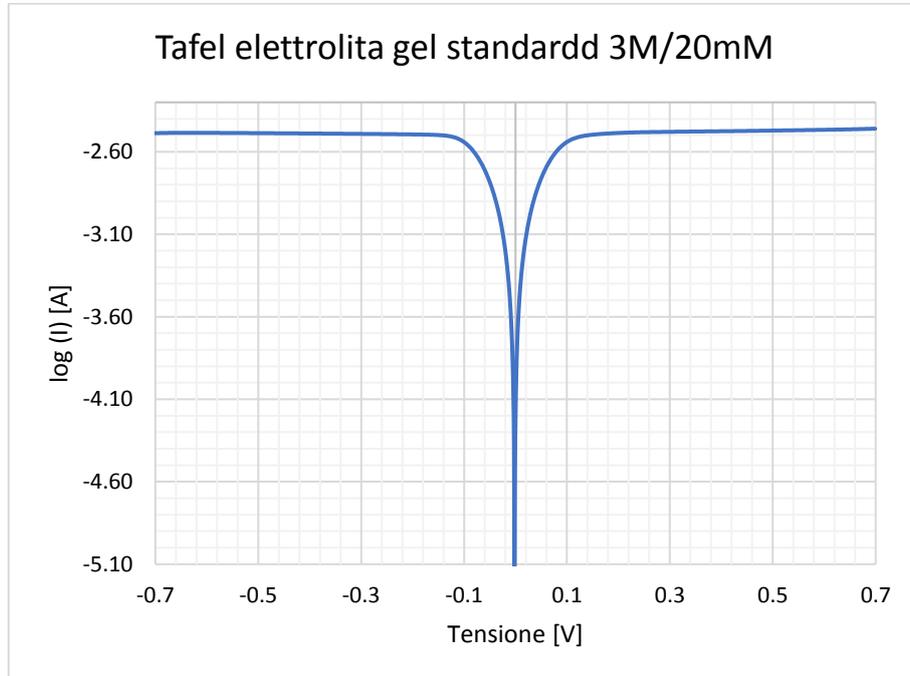


**Figura 4.4** Curva CV relativa all'elettrolita standard.

Dalla seguente si ricava un valore di  $I_{lim} = 0.00324$  A. Dividendo questo valore per l'area utile della cella che è pari a  $0.025$   $cm^2$  si ottiene il valore di  $J_{lim} = 0.1296$   $A/cm^2$ . Sappiamo

dunque che la  $J_{SC}$  di una cella con elettrolita standard deve stare necessariamente sotto questo valore altrimenti significa che il sistema non sta operando in condizioni idonee.

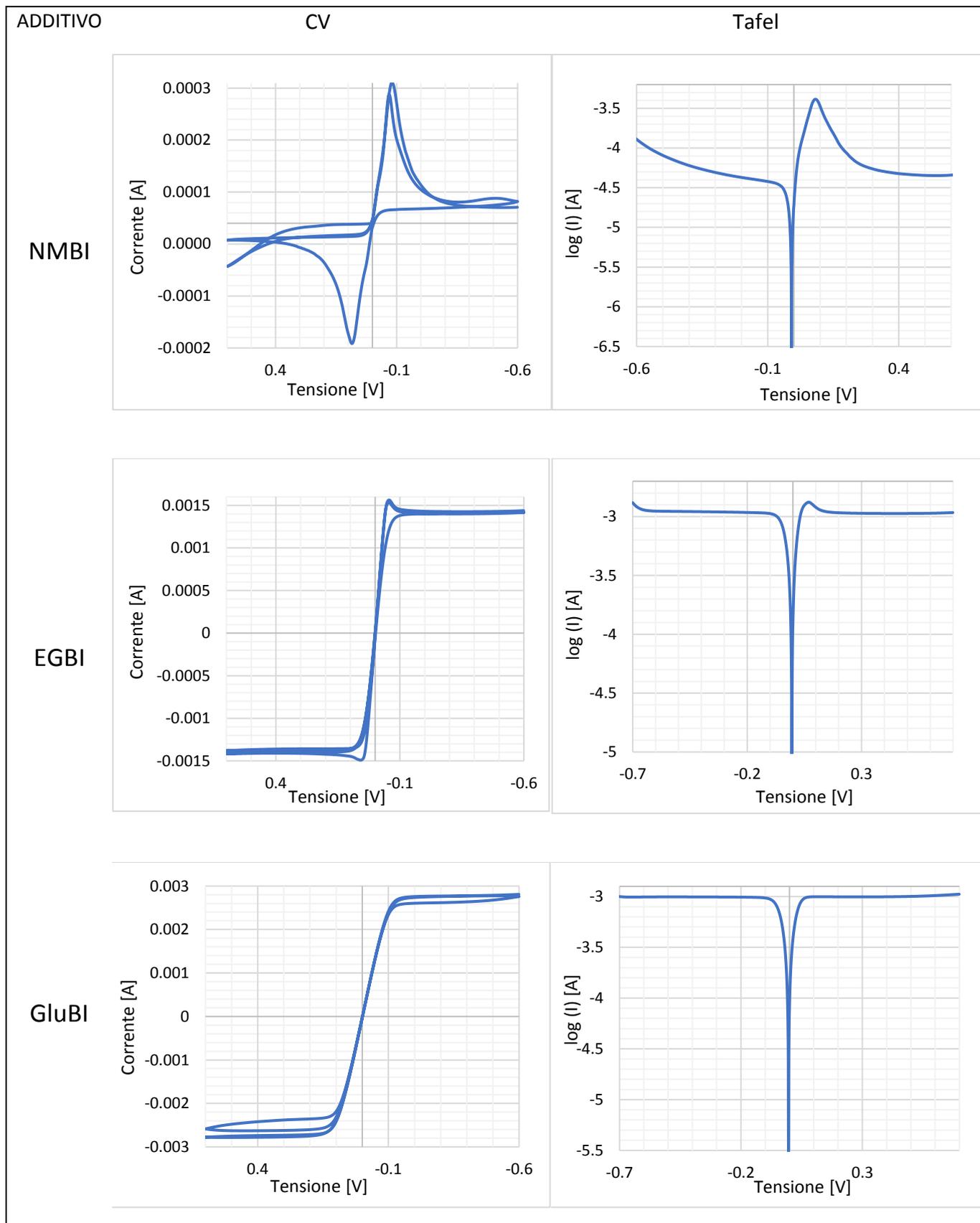
La curva Tafel misurata con l'elettrolita standard, invece, è la seguente:

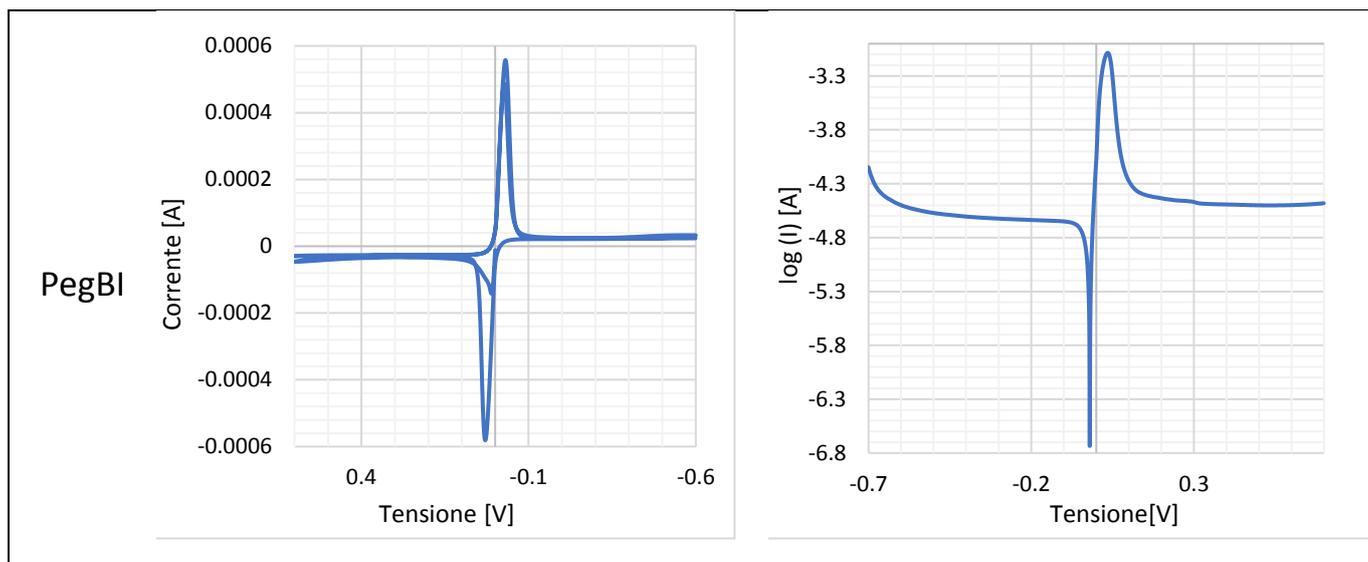


**Figura 4.5** Curva di Tafel relativa all'elettrolita standard.

A seguire, a titolo d'esempio, sono state riportate in tabella le curve CV e Tafel relative ai vari additivi testati alla concentrazione di 0.2 M.

**Tabella 4.1** Raccolta delle varie curve CV e Tafel riferite agli elettroliti con 0.2 M di additivo.





Segue una tabella che raccoglie i valori di  $J_{lim}$  dei vari additivi al variare della concentrazione.

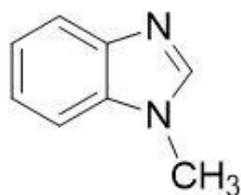
**Tabella 4.2** Valori di  $J_{lim}$  dei vari additivi a 0.2 M e 0.4 M.

Additivo	$J_{lim}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	
	0.2 M	0.4 M
NMBI	0.010	0.011
EGBI	0.057	0.034
GluBI	0.111	0.036
PegBI	0.023	0.021

## 5.3 Misure I-V e parametri fotovoltaici

### 5.3.1 Additivo NMBI

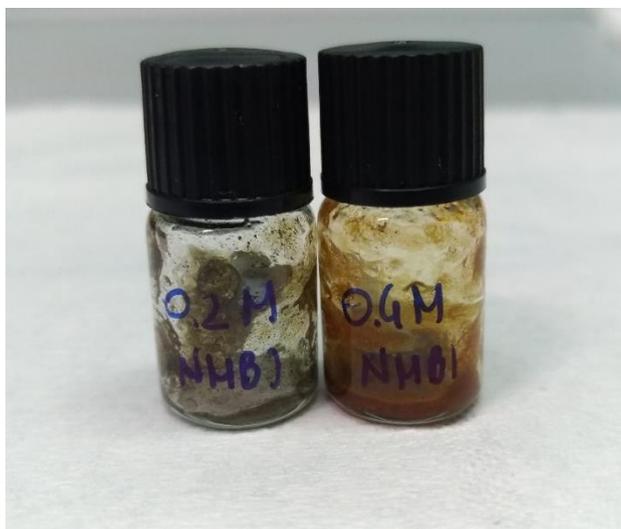
Come già discusso nel capitolo 2 le performance delle celle, in particolare la  $V_{oc}$ , può essere migliorata facendo uso di additivi, principalmente composti eterociclici contenenti azoto. L'1-metilbenzimidazolo è uno degli additivi analizzati e deriva dalla sostituzione dell'idrogeno con un gruppo metile.



NMBI

**Figura 4.6** Struttura dell'additivo NMBI.

L'aspetto finale dell'elettrolita gel cambia leggermente in base alla concentrazione di NMBI aggiunta, come è possibile osservare dall'immagine sottostante.



**Figura 4.7** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Il gel ottenuto in entrambi i casi è piuttosto omogeneo anche se in alcuni punti si possono osservare delle disuniformità, in particolare nel caso del gel a 0.2 M.

In cella l'additivo NMBI ha un effetto deleterio sulla quasi totalità dei parametri fotovoltaici, esclusa la  $V_{oc}$ , com'è possibile osservare dalla seguente tabella che raccoglie i risultati delle celle appena chiuse (tempo 0 h):

**Tabella 4.3** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 0 h.

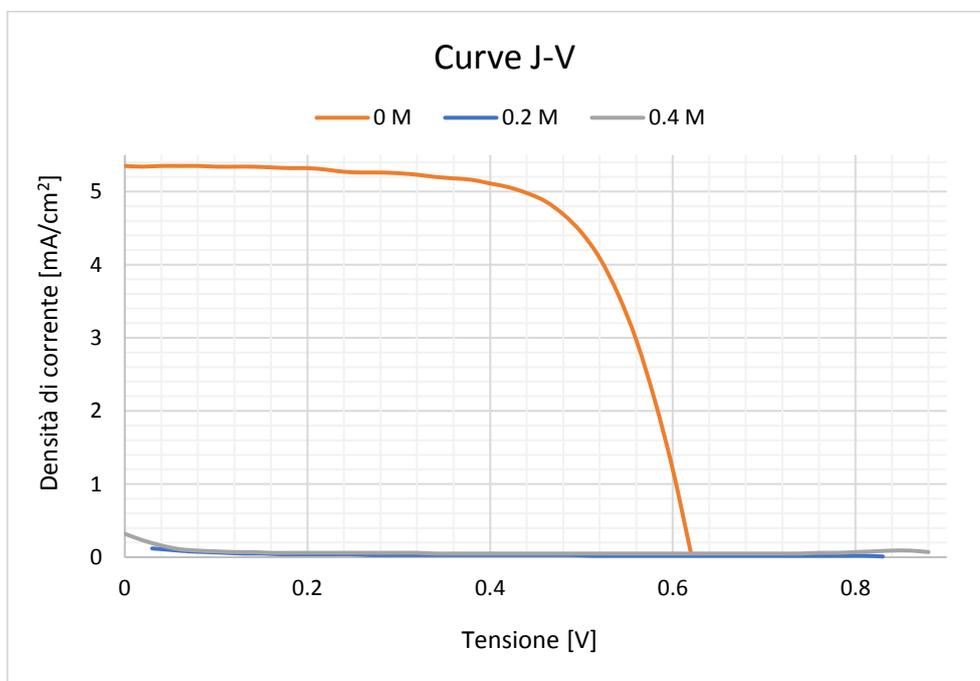
Conc. [M]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	617	5.36	67.7	2.24
0.2	805	0.06	26.0	0.02
0.4	868	0.13	43.6	0.05

Una successiva raccolta dati è stata effettuata a distanza di 24 h dalla chiusura delle celle, confermando quanto già osservato a tempo 0 h:

**Tabella 4.4** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

Conc. [M]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	632	5.15	66	2.15
0.2	111	0.05	91	0.00
0.4	72	0.10	103	0.00

È possibile anche osservare l'andamento delle curve J-V raccolte nel seguente grafico il quale evidenzia il netto peggioramento dei valori della densità di corrente in seguito all'aggiunta dell'additivo:



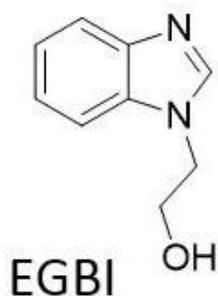
**Figura 4.8** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di  $J_{sc}$  con quelli riportati nella Tabella 4.2 si vede che sia per le celle prive di additivo che per quelle additivate essi sono inferiori alle  $J_{lim}$  rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica.

In conclusione, è possibile osservare come l'NMBI non sia adatto ad essere utilizzato quale additivo nelle celle il cui mediatore redox sia la coppia iodio/ioduro in quanto provoca decisi peggioramenti della densità di corrente, del FF e dunque della conversione finale della cella. Per questo motivo le seguenti celle non sono state più monitorate nel tempo, di conseguenza per questo sistema mancano i dati relativi all'invecchiamento delle curve.

### 5.3.2 Additivo EGBI

Il secondo additivo testato è l'etilenglicole-benzimidazolo (EGBI) ottenuto per sostituzione di un idrogeno con una molecola di glicole etilenico.



**Figura 4.9** Struttura dell'additivo EGBI.

L'aspetto dell'elettrolita additivato è il seguente:



**Figura 4.10** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Il gel ottenuto in entrambi i casi è piuttosto omogeneo anche se è possibile osservare una leggera torbidità nel caso del gel a 0.2 M di EGBI. Il colore dell'elettrolita gel inoltre rimane piuttosto inalterato a differenza del caso precedente dell'additivo NMBI che invece tendeva a scurirlo.

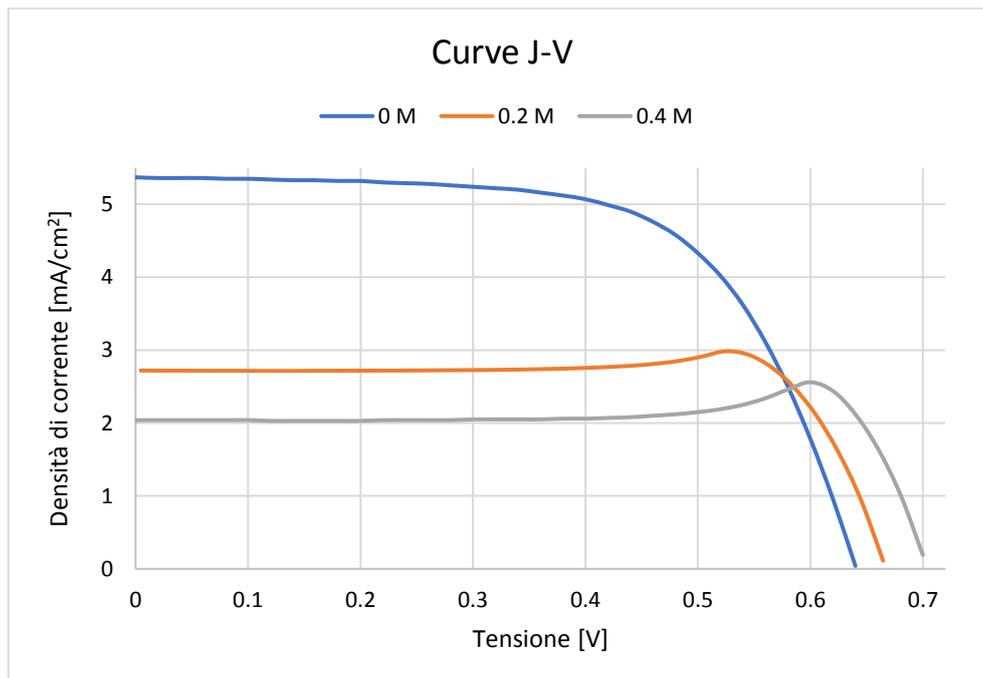
È possibile osservare nella seguente tabella quali sono i parametri delle celle a 24 h dalla loro chiusura:

**Tabella 4.5** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

Conc. [M]	V <sub>OC</sub> [mV]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	625	5.1	64.7	2.03
0.2	664	2.7	88.6	1.60
0.4	696	2.0	107.5	1.50

In cella l'additivo EGBI ha un effetto positivo principalmente sulla V<sub>OC</sub>, tende a far diminuire la J<sub>SC</sub> tuttavia non in maniera così marcata come il precedente additivo NMBl. Si riscontra anche un importante aumento del FF che nel caso dell'additivo a concentrazione 0.4 M supera il 100%. Essendo tuttavia il FF fortemente dipendente dalla risposta del sistema all'applicazione della tensione al fine della misura e di conseguenza dalla velocità di scansione, semplicemente andando a diminuire quest'ultimo si riscontrano valori più attendibili del FF.

Utilizzando uno step di 20 mV per la scansione J-V si ottengono le seguenti curve:



**Figura 4.11** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

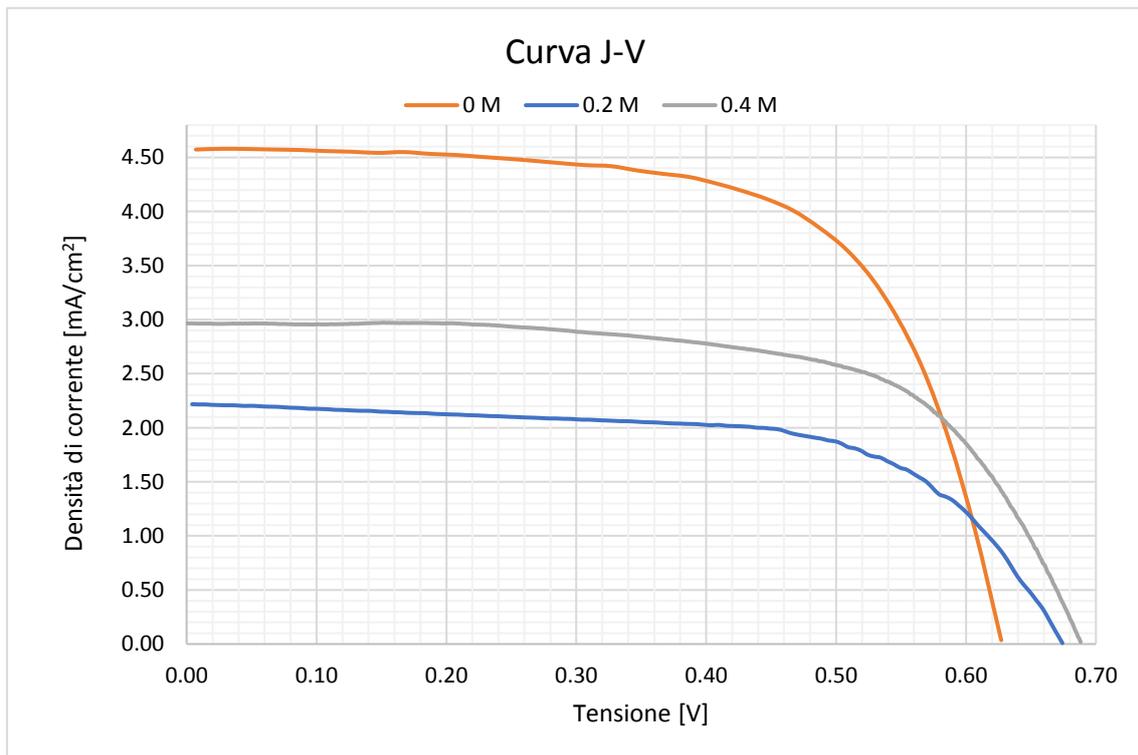
Osservando le curve J-V sono immediatamente visibili gli effetti della risposta ritardata delle celle additate alla scansione sotto forma di picchi presenti in corrispondenza di 0.5-0.6 V; ciò porta a falsare i valori di FF precedentemente mostrati in tabella.

Per avere una corretta valutazione delle curve J-V si è deciso di assemblare un ulteriore set di celle per poterne effettuare le misure con una velocità di scansione inferiore in modo da permettere al sistema di portarsi all'equilibrio e ottenere così delle curve prive di picchi. I valori dei parametri fotovoltaici di questo secondo set di misure sono di seguito riportati:

**Tabella 4.6** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h del secondo set di celle.

Conc. [M]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	624	4.39	65.65	1.80
0.2	674	2.22	62.47	0.94
0.4	690	2.99	63.69	1.31

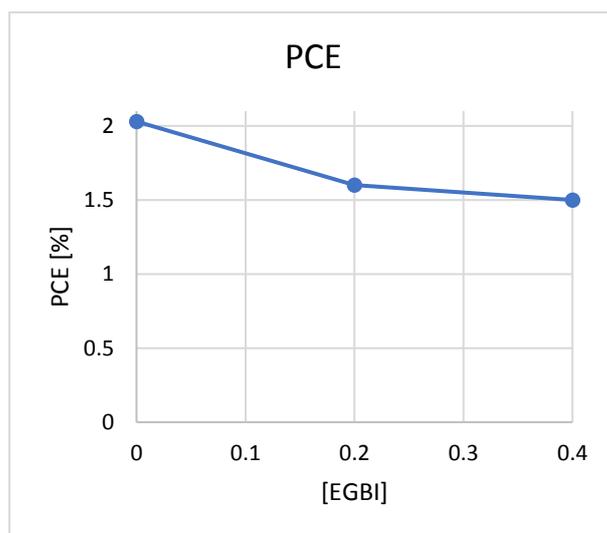
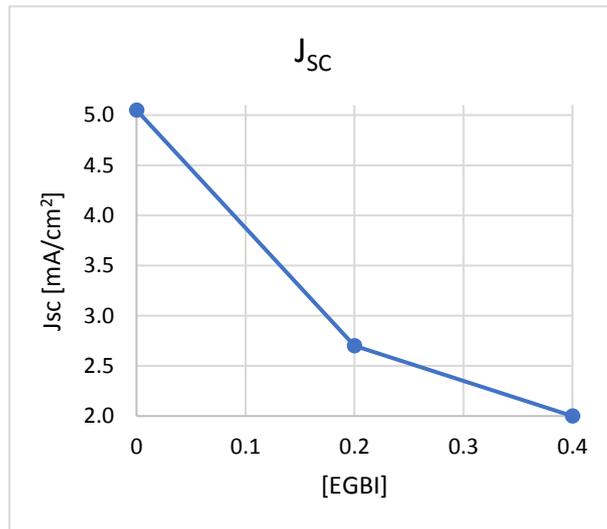
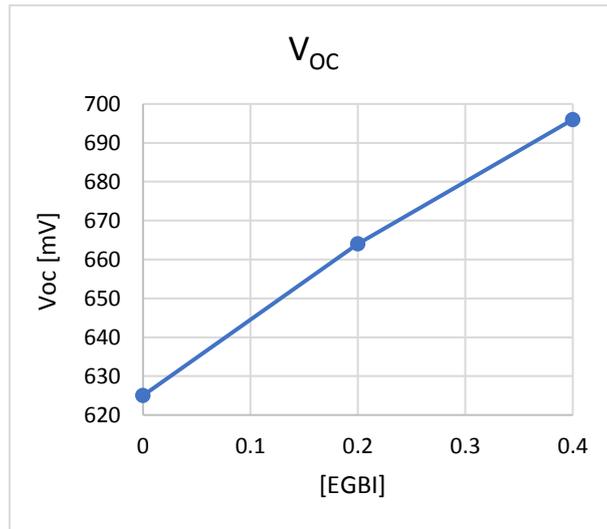
Effettuando su queste celle una misura J-V utilizzando una velocità di scansione di 1 mV si ottengono le seguenti curve:



**Figura 4.12** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di J<sub>sc</sub> con quelli riportati nella tabella 4.2 si vede che sia per le celle prive di additivo che per quelle additivate essi sono inferiori alle J<sub>lim</sub> rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica.

Sempre facendo riferimento ai risultati raccolti a distanza di 24 h dalla chiusura del primo set di celle, è possibile costruire dei grafici dei valori che i vari parametri fotovoltaici assumono al variare della concentrazione dell'elettrolita in cella al fine di valutare la migliore concentrazione da utilizzare per ottenere le performance migliori in cella.



**Figura 4.13** Andamento dei principali parametri fotovoltaici al variare della concentrazione di additivo aggiunto.

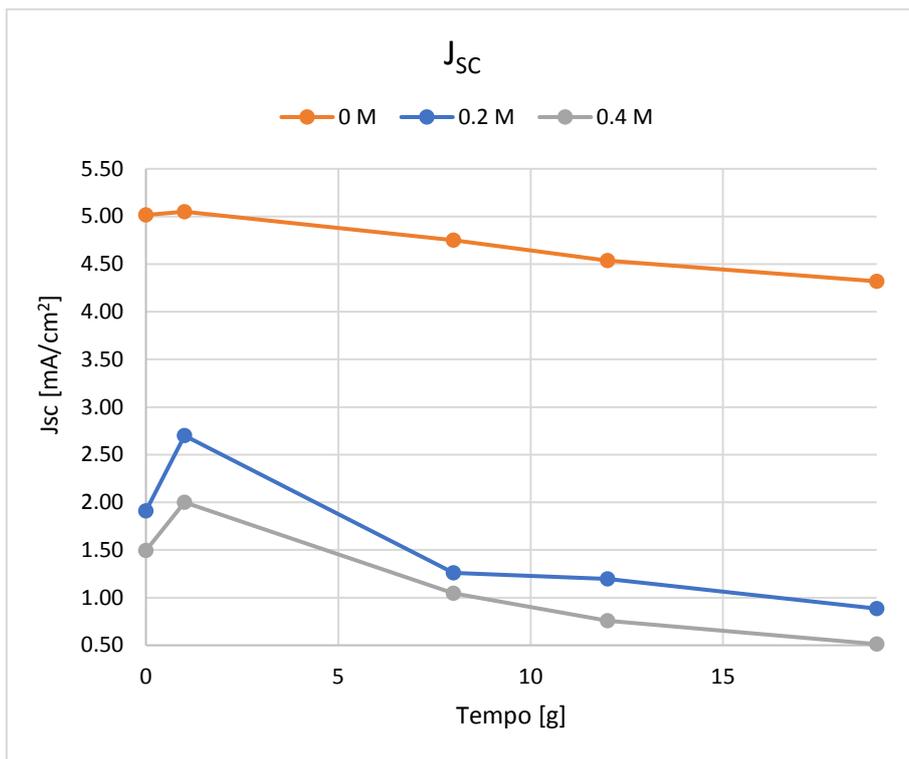
Si nota dai precedenti grafici come il principale effetto dell'additivo sia quello di incrementare la  $V_{OC}$ , che aumenta infatti all'aumentare della concentrazione di additivo fino a raggiungere il massimo alla concentrazione di 0.4 M. L'andamento della densità di corrente è, invece, esattamente opposto a quello della  $V_{OC}$ : essa va infatti diminuendo all'aumentare della concentrazione di additivo per poi raggiungere un minimo in corrispondenza della massima concentrazione di EGBI aggiunto. L'effetto complessivo sul rendimento della cella infine è leggermente peggiorativo.

### 5.3.2.1 Prove di aging

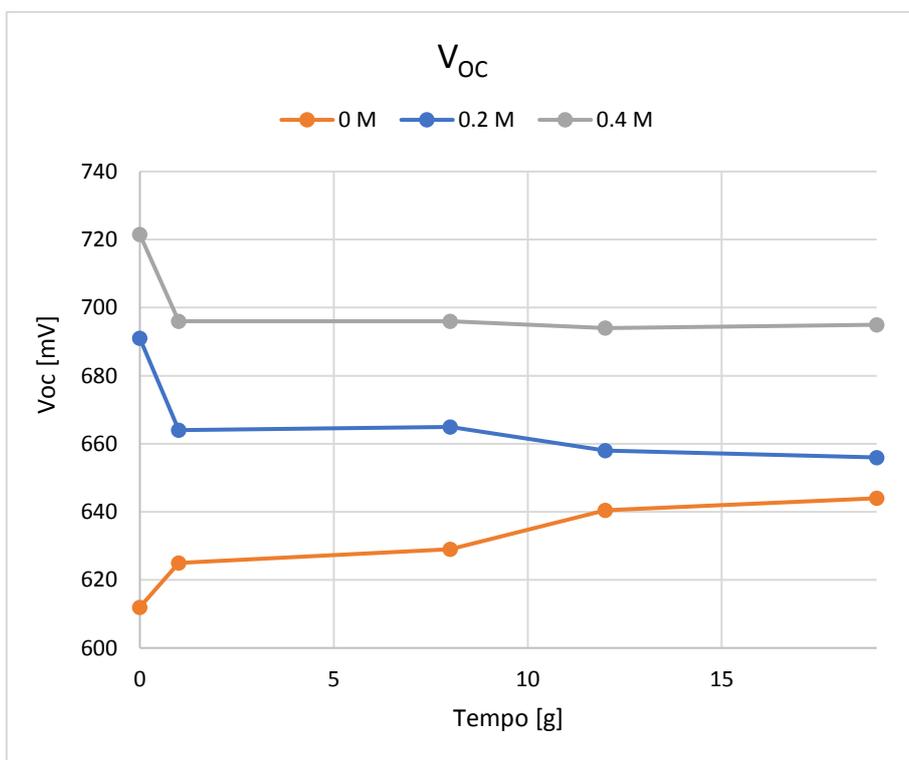
Le celle sono state monitorate per 19 giorni fino a quando hanno mostrato un importante peggioramento dei parametri inizialmente rilevati dando così la possibilità di valutare complessivamente la stabilità di queste nel tempo e di costruire delle curve di aging riferite ai principali parametri fotovoltaici. I dati e le curve sono riportati di seguito:

**Tabella 4.7** Raccolta dei dati fotovoltaici nel tempo.

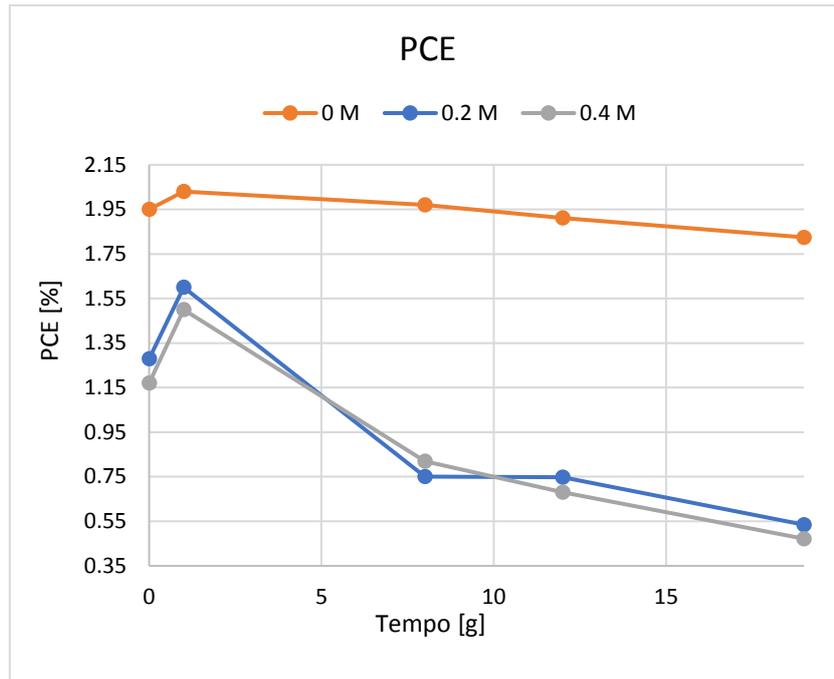
Giorni	Conc. [M]	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	0	612	5.02	64.8	1.95
	0.2	691	1.91	97.6	1.28
	0.4	722	1.50	111.2	1.17
1	0	625	5.05	64.7	2.03
	0.2	664	2.70	88.6	1.60
	0.4	696	2.00	107.5	1.50
8	0	629	4.75	64.9	1.97
	0.2	665	1.26	89.8	0.75
	0.4	696	1.05	113.0	0.82
12	0	641	4.54	65.8	1.91
	0.2	658	1.20	94.9	0.75
	0.4	694	0.76	129.3	0.68
19	0	644	4.32	65.7	1.82
	0.2	656	0.89	92.0	0.53
	0.4	695	0.51	132.5	0.47



**Figura 4.14** Andamento della  $J_{sc}$  nel tempo.



**Figura 4.15** Andamento della  $V_{oc}$  nel tempo.

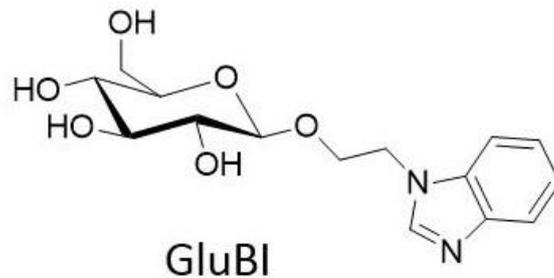


**Figura 4.16** Andamento della PCE nel tempo.

Per tutti i parametri fotovoltaici è possibile osservare un peggioramento (più o meno marcato) nel tempo, qualsiasi sia la concentrazione dell'additivo presa in considerazione. Nelle prime 24 h dalla chiusura le celle tendono a migliorare leggermente dal punto di vista della  $J_{SC}$ , peggiorano invece per quanto riguarda la  $V_{OC}$ .

### 5.3.3 Additivo GluBI

Il terzo additivo testato è il glucosio-benzimidazolo (GluBI) ottenuto per sostituzione di un idrogeno con una molecola di glucosio.



**Figura 4.17** Struttura dell'additivo GluBI.

L'aspetto dell'elettrolita additivato è il seguente:



**Figura 4.18** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Il gel ottenuto in entrambi i casi è molto disomogeneo, presenta un aspetto grumoso, una consistenza molto densa e, soprattutto, una variazione cromatica verso il blu. Questo aspetto è causato dalla presenza dell'unità glicosilata all'interno dell'additivo, che tende verosimilmente a complessare le specie a base iodio dell'elettrolita in analogia con quanto avviene per il noto "effetto amido".

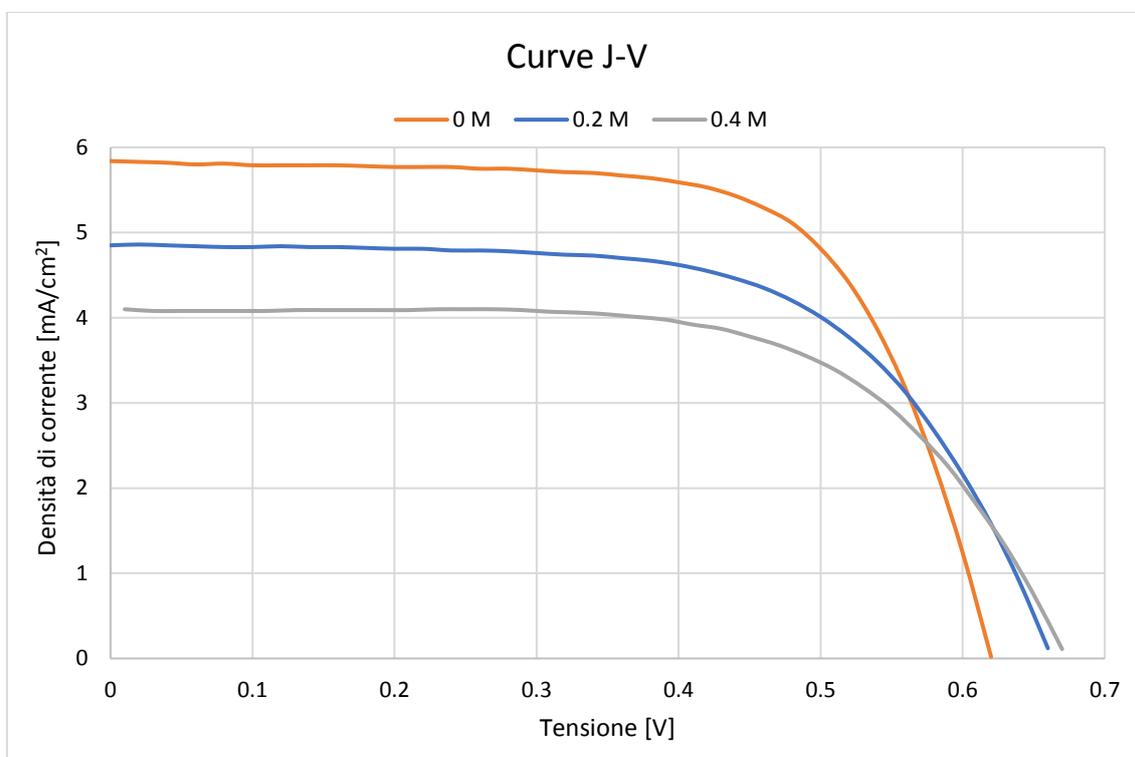
In cella l'additivo GluBI ha un effetto positivo principalmente sulla  $V_{OC}$ , tende a far diminuire la  $J_{SC}$  in maniera tuttavia meno marcata del precedente additivo EGBI. Si osserva che gli effetti positivi sono più evidenti se consideriamo la concentrazione 0.2

M, incrementando ulteriormente a 0.4 M otteniamo un miglioramento della  $V_{OC}$  ma un peggioramento piuttosto evidente della  $J_{SC}$ , che complessivamente fa decrescere la PCE. È possibile osservare nella seguente tabella quali sono i parametri delle celle a 24 h dalla loro chiusura:

**Tabella 4.8** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

Conc. [M]	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	633	5.32	68.0	2.28
0.2	659	4.86	62.8	2.01
0.4	676	3.94	65.5	1.74

Effettuando su queste celle una misura J-V utilizzando uno step di scansione di 20 mV si ottengono le seguenti curve:



**Tabella 4.9** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di  $J_{SC}$  con quelli riportati nella Tabella 4.2 si osserva che per le celle prive di additivo e per quelle additivate allo 0.2 M essi sono inferiori alle  $J_{lim}$  rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica, mentre per la concentrazione 0.4 M si osserva una  $J_{SC}$  leggermente maggiore della  $J_{lim}$ , indice di qualche problema di diffusione all'interno dell'elettrolita.

Visti i risultati interessanti osservati per questo additivo, è stato condotto un secondo set di esperimenti utilizzando questa volta un elettrolita più concentrato (NaI/I<sub>2</sub>

rispettivamente 5 M e 33 mM) in modo da valutare se le prestazioni delle celle potessero migliorare aumentando il quantitativo di ioni a disposizione per le reazioni della cella (considerando, peraltro, che una parte di specie a base iodio viene complessata dalle unità glicosidiche). L'aspetto finale dei gel ottenuti è effettivamente cambiato di molto:



**Figura 4.19** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

In questo caso si osserva uno schiarimento dei gel all'aumentare della concentrazione di additivo, al contrario di quanto avvenuto in precedenza utilizzando l'elettrolita meno concentrato. Anche la consistenza risulta più omogenea e meno grumosa rispetto al caso precedente.

In questo secondo set i parametri delle celle a 24 h dalla loro chiusura sono i seguenti:

**Tabella 4.10** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

CELLA	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	578	5.05	63.80	1.86
0.2	647	4.86	60.38	1.90
0.4	651	3.82	60.84	1.51

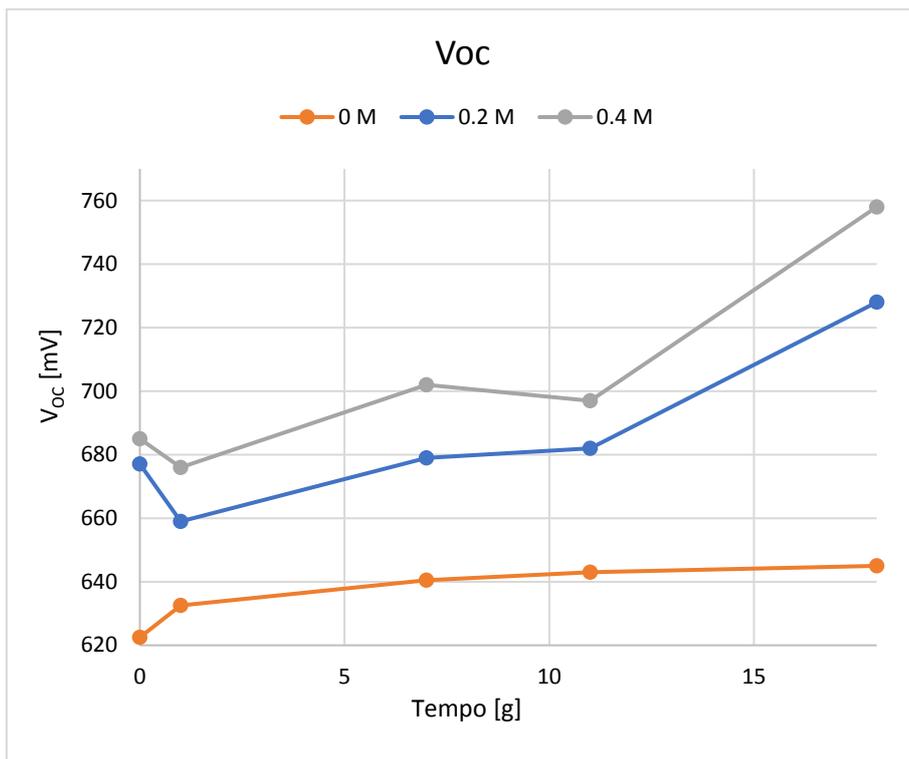
Rispetto al caso dell'elettrolita 3M/20mM si osserva un leggero peggioramento delle celle standard in termini di  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  probabilmente dovuto all'eccessivo quantitativo di ioni in soluzione. La presenza dell'additivo porta ad un notevole incremento di  $V_{oc}$  e un leggero decremento di  $J_{sc}$ , che portano complessivamente ad una migliore PCE rispetto al caso standard. Anche in questo caso la concentrazione ottimale risulta essere di 0.2 M, mentre un ulteriore aumento porta da un'eccessiva diminuzione della  $J_{sc}$ .

### 5.3.3.1 Prove di aging

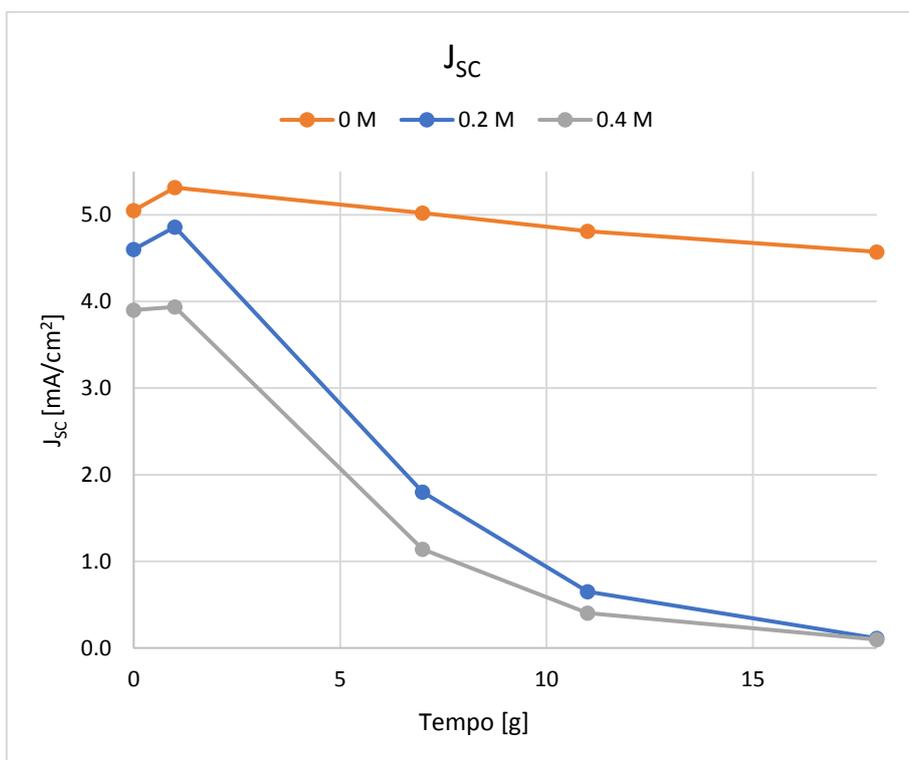
Le prime celle assemblate sono state monitorate per 18 giorni fino a quando hanno mostrato un importante peggioramento dei parametri inizialmente rilevati, dando così la possibilità di valutare complessivamente la stabilità di queste nel tempo e di costruire delle curve di aging riferite ai principali parametri fotovoltaici. I dati e le curve sono riportati di seguito:

**Tabella 4.11** Raccolta dei dati fotovoltaici nel tempo.

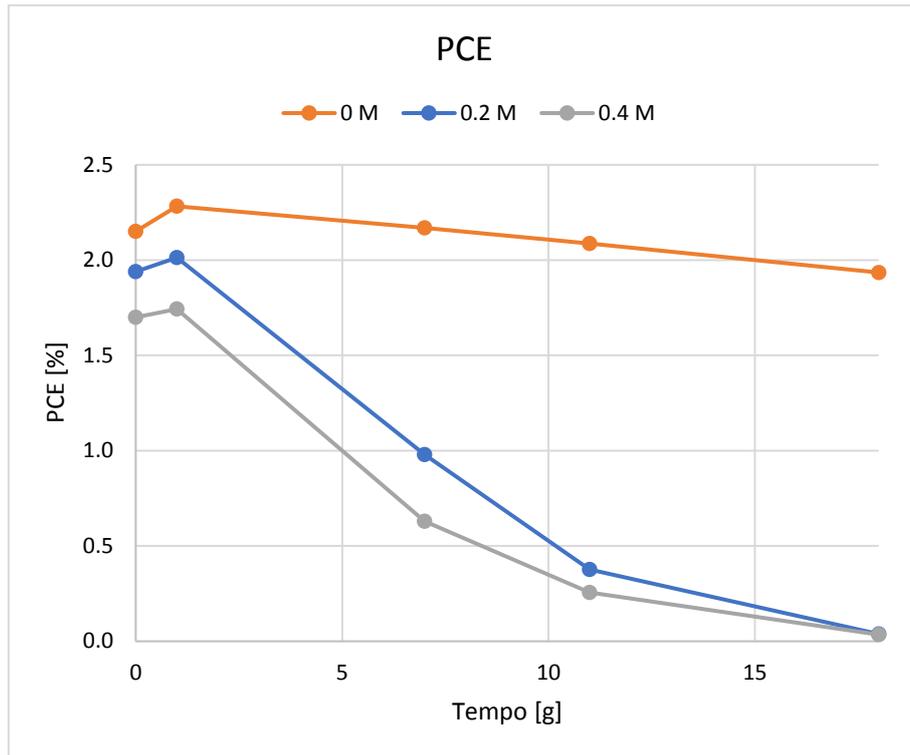
Giorni	Conc. [M]	V <sub>OC</sub> [mV]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	0	623	5.05	67.55	2.15
	0.2	677	4.60	62.20	1.94
	0.4	685	3.90	63.10	1.70
1	0	633	5.32	67.97	2.28
	0.2	659	4.86	62.76	2.01
	0.4	676	3.94	65.47	1.74
7	0	641	5.02	67.50	2.17
	0.2	679	1.80	79.50	0.98
	0.4	702	1.14	78.10	0.63
11	0	643	4.81	67.80	2.09
	0.2	682	0.65	84.62	0.38
	0.4	697	0.41	90.71	0.26
18	0	645	4.57	65.53	1.94
	0.2	728	0.11	46.46	0.04
	0.4	758	0.10	47.03	0.03



**Figura 4.20** Andamento della  $V_{oc}$  nel tempo.



**Figura 4.21** Andamento della  $J_{sc}$  nel tempo.

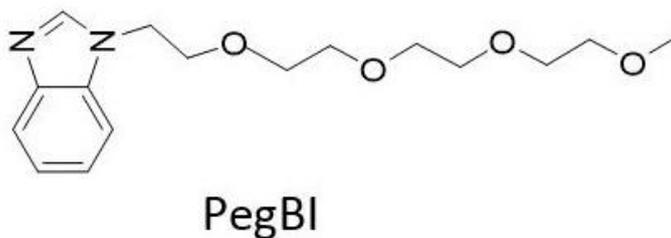


**Figura 4.22** Andamento della PCE nel tempo.

Dall'analisi delle curve di aging è possibile osservare come la  $V_{oc}$  tenda a migliorare in maniera discontinua nel tempo a differenza di tutti gli altri parametri che invece decrescono. Nelle prime 24 h dalla chiusura le celle tendono a migliorare leggermente sia dal punto di vista della  $J_{sc}$  che dal punto di vista della  $V_{oc}$ .

### 5.3.4 Additivo PegBI

Il quarto additivo testato è polietilenglicole-benzimidazolo (PegBI) ottenuto per sostituzione di un idrogeno con una molecola di glicole etilenico.



**Figura 4.23** Struttura dell'additivo PegBI.

L'aspetto dell'elettrolita additivato è il seguente:



**Figura 4.24** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Il gel ottenuto è piuttosto omogeneo, la consistenza è buona e non si rilevano grumi. L'aggiunta dell'additivo non modifica di molto la colorazione rispetto a quella dell'elettrolita gel standard.

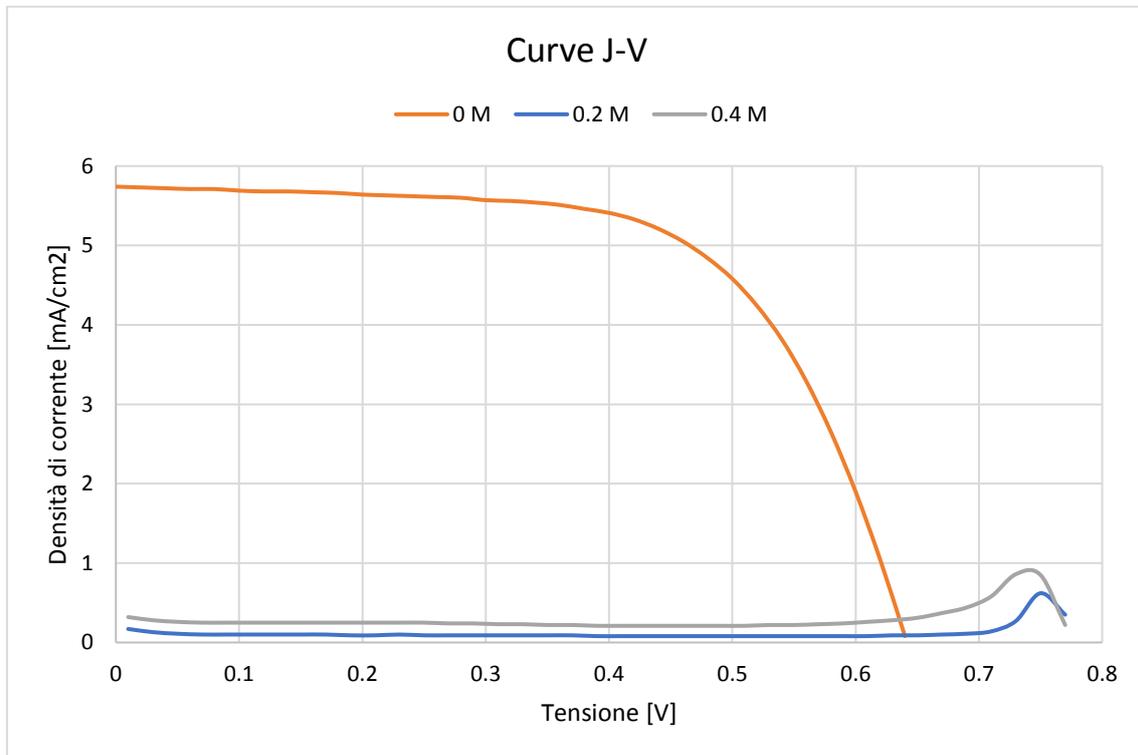
È possibile osservare nella seguente tabella quali sono i parametri delle celle a immediatamente dopo dalla loro chiusura:

**Tabella 4.12** Raccolta dei dati fotovoltaici a 0h.

Conc. [M]	V <sub>OC</sub> [mV]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	639	5.60	64.8	2.34
0.2	769	0.11	527	0.47
0.4	773	0.18	441	0.64

Si vede come in cella l'additivo PegBI ha un effetto positivo principalmente sulla V<sub>OC</sub>, tende a far diminuire la J<sub>SC</sub> in maniera molto più marcata rispetto ai precedenti additivi che complessivamente si traduce in valori di PCE molto bassa. Questa tendenza fa sì che l'additivo non sia adatto per l'utilizzo in questo tipo di sistemi.

È possibile anche osservare l'andamento delle curve J-V (step 20 mV) raccolte nel seguente grafico il quale evidenzia il netto peggioramento dei valori della densità di corrente in seguito all'aggiunta dell'additivo:



**Figura 4.25** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Si osserva anche un notevole ritardo del sistema nel rispondere alla scansione con formazione di picchi e conseguentemente valori di FF molto elevati. In questo caso, diversamente da quanto accaduto nel caso dell'additivo EGBI, non è stato assemblato un ulteriore set di celle per effettuare misurazioni più accurate in quanto come detto precedentemente l'additivo non è adatto all'utilizzo in questo tipo di sistema, non si ha dunque molto interesse nell'approfondirne lo studio. Analogo ragionamento è stato fatto per quanto riguarda le prove di invecchiamento.



## 6. Sistema Cobalto – risultati sperimentali

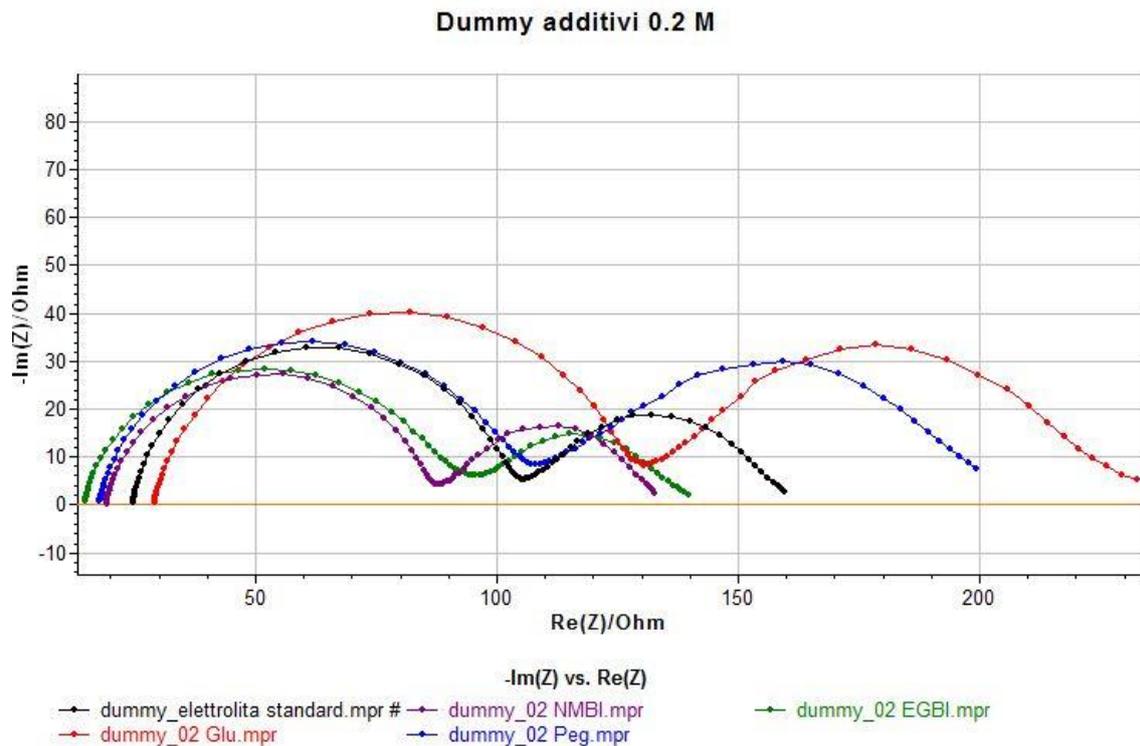
Nel seguente capitolo verranno analizzati i risultati ottenuti per quanto riguarda il sistema a base cobalto, e che ha le seguenti caratteristiche:

- **Colorante:** soluzione di MK-2 in rapporto 1:34 col CDCA, in solvente ACN/t-BuOH/Tol, dipping della durata pari a 15 h.
- **Elettrolita:** coppia redox  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$  ottenuta a partire da una soluzione di acqua satura in CDCA e con aggiunta di  $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  /  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_3$  in concentrazioni rispettivamente 0.18 M e 0.06 M; l'elettrolita è poi gelificato per mezzo di gomma xantano.
- **Trattamento anodico superficiale:** spray pirolisi + immersione in soluzione di  $\text{TiCl}_4$  in concentrazione 20 mM a 70 °C per 30 min.

Esattamente come nel capitolo precedente ogni additivo viene provato inizialmente in due diverse concentrazioni: 0.2 M e 0.4 M. Per alcuni additivi sono state provate altre concentrazioni (ad es. 0.1 M e 0.6 M) in seguito ad una prima analisi dei dati in modo da ricercare la concentrazione ottimale di additivo. Vengono chiuse due celle per ogni concentrazione ed esse vengono misurate a intervalli di tempo di 24 h e 48 h dalla loro chiusura, dopodiché vengono misurate a distanza di qualche giorno per controllarne i parametri e valutarne la stabilità nel tempo. I valori dei parametri fotovoltaici riportati in questo lavoro sono la media dei valori raccolti per le due celle dello stesso tipo a quell'intervallo di tempo, mentre per la rappresentazione delle curve J-V vengono scelti i dati relativi alla cella che dimostra le migliori performance. Dall'analisi di questi dati vengono costruite le curve di invecchiamento delle celle. Successivamente vengono preparate con gli stessi elettroliti delle celle dummy sulle quali vengono fatte delle misure (EIS, voltammetria ciclica, etc.). Misure fotoelettrochimiche vengono effettuate anche sulle celle stesse a distanza di 24 h dalla loro chiusura. Nel seguente capitolo verranno analizzati i risultati ottenuti per tutti i vari elettroliti esaminati.

### 6.1 Misure EIS

Anche nel caso delle celle al cobalto sono state effettuate le misure EIS su una serie di dummy cell con elettrolita standard e additivato; di seguito vengono riportate le curve:



**Figura 5.1** EIS di dummy cells additivate (0.2 M) con diverse specie, con zoom sulla zona ad alte frequenze.

Come si osserva fin da subito l'andamento delle curve EIS di questi additivi sulle celle a base cobalto sono molto più regolari rispetto a quelle osservate nella figura 4.3 per quanto riguarda gli stessi additivi sul sistema iodio. Questo fa presumere che questi additivi siano più adatti a questo tipo di sistema a base cobalto piuttosto che per quello a base iodio.

Attuando dei fit delle curve è possibile calcolare quelle che sono le resistenze dei vari fenomeni, utili in seguito a spiegare determinati comportamenti di questi additivi in cella.

Ricordando che:

4.  $R_1$ : resistenza legata alla serie, ovvero la somma delle resistenze poste da cavi + vetro conduttore.
5.  $R_2$ : resistenza legata al trasferimento di carica all'interfaccia Pt/elettrolita.
6.  $R_3$ : resistenza legata alla diffusione degli ioni della coppia redox nell'elettrolita, in particolare della specie  $I_3^-$  che è cinematicamente la più lenta.

di seguito sono raccolte le varie resistenze in gioco rilevate dalle EIS delle dummy in Figura 5.1:

**Tabella 5.1** Resistenze in gioco nelle dummy cells relative ad elettroliti standard e additivati.

Elettrolita	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	R <sub>3</sub> [Ω]
Standard	24.47	78.77	52.04
NMBI 0.2 M	19.01	67.00	41.74
EGBI 0.2 M	14.26	77.22	40.30
GluBI 0.2 M	28.94	98.62	87.94
PegBI 0.2 M	17.35	88.73	81.14

È possibile identificare R<sub>1</sub> sul grafico come la distanza dall'origine all'inizio delle varie curve. Essa fa riferimento alla qualità del vetro conduttore utilizzato e dei contatti elettrici realizzati. Mediamente i valori di R<sub>1</sub> vanno da 14 Ω a 20 Ω, valori superiori indicano che il vetrino FTO non era ben pulito o che i contatti erano sporchi.

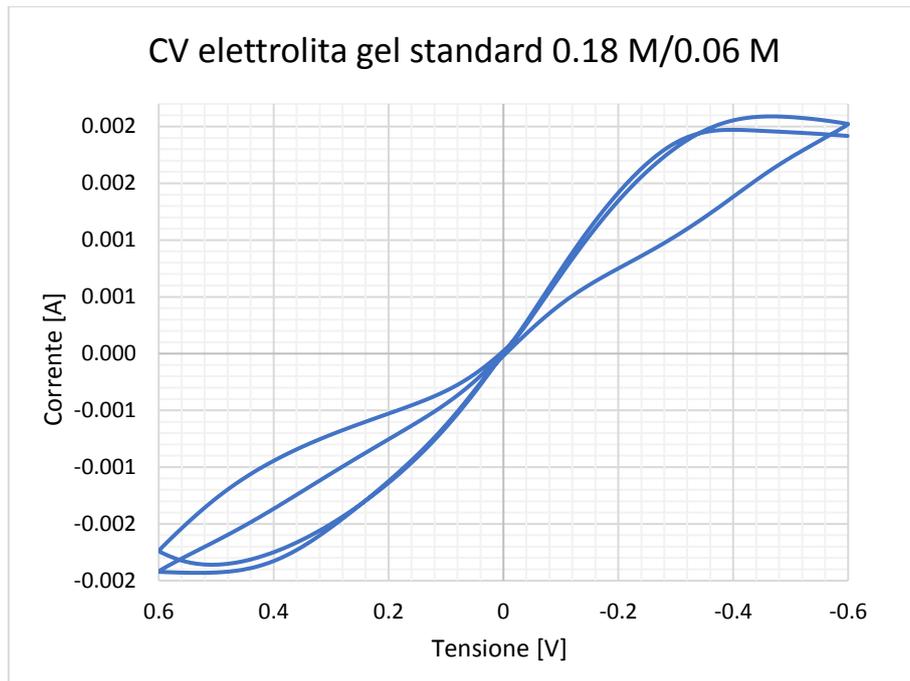
La resistenza R<sub>2</sub> è la resistenza relativa al fenomeno di trasferimento di carica all'interfaccia con il Pt (trattandosi di una dummy cell questa resistenza è circa il doppio di quella rilevabile in una cella essendoci due interfacce con il Pt). Si osserva come gli additivi NMBI ed EGBI tendono a diminuire questo valore rispetto a quello rilevato nel caso dell'elettrolita standard, al contrario GluBI e PegBI tendono a farlo aumentare. Graficamente questi effetti sono visibili osservando il diametro del primo semicerchio che è minore del caso standard per quanto riguarda EGBI e NMBI e maggiore nei casi GluBI e PegBI.

Infine, la resistenza R<sub>3</sub>, riferita alla diffusione degli ioni, risulta minore nei casi NMBI ed EGBI e di molto maggiore nei casi GluBI e PegBI. Graficamente quest'effetto è visibile osservando il diametro del secondo semicerchio che risulta minore di quello riferito alla curva dell'elettrolita standard nei casi degli additivi NMBI ed EGBI e di molto maggiore nei casi GluBI e PegBI. Questo preannuncia possibili problemi legati alla diffusione delle specie ioniche nelle celle additivate con questi ultimi due additivi.

## 6.2 CV e curve di Tafel

Come già visto nel capitolo 4 per il sistema iodio, dalle misure di voltammetria ciclica è possibile ottenere un valore di corrente limite che va successivamente confrontato con i valori di corrente effettivamente ottenuti in cella. Se la corrente sviluppata in cella risulta essere inferiore alla corrente limite significa che il sistema sta funzionando bene, se invece in cella si riscontrano delle correnti analoghe a quella limite significa che il sistema ha problemi dati dalla limitazione della diffusione della coppia redox nell'elettrolita o di trasferimento di carica. Le misure di CV vengono effettuate con i seguenti parametri: si parte da una tensione iniziale pari a 0 V per arrivare ad un massimo di 0.6 V. Il minimo valore di tensione raggiunto è -0.6 V che è anche il valore finale della scansione. Si effettua il tutto con uno step di scansione di 0.005 V/s.

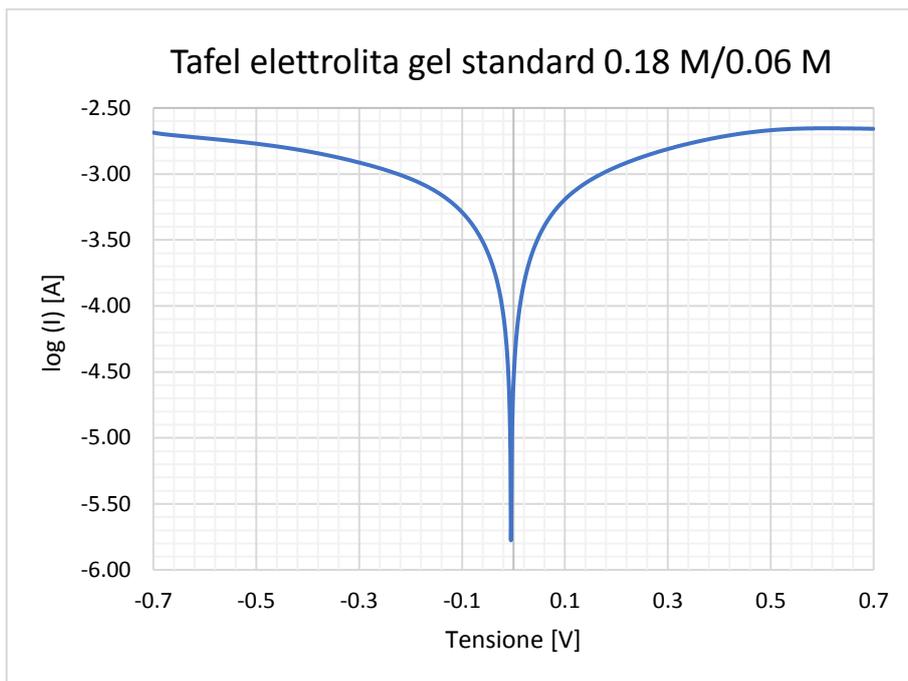
Di seguito si riporta l'andamento della curva CV dell'elettrolita standard a base cobalto:



**Figura 5.2** Curva CV relativa all'elettrolita standard.

Dalla seguente si ricava un valore di  $I_{lim} = 0.002085$  A. Dividendo questo valore per l'area utile della cella che è pari a  $0.025$   $cm^2$  si ottiene il valore di  $J_{lim} = 0.0834$   $A/cm^2$ . Sappiamo dunque che la  $J_{SC}$  di una cella con elettrolita standard deve stare necessariamente sotto questo valore altrimenti significa che il sistema non è ottimizzato.

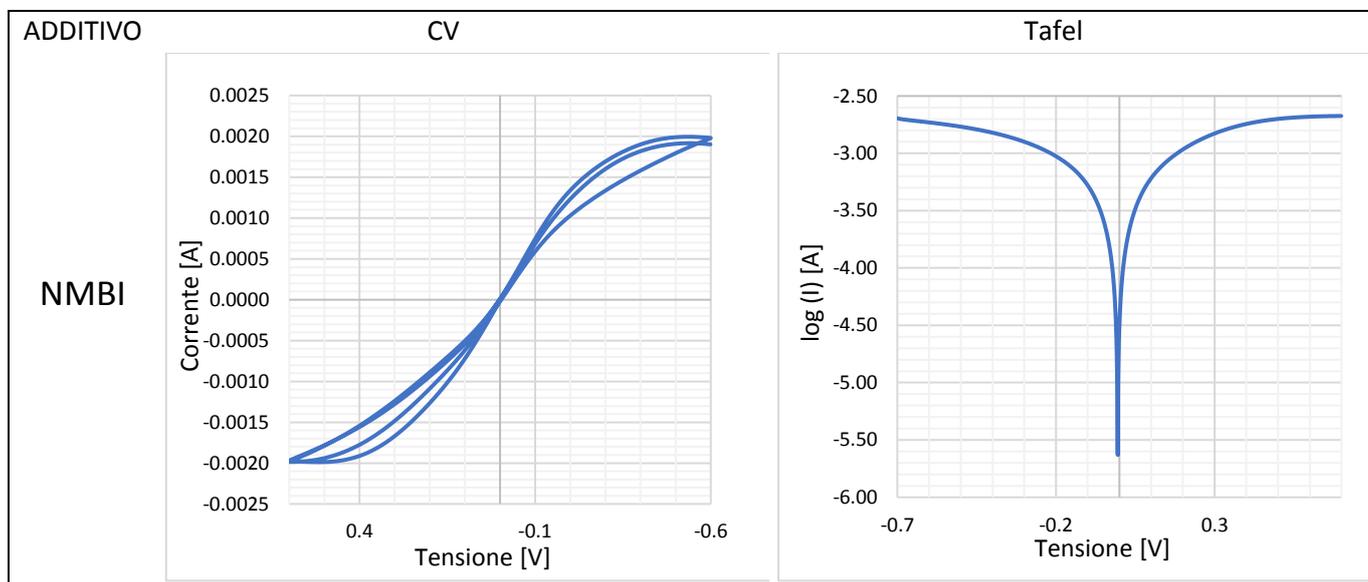
La curva Tafel dell'elettrolita standard invece è la seguente:



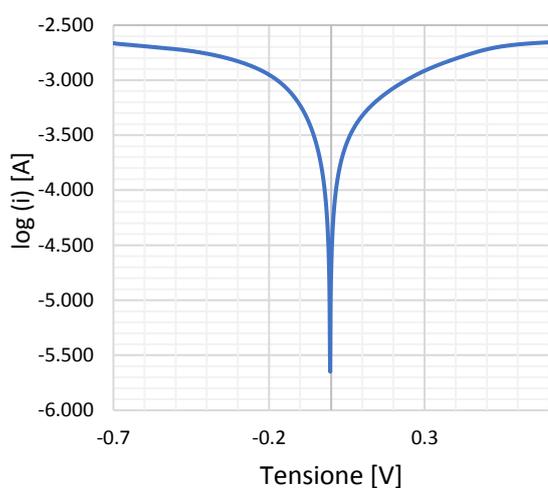
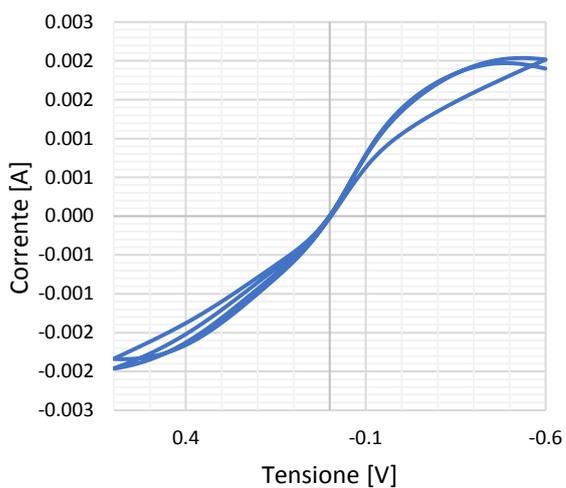
**Figura 5.3** Curva di Tafel relativa all'elettrolita standard.

A seguire, a titolo d' esempio, sono state riportate in tabella le curve CV e Tafel relative ai vari additivi testati alla concentrazione di 0.2 M.

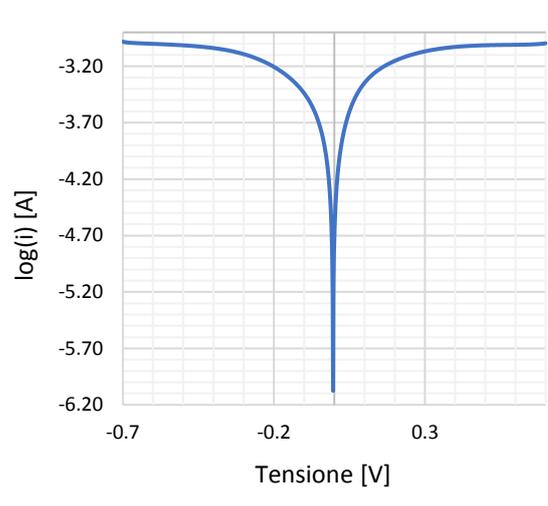
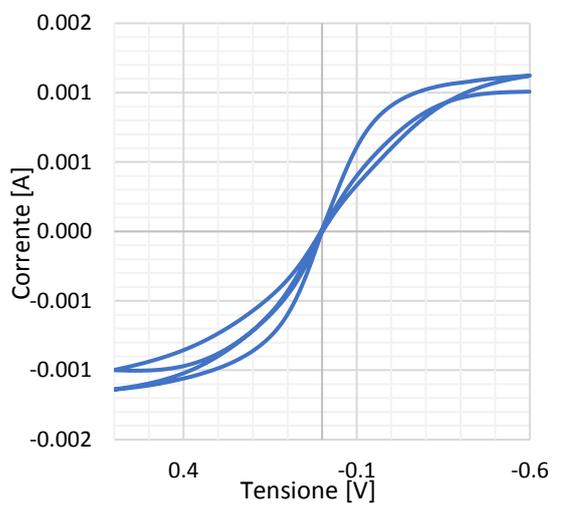
**Tabella 5.2** Raccolta delle varie curve CV e Tafel riferite agli elettroliti con 0.2 M di additivo.



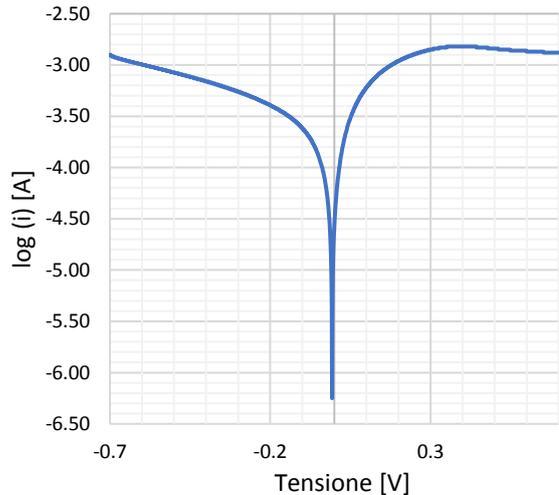
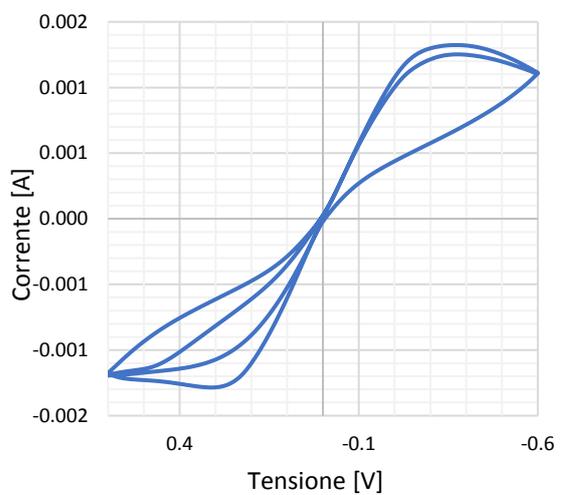
EGBI



GluBI



PegBI



Segue una tabella che raccoglie i valori di  $J_{lim}$  dei vari additivi al variare della concentrazione.

**Tabella 5.3** Valori di  $J_{lim}$  dei vari additivi a 0.2 M e 0.4 M.

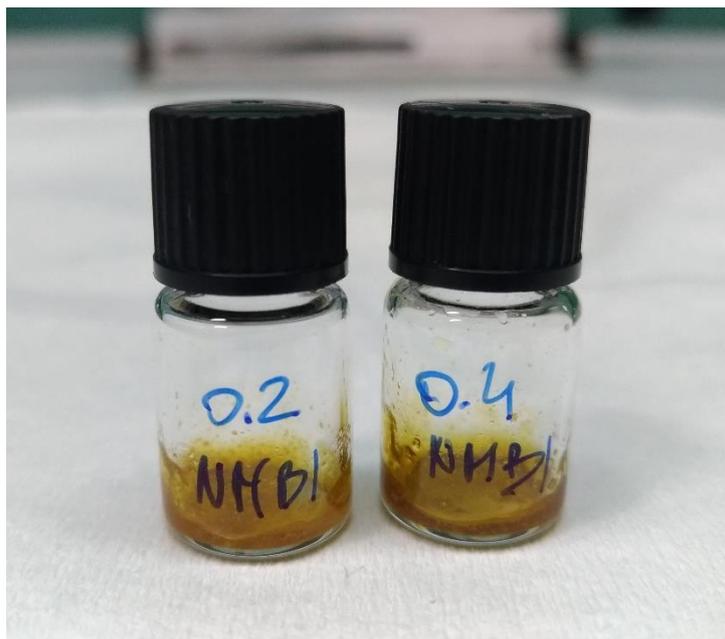
<b>Additivo</b>	<b><math>J_{lim}</math> [A/cm<sup>2</sup>]</b>	
	<b>0.2 M</b>	<b>0.4 M</b>
NMBI	0.080	0.078
EGBI	0.079	0.068
GluBI	0.046	0.040
PegBI	0.052	0.058

## 6.3 Misure I-V e parametri fotovoltaici

### 6.3.1 Additivo NMBI

Come è stato possibile analizzare nel capitolo 4 questo additivo non è risultato particolarmente interessante per quanto riguarda i sistemi allo iodio. Di seguito verrà analizzato il comportamento di quest'ultimo nei sistemi al cobalto.

L'aspetto degli elettroliti gel additivati è il seguente:



**Figura 5.4** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

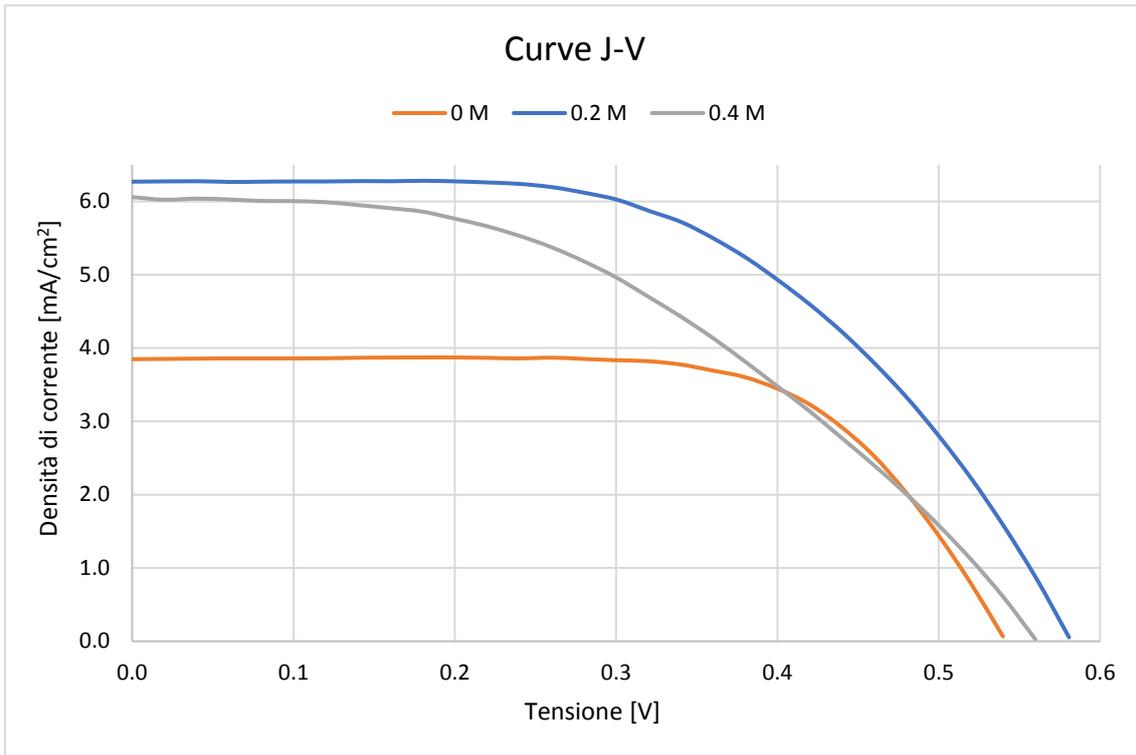
Il gel non è perfettamente omogeneo, ha un aspetto torbido e presenta occasionalmente delle granulosità.

In cella l'additivo NMBI ha un effetto positivo sulla  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  delle celle, com'è possibile osservare dalla seguente tabella che raccoglie i risultati delle celle a 24 h dalla loro chiusura:

**Tabella 5.4** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

Conc. [M]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	509	4.28	61.7	1.33
0.2	572	6.22	54.8	1.95
0.4	564	5.85	41.9	1.38

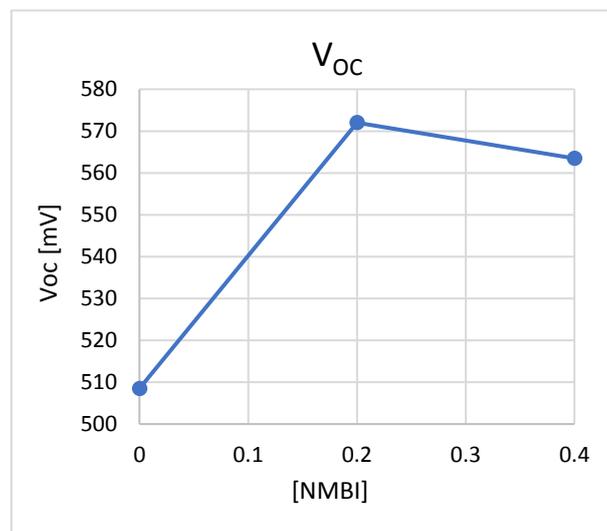
Effettuando su queste celle una misura J-V utilizzando uno step di scansione di 1 mV si ottengono le seguenti curve:

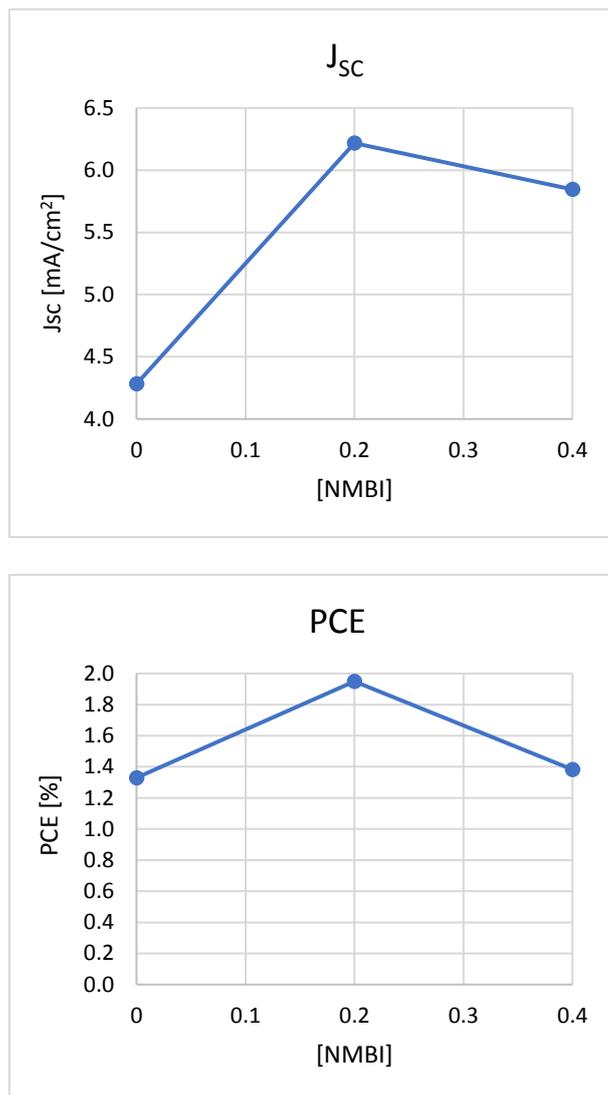


**Figura 5.5** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di  $J_{SC}$  con quelli riportati nella Tabella 5.3 si vede che sia per le celle prive di additivo che per quelle additivate essi sono inferiori alle  $J_{lim}$  rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica.

Sempre facendo riferimento ai risultati raccolti a distanza di 24 h dalla chiusura del primo set di celle, è possibile costruire dei grafici dei valori che i vari parametri fotovoltaici assumono al variare della concentrazione dell'elettrolita in cella al fine di valutare la migliore concentrazione da utilizzare per ottenere le performance migliori in cella.





**Figura 5.6** Andamento dei principali parametri fotovoltaici al variare della concentrazione di additivo aggiunto.

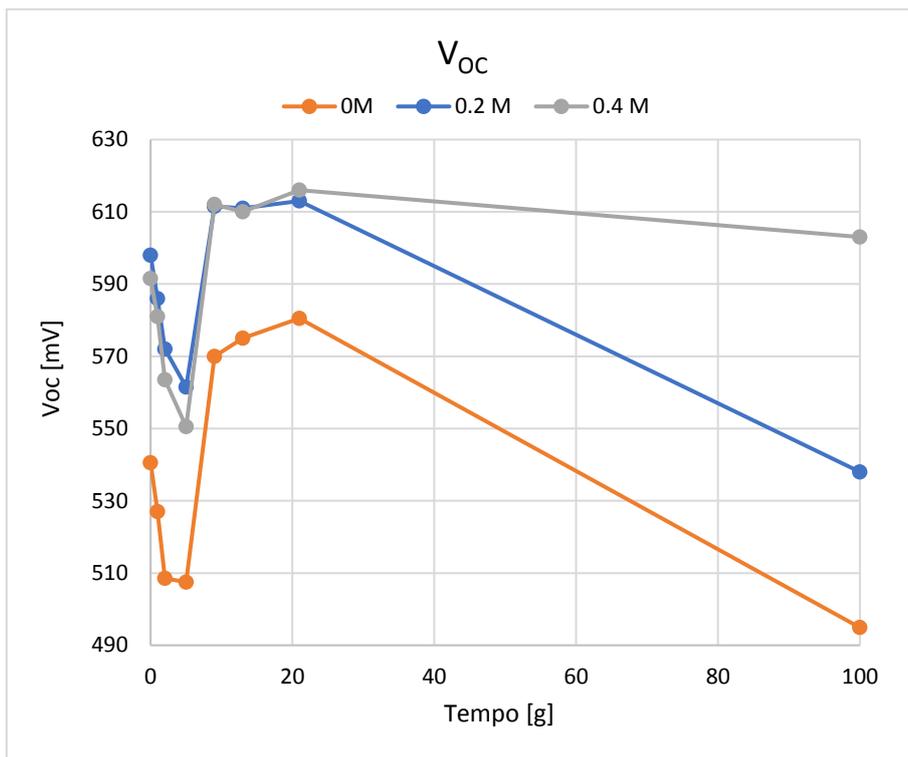
Si nota dai grafici precedenti come tutti i parametri fotovoltaici presentino il loro massimo in corrispondenza della concentrazione 0.2 M confermando così quanto già riscontrato nella Tabella 5.7.

### 6.3.1.1 Prove di aging

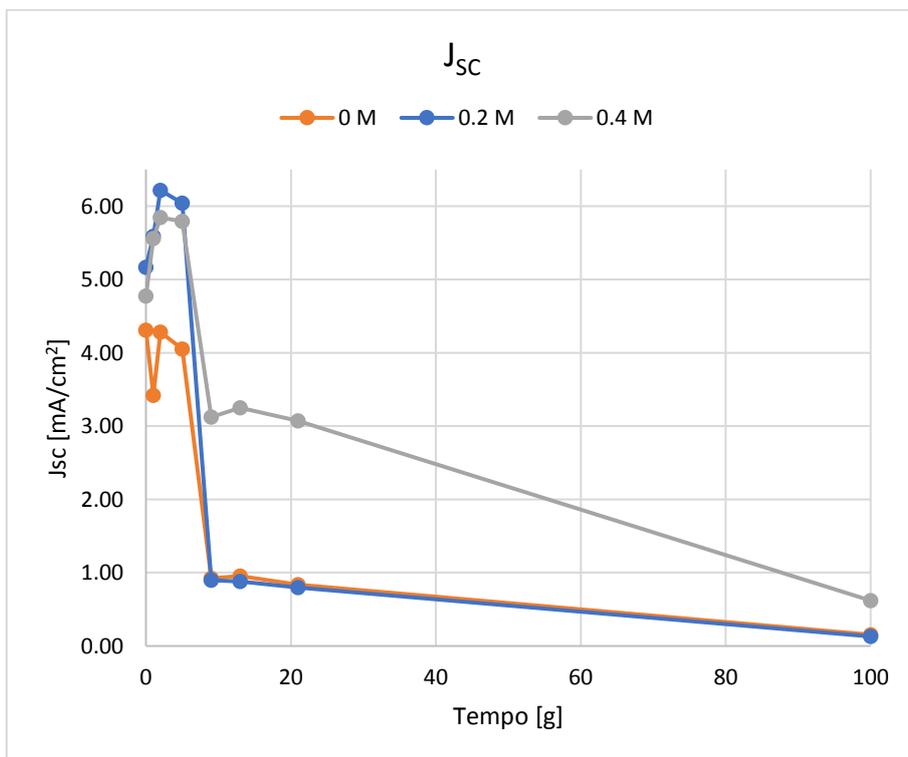
Le celle sono state monitorate per 100 giorni fino a quando hanno mostrato un importante peggioramento dei parametri inizialmente rilevati dando così la possibilità di valutare complessivamente la stabilità di queste nel tempo e di costruire delle curve di aging riferite ai principali parametri fotovoltaici. I dati e le curve sono riportati di seguito.

**Tabella 5.5** Raccolta dei dati fotovoltaici nel tempo.

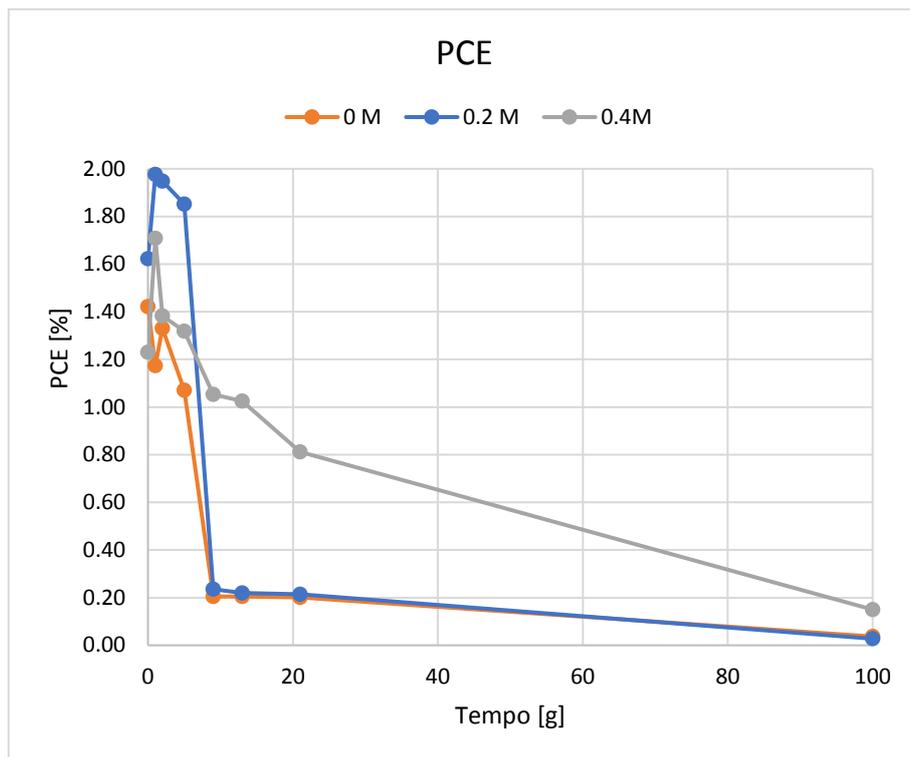
Giorni	Conc. [M]	Voc [mV]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	0	541	4.31	61.0	1.42
	0.2	598	5.16	52.6	1.62
	0.4	592	4.77	43.9	1.23
1	0	527	3.42	65.1	1.17
	0.2	586	5.59	60.3	1.98
	0.4	581	5.56	52.9	1.71
2	0	509	4.28	61.7	1.33
	0.2	572	6.22	54.8	1.95
	0.4	564	5.85	41.9	1.38
5	0	508	4.05	55.8	1.07
	0.2	562	6.04	54.5	1.85
	0.4	551	5.79	41.4	1.32
9	0	570	0.93	38.8	0.21
	0.2	612	0.90	44.0	0.24
	0.4	612	3.13	49.1	1.05
13	0	575	0.96	37.9	0.21
	0.2	611	0.88	43.1	0.22
	0.4	610	3.25	46.6	1.03
21	0	581	0.84	41.2	0.20
	0.2	613	0.80	45.2	0.21
	0.4	616	3.07	42.2	0.81
100	0	495	0.15	45.5	0.04
	0.2	538	0.13	38.2	0.03
	0.4	603	0.62	45.3	0.15



**Figura 5.7** Andamento della  $V_{oc}$  nel tempo.



**Figura 5.8** Andamento della  $J_{sc}$  nel tempo.



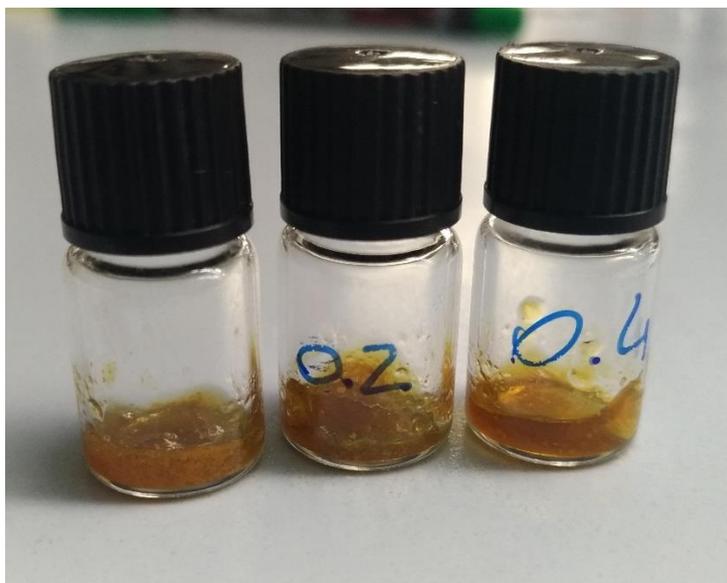
**Figura 5.9** Andamento della PCE nel tempo.

Dai precedenti grafici è possibile osservare una caratteristica interessante: pur essendo le celle a 0.2 M le più performanti inizialmente esse tendono ad avere un rapido crollo delle performance dopo soli 9 giorni, mentre le celle additivate con 0.4 M di NMBI risultano più longeve arrivando fino a 21 giorni mantenendo tutto sommato una buona PCE (65% circa del valore di PCE rilevato immediatamente dopo la chiusura).

### 6.3.2 Additivo EGBI

L'additivo EGBI è stato indagato per quanto riguarda il sistema iodio nel quale aveva come unico effetto quello di migliorare la  $V_{oc}$ . In questo paragrafo verranno analizzate le performance di questo additivo sul sistema cobalto.

L'aspetto degli elettroliti gel additivati è il seguente:



**Figura 5.10** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Il gel ottenuto in entrambi i casi sono piuttosto omogenei anche se è possibile osservare un miglioramento della consistenza nel caso del gel a 0.4 M di additivo rispetto ai precedenti che risultano leggermente torbidi e granulosi. Il colore dell'elettrolita gel inoltre rimane piuttosto inalterato rispetto al gel non additivato.

È possibile osservare nella seguente tabella quali sono i parametri delle celle a 24 h dalla loro chiusura:

**Tabella 5.6** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

Conc. [M]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	502	4.47	45.0	1.02
0.2	566	5.04	51.5	1.46
0.4	595	5.89	52.1	1.83

Dall'analisi dei dati si osserva come questo additivo abbia un effetto positivo su tutti i parametri fotovoltaici che, in particolare, migliorano all'aumentare della concentrazione di additivo aggiunto. È stato a questo punto predisposto un secondo set di celle con una concentrazione di 0.6 M di additivo in modo da poter valutare se all'aumentare della

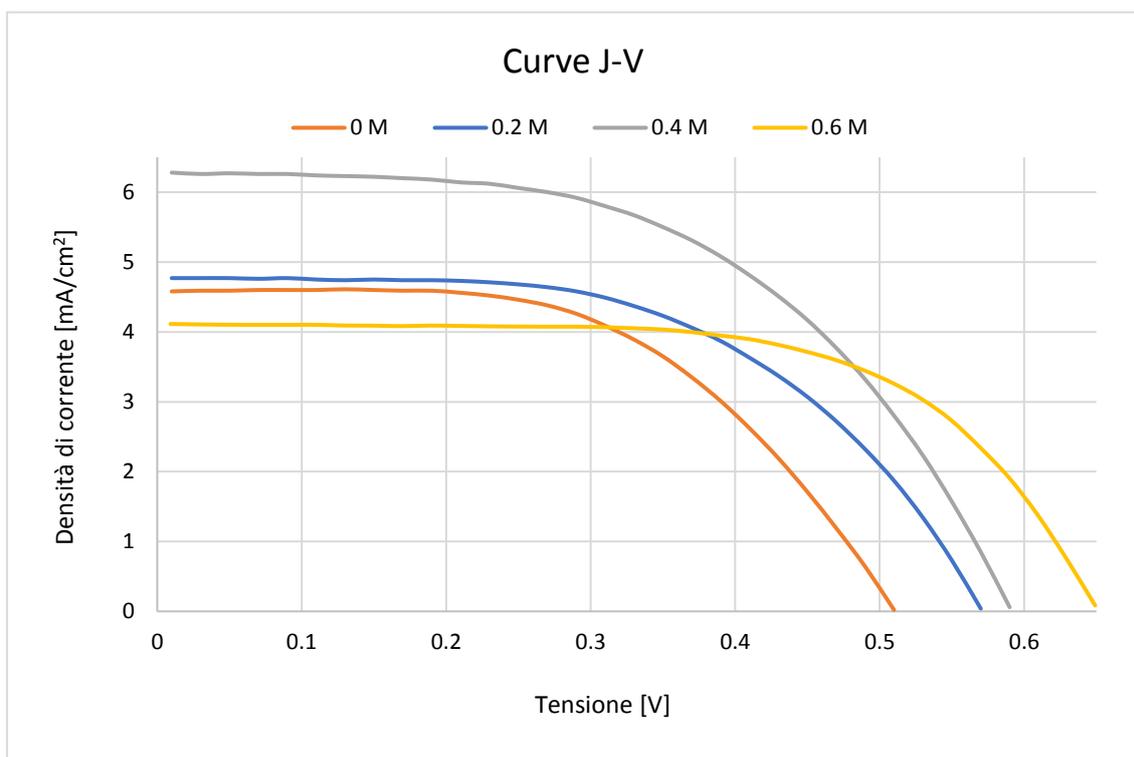
concentrazione si abbia un ulteriore aumento delle performance; in seguito i valori dei parametri fotovoltaici con l'aggiunta del secondo set di celle a 24 h:

**Tabella 5.7** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h con l'aggiunta dei valori riferiti al secondo set di celle.

Conc. [M]	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	502	4.47	45.0	1.02
0.2	566	5.04	51.5	1.46
0.4	595	5.89	52.1	1.83
0.6	654	4.12	59.1	1.59

Dalla Tabella 5.7 si osserva come all'aumentare della concentrazione di additivo aggiunto continui ad aumentare la  $V_{OC}$  mentre si osserva un calo della  $J_{SC}$  con conseguente diminuzione della PCE finale della cella.

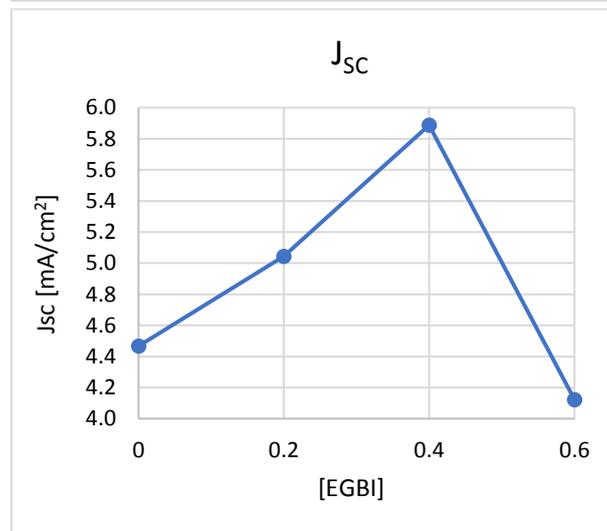
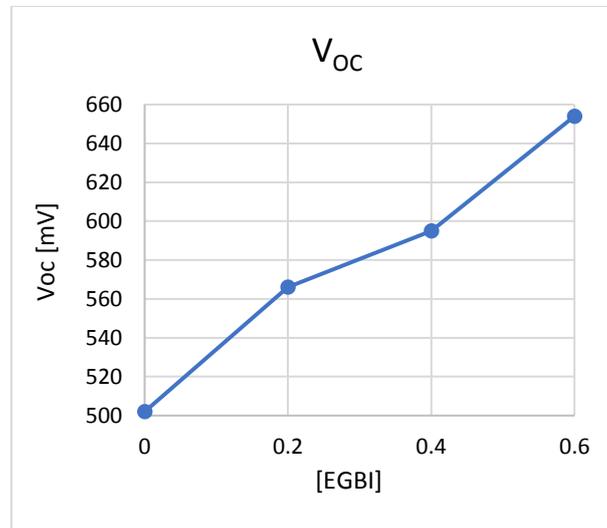
Utilizzando uno step di 20 mV per la scansione J-V si ottengono le seguenti curve:

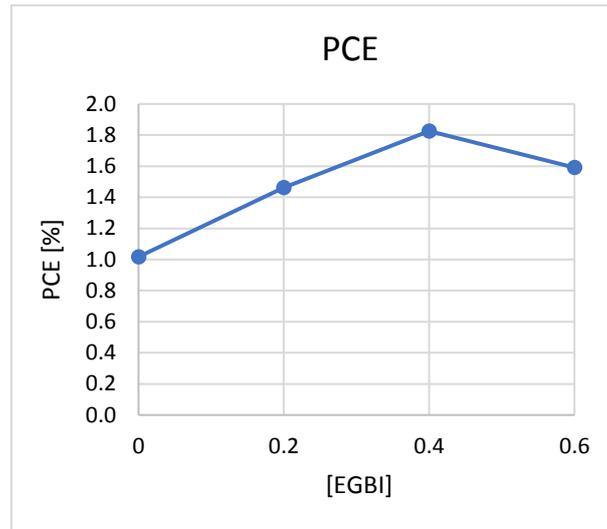


**Figura 5.11** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di  $J_{SC}$  con quelli riportati nella Tabella 5.3 si vede che sia per le celle prive di additivo che per quelle additivate essi sono inferiori alle  $J_{lim}$  rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica; sulle celle allo 0.6 M di additivo invece non si hanno informazioni sulle  $J_{lim}$ , non essendo state fatte su queste la misurazione di voltammetria ciclica, per cui non è possibile fare questo confronto.

Sempre facendo riferimento ai risultati raccolti a distanza di 24 h dalla chiusura, è possibile costruire dei grafici dei valori che i vari parametri fotovoltaici assumono al variare della concentrazione dell'elettrolita in cella al fine di valutare la migliore concentrazione da utilizzare per ottenere le performance migliori in cella.





**Figura 5.12** Andamento dei principali parametri fotovoltaici al variare della concentrazione di additivo aggiunto.

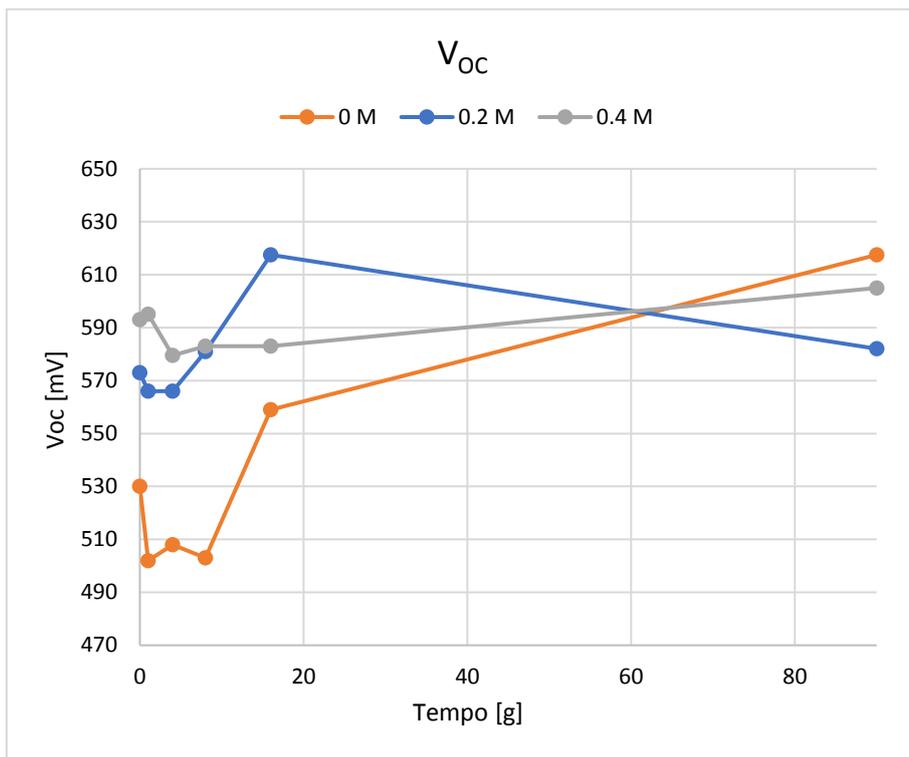
Dai precedenti grafici si osserva quanto già detto in riferimento alla Tabella 5.7, ovvero un incremento della concentrazione di additivo tende a far aumentare la  $V_{oc}$  andando a peggiorare però la  $J_{sc}$  che migliora solo fino ad una concentrazione di additivo aggiunto pari a 0.4 M. Si può dunque definire questa concentrazione quale quella ottimale di additivo per questo tipo di sistema al fine di ottenere la migliore PCE.

### 6.3.2.1 Prove di aging

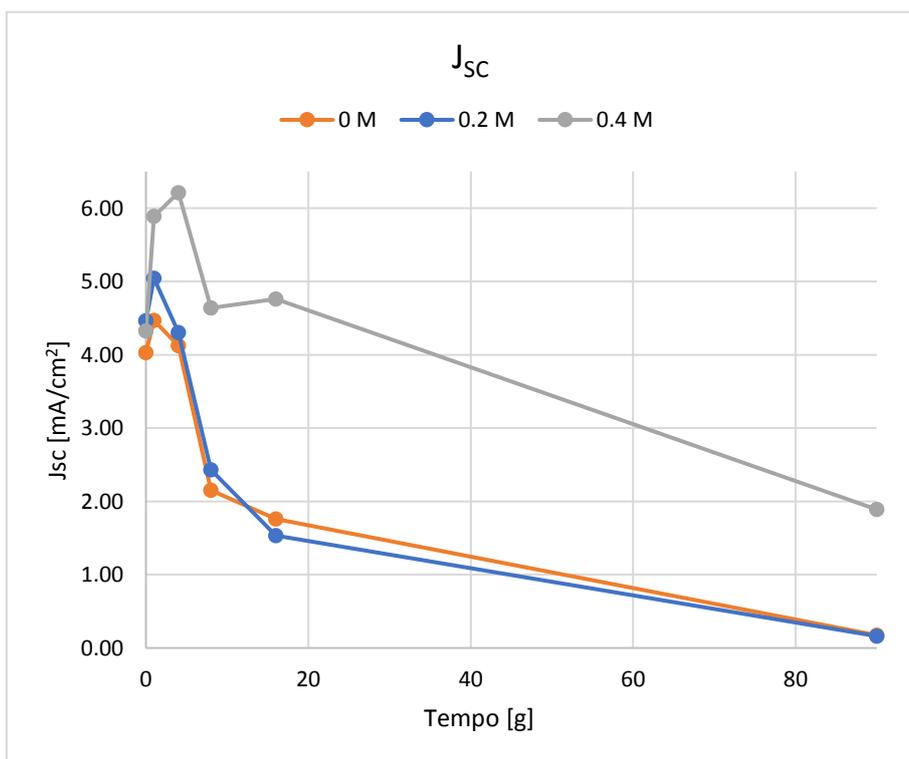
Le celle appartenenti al primo set sono state monitorate per 90 giorni fino a quando hanno mostrato un importante peggioramento dei parametri inizialmente rilevati dando così la possibilità di valutare complessivamente la stabilità di queste nel tempo e di costruire delle curve di aging riferite ai principali parametri fotovoltaici. I dati e le curve sono riportati di seguito:

**Tabella 5.8** Raccolta dei dati fotovoltaici nel tempo.

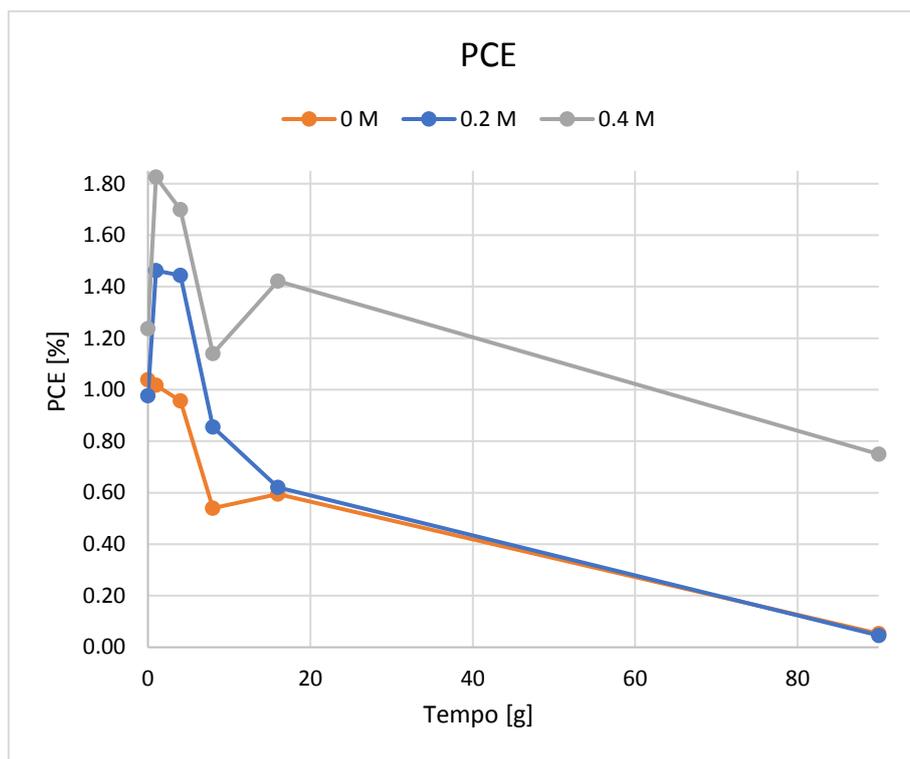
Giorni	Conc. [M]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	0	530	4.03	49.5	1.04
	0.2	573	4.47	38.2	0.98
	0.4	593	4.32	48.0	1.24
1	0	502	4.47	45.0	1.02
	0.2	566	5.04	51.5	1.46
	0.4	595	5.89	52.1	1.83
4	0	508	4.13	46.0	0.96
	0.2	566	4.30	60.1	1.44
	0.4	580	6.21	47.1	1.70
8	0	503	2.15	50.3	0.54
	0.2	581	2.43	62.7	0.86
	0.4	583	4.64	40.8	1.14
16	0	559	1.76	60.3	0.60
	0.2	618	1.53	67.9	0.62
	0.4	583	4.76	51.1	1.42
90	0	618	0.18	47.8	0.05
	0.2	582	0.16	43.5	0.05
	0.4	605	1.89	66.3	0.75



**Figura 5.13** Andamento della  $V_{OC}$  nel tempo.



**Figura 5.14** Andamento della  $J_{SC}$  nel tempo.



**Figura 5.15** Andamento della PCE nel tempo.

Dalla Tabella 5.8 e dai seguenti grafici si osserva come le celle additivate si comportino, a livello di prestazioni, meglio di quanto facciano quelle prive di additivo, in particolare si osserva come le celle a 0.4 M di additivo mantengano buone PCE anche 16 giorni dopo la loro chiusura a differenza delle altre celle. Infine, a 90 giorni dalla loro chiusura, le stesse celle con l'aggiunta di 0.4 M di EGBI mostrano circa il 60% della PCE rilevata a tempo 0 h, risultato assolutamente incoraggiante.

In conclusione, l'additivo EGBI dimostra sicuramente potenziale e merita ulteriori indagini per quanto riguarda l'uso in celle a base cobalto in quanto ne migliora contemporaneamente performance e durata nel tempo.

### 6.3.3 Additivo GluBI

L'additivo GluBI si è rivelato particolarmente interessante nel sistema iodio una volta cambiate le concentrazioni dell'elettrolita utilizzato. Nel seguente paragrafo verranno analizzati gli effetti di questo additivo su celle a base cobalto.

L'aspetto dell'elettrolita additivato è il seguente:



**Figura 5.16** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Il gel ottenuto in entrambi i casi è molto disomogeneo, presenta un aspetto grumoso e una consistenza molto densa in particolare nel caso dell'additivo a 0.4 M di GluBI aggiunto.

È possibile osservare nella seguente tabella quali siano i parametri delle celle a 24 h dalla loro chiusura:

**Tabella 5.9** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h.

Conc. [M]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	507	4.99	55.2	1.39
0.2	554	4.11	58.8	1.34
0.4	546	3.52	47.0	0.92

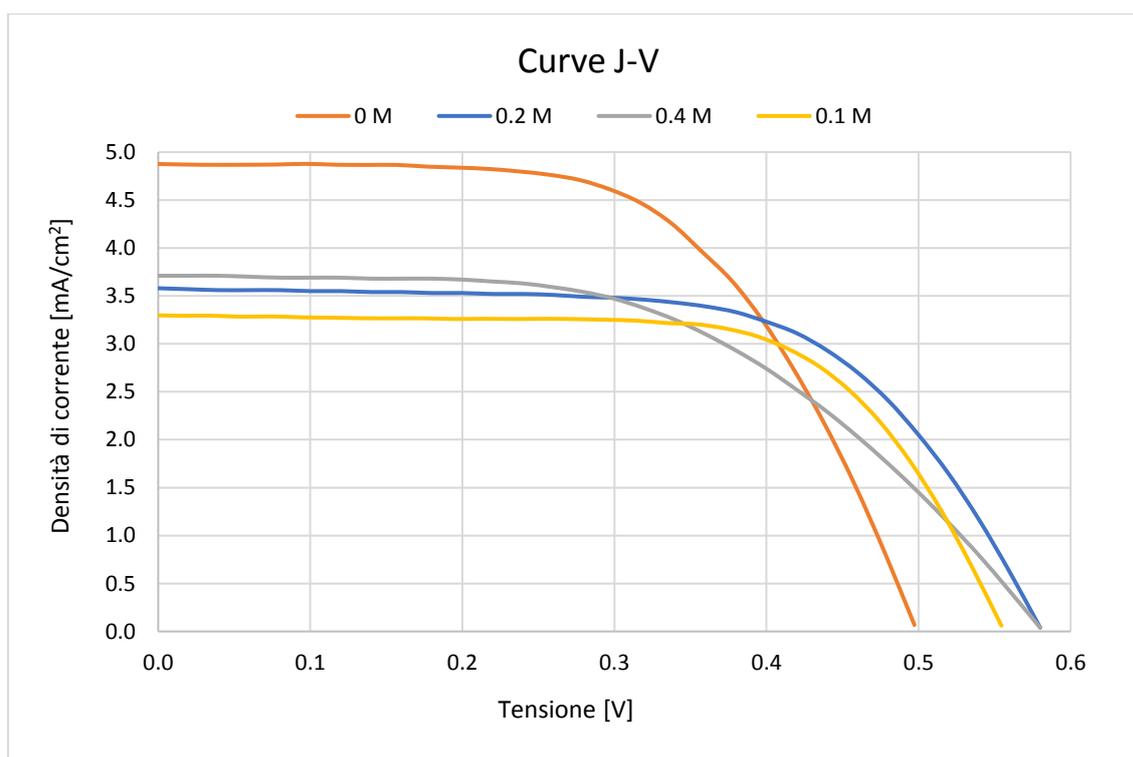
In cella l'additivo GluBI ha un effetto positivo principalmente sulla  $V_{oc}$  mentre tende a far diminuire la  $J_{sc}$ . Si osserva che gli effetti positivi sono più evidenti se consideriamo la concentrazione 0.2 M, incrementando ulteriormente a 0.4 M otteniamo un peggioramento sia della  $V_{oc}$  che della  $J_{sc}$  che complessivamente fa decrescere la PCE. Essendo fissa a 0.2 M la concentrazione ottimale è stato a questo punto predisposto un secondo set di celle con una concentrazione di 0.1 M di additivo in modo da poter valutare se al diminuire della concentrazione di additivo aggiunto si abbia un ulteriore

aumento delle performance; in seguito i valori dei parametri fotovoltaici con l'aggiunta del secondo set di celle a 24 h:

**Tabella 5.10** Raccolta dei parametri fotovoltaici a tempo 24 h con l'aggiunta dei valori riferiti al secondo set di celle.

Conc. [M]	V <sub>OC</sub> [mV]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	507	4.99	55.2	1.39
0.1	553	3.36	64.2	1.19
0.2	554	4.11	58.8	1.34
0.4	546	3.52	47.0	0.92

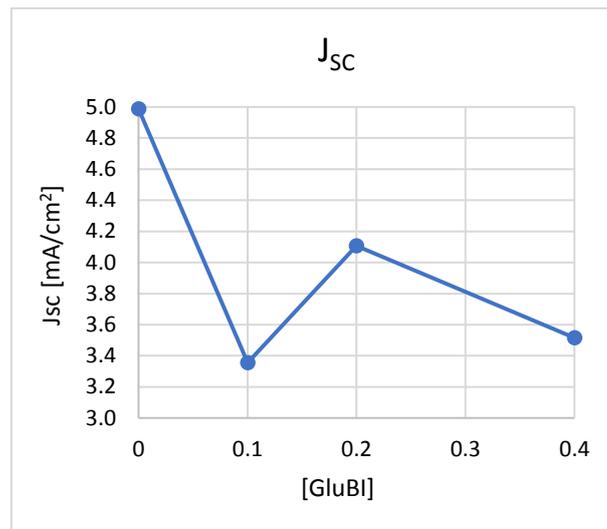
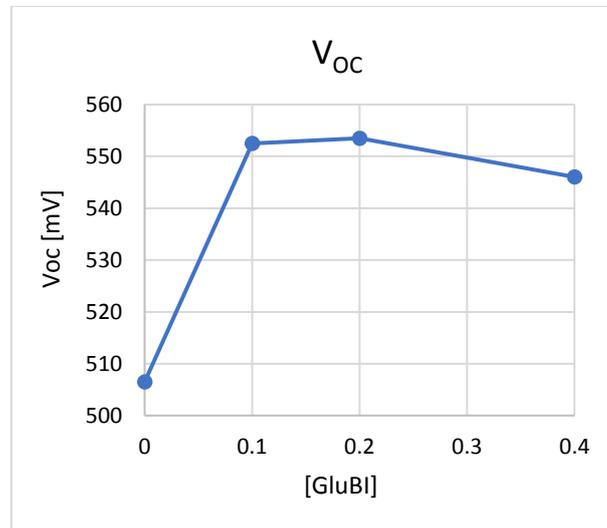
Dalla tabella si nota come la concentrazione migliore risulti proprio 0.2 M in quanto, scendendo ad una concentrazione inferiore pari a 0.1 M di additivo, si ha un aumento della V<sub>OC</sub> ma una diminuzione evidente della J<sub>SC</sub> che porta infine ad una minore PCE. Effettuando sulle stesse celle una misura J-V utilizzando uno step di scansione i 20 mV si ottengono le seguenti curve:



**Figura 5.17** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di J<sub>SC</sub> con quelli riportati nella Tabella 5.3 si vede che sia per le celle prive di additivo che per quelle additivate essi sono inferiori alle J<sub>lim</sub> rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica; sulle celle allo 0.1 M di additivo invece non si hanno informazioni sulle J<sub>lim</sub> non essendo state fatte su queste la misurazione di voltammetria ciclica per cui non è possibile fare questo tipo di confronto.

Facendo riferimento ai risultati raccolti a distanza di 24 h dalla chiusura, è possibile costruire dei grafici dei valori che i vari parametri fotovoltaici assumono al variare della concentrazione dell'elettrolita in cella al fine di valutare la migliore concentrazione da utilizzare per ottenere le performance migliori in cella.





**Figura 5.18** Andamento dei principali parametri fotovoltaici al variare della concentrazione di additivo aggiunto.

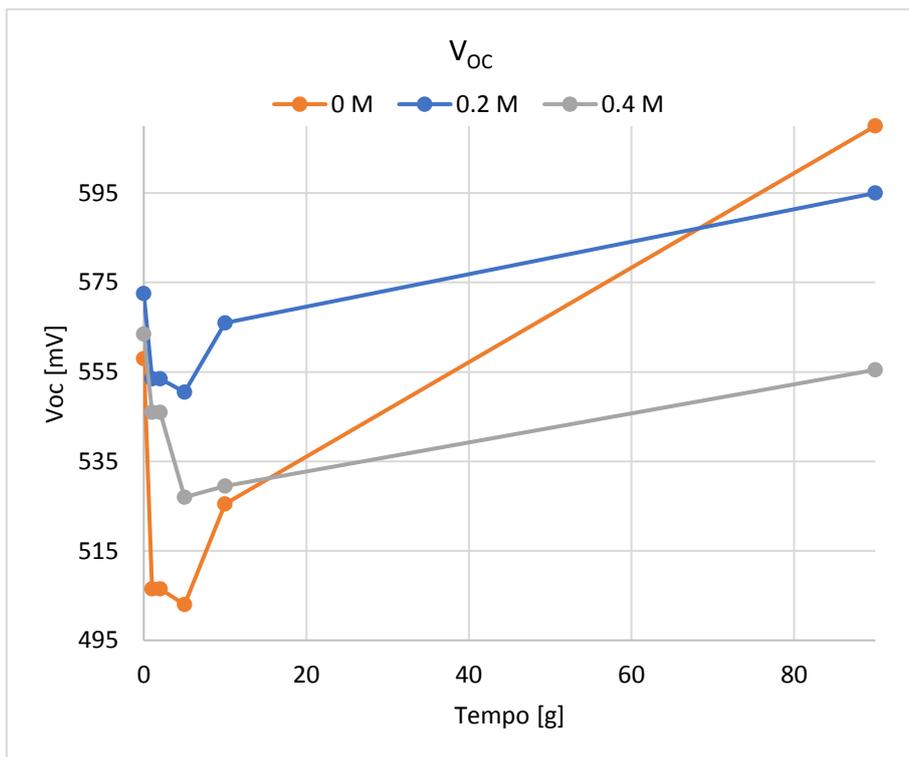
Dai precedenti grafici si osserva quanto già detto in riferimento alla Tabella 5.10, ovvero un incremento della concentrazione di additivo tende a far aumentare la  $V_{oc}$  andando a peggiorare però la  $J_{sc}$ , il cui valore migliore è ottenuto in corrispondenza di una concentrazione pari a 0.2 M. Tuttavia, complessivamente le celle additivate presentano una performance leggermente peggiore rispetto alle celle prive di additivo.

### 6.3.3.1 Prove di aging

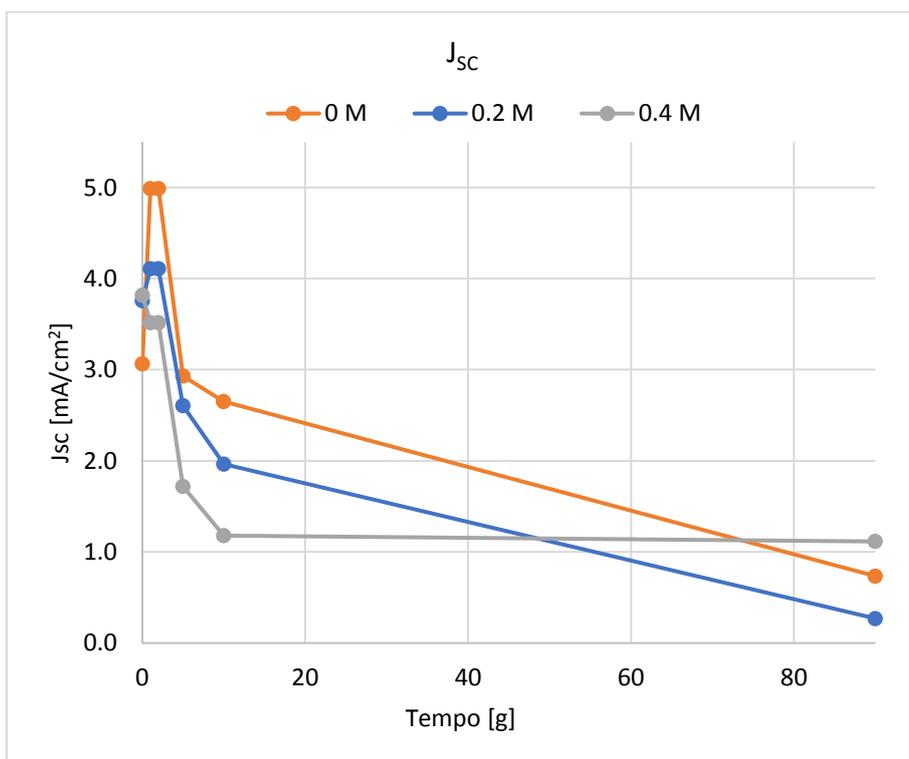
Le celle appartenenti al primo set sono state monitorate per 90 giorni fino a quando hanno mostrato un importante peggioramento dei parametri inizialmente rilevati dando così la possibilità di valutare complessivamente la stabilità di queste nel tempo e di costruire delle curve di aging riferite ai principali parametri fotovoltaici. I dati e le curve sono riportati di seguito:

**Tabella 5.11** Raccolta dei dati fotovoltaici nel tempo.

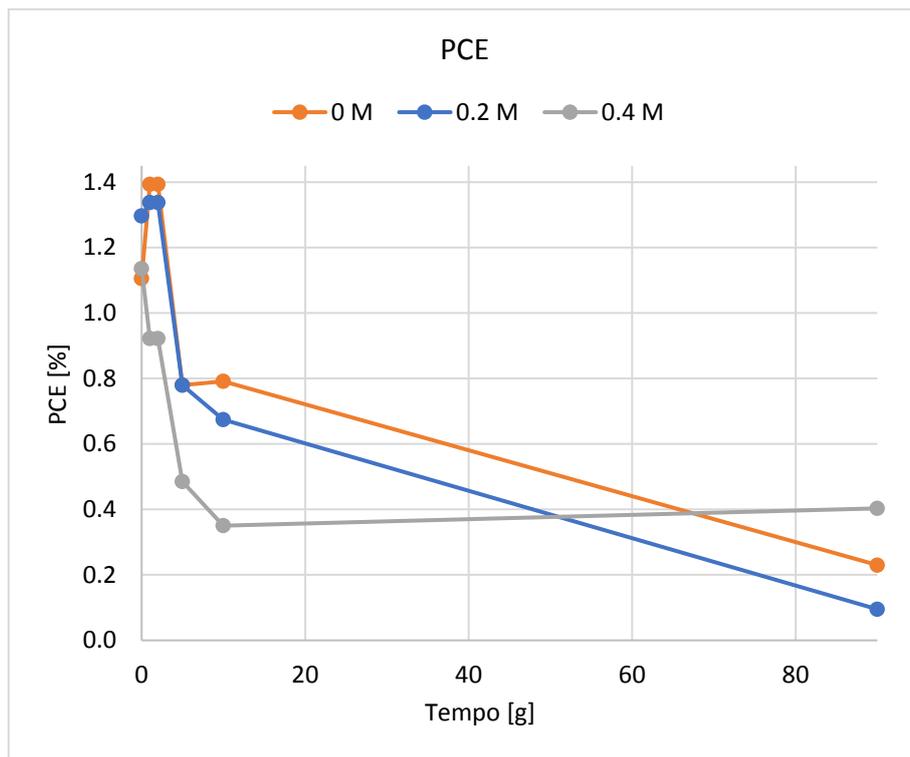
Giorni	Conc. [M]	Voc [mV]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	0	558	3.07	64.7	1.11
	0.2	573	3.76	60.4	1.30
	0.4	564	3.82	52.8	1.14
1	0	507	4.99	55.2	1.39
	0.2	554	4.11	58.8	1.34
	0.4	546	3.52	47.0	0.92
2	0	507	4.99	55.2	1.39
	0.2	554	4.11	58.8	1.34
	0.4	546	3.52	47.0	0.92
5	0	503	2.93	54.8	0.78
	0.2	551	2.61	48.0	0.78
	0.4	527	1.72	54.0	0.48
10	0	526	2.65	59.0	0.79
	0.2	566	1.96	62.9	0.67
	0.4	530	1.18	57.6	0.35
90	0	610	0.74	51.2	0.23
	0.2	595	0.27	57.4	0.10
	0.4	556	1.12	67.7	0.40



**Figura 5.19** Andamento della  $V_{oc}$  nel tempo.



**Figura 5.20** Andamento della  $J_{sc}$  nel tempo.

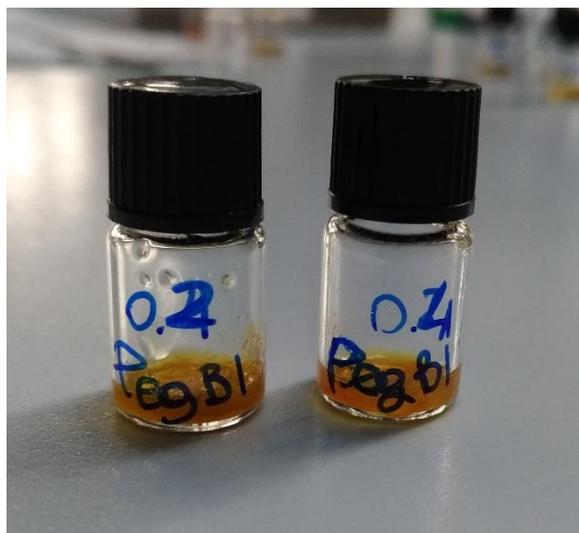


**Figura 5.21** Andamento della PCE nel tempo.

Dalla Tabella 5.11 e dai grafici si osserva come le celle prive di additivo abbiano una durata maggiore e un minor calo di prestazioni nel tempo rispetto alle celle additivate. Per tutti i parametri fotovoltaici è possibile osservare un peggioramento nel tempo, qualsiasi sia la concentrazione dell'additivo presa in considerazione ad esclusione della  $V_{OC}$  che all'aumentare dei giorni dalla chiusura aumenta. In conclusione, l'additivo GluBI non sembra essere particolarmente adatto ad essere utilizzato in questo tipo di sistemi considerato quanto appena visto.

### 6.3.4 Additivo PegBI

Nel precedente capitolo l'additivo PegBI è stato indagato per quanto riguarda i sistemi allo iodio con risultati in realtà di poco interesse in quell'ambito. Di seguito verrà analizzato il comportamento di quest'ultimo nei sistemi al cobalto. L'aspetto degli elettroliti gel additivati è il seguente:



**Figura 5.22** Aspetto degli elettroliti gel additivati.

Come nel caso del sistema iodio il gel ottenuto è piuttosto omogeneo, la consistenza è buona e non si rilevano grumi. L'aggiunta dell'additivo non modifica di molto la colorazione rispetto a quella dell'elettrolita gel standard.

È possibile osservare nella seguente tabella quali sono i parametri delle celle a 24 h dalla loro chiusura:

**Tabella 5.12** Raccolta dei dati fotovoltaici a 24 h.

Conc. [M]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	501	5.18	53.8	1.39
0.2	551	4.34	50.5	1.21
0.4	559	3.88	60.4	1.31

Dalla Tabella si osserva come il principale effetto dell'elettrolita sia sulla V<sub>oc</sub>, che risulta maggiore all'aumentare della concentrazione di additivo aggiunto. Contrariamente, la J<sub>sc</sub> diminuisce in maniera anche abbastanza marcata portando conseguentemente ad una PCE delle celle additivate inferiore a quella delle celle prive di additivo. Osservando però un miglioramento generale della PCE all'aumentare della concentrazione di additivo è stato predisposto un secondo set di celle con una concentrazione di additivo aggiunto pari a 0.6 M, in modo da verificare se all'aumentare della concentrazione può essere effettivamente associato un ulteriore miglioramento delle performance della

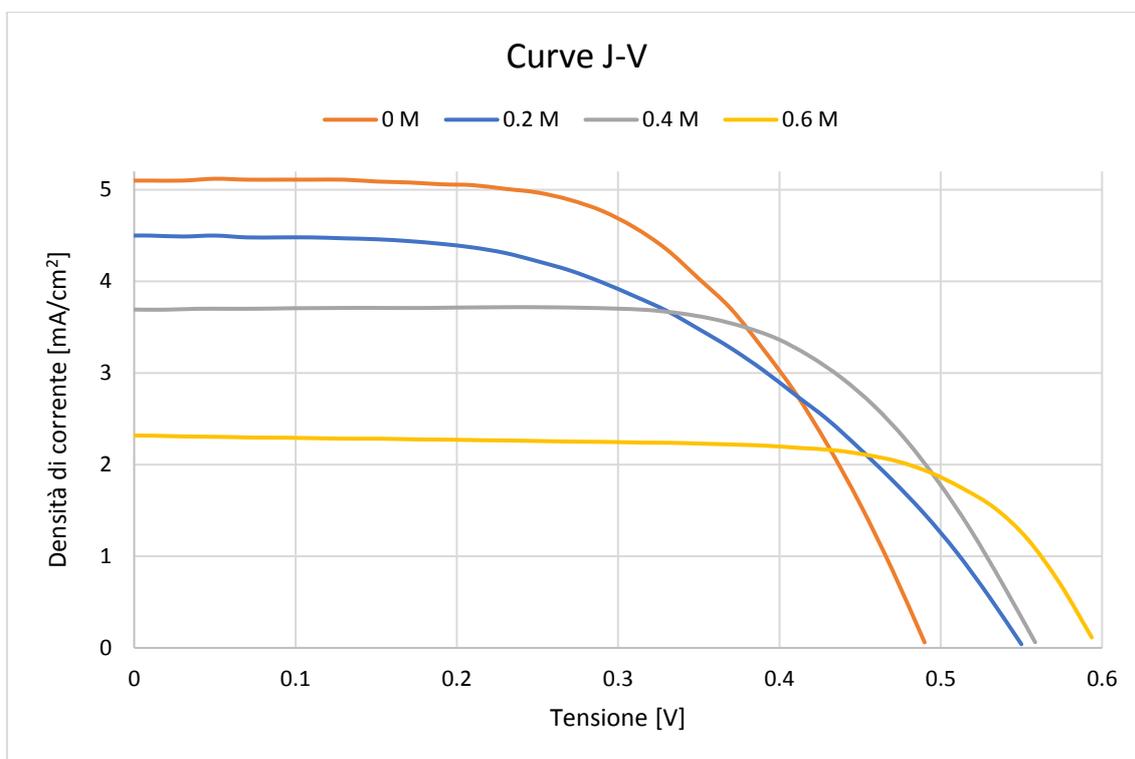
cella. Nella seguente tabella sono racchiusi i valori dei parametri fotovoltaici con l'aggiunta del secondo set di celle a 24 h dalla chiusura:

**Tabella 5.13** Raccolta dei dati fotovoltaici a 24 h includendo il secondo set di celle.

Conc. [M]	Voc [mV]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	501	5.18	53.8	1.39
0.2	551	4.34	50.5	1.21
0.4	559	3.88	60.4	1.31
0.6	598	1.98	71.6	0.85

Si nota come all'aumentare della concentrazione dell'additivo aumenti la  $V_{oc}$  ma contemporaneamente si abbia una drastica diminuzione della  $J_{sc}$  che in definitiva porta ad una diminuzione della PCE della cella.

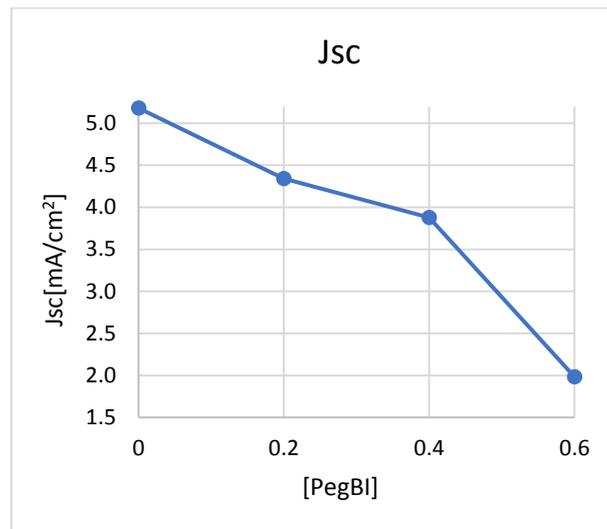
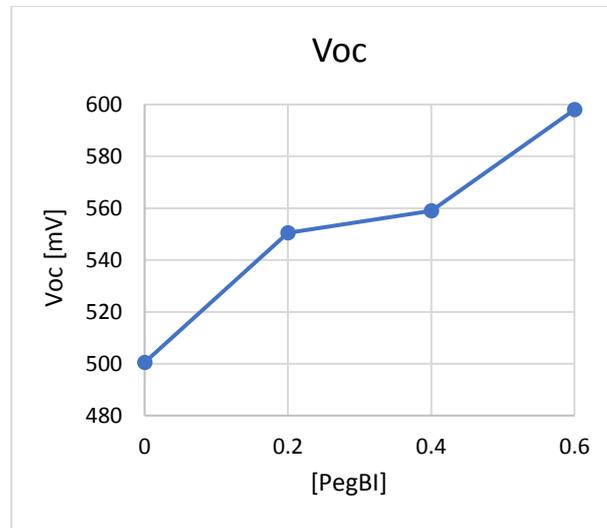
Effettuando su queste celle una misura J-V utilizzando uno step di scansione di 20 mV si ottengono le seguenti curve:

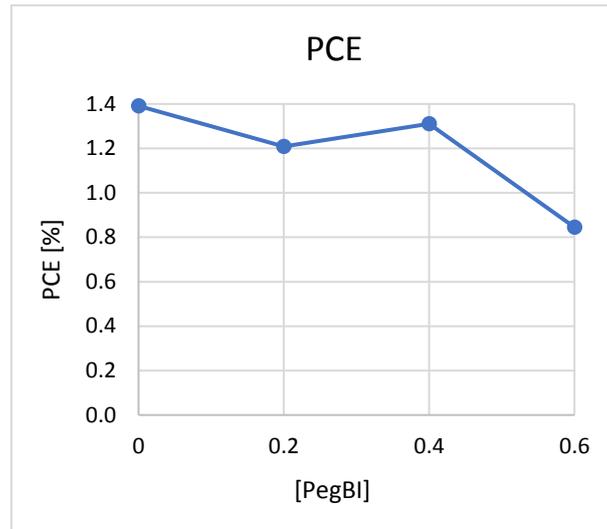


**Figura 5.23** Curve J-V delle celle a diversa concentrazione di additivo aggiunto.

Confrontando i valori di  $J_{sc}$  con quelli riportati nella Tabella 5.3 si vede che sia per le celle prive di additivo che per quelle additivate essi sono inferiori alle  $J_{lim}$  rilevate dalle misurazioni di voltammetria ciclica; sulle celle allo 0.6 M di additivo invece non si hanno informazioni sulle  $J_{lim}$ , non essendo state fatte su queste la misurazione di voltammetria ciclica per cui non è possibile fare questo tipo di confronto.

Facendo riferimento ai risultati raccolti a distanza di 24 h dalla chiusura, è possibile costruire dei grafici dei valori che i vari parametri fotovoltaici assumono al variare della concentrazione dell'elettrolita in cella al fine di valutare la migliore concentrazione da utilizzare per ottenere le performance migliori in cella.





**Figura 5.24** Andamento dei principali parametri fotovoltaici al variare della concentrazione di additivo aggiunto.

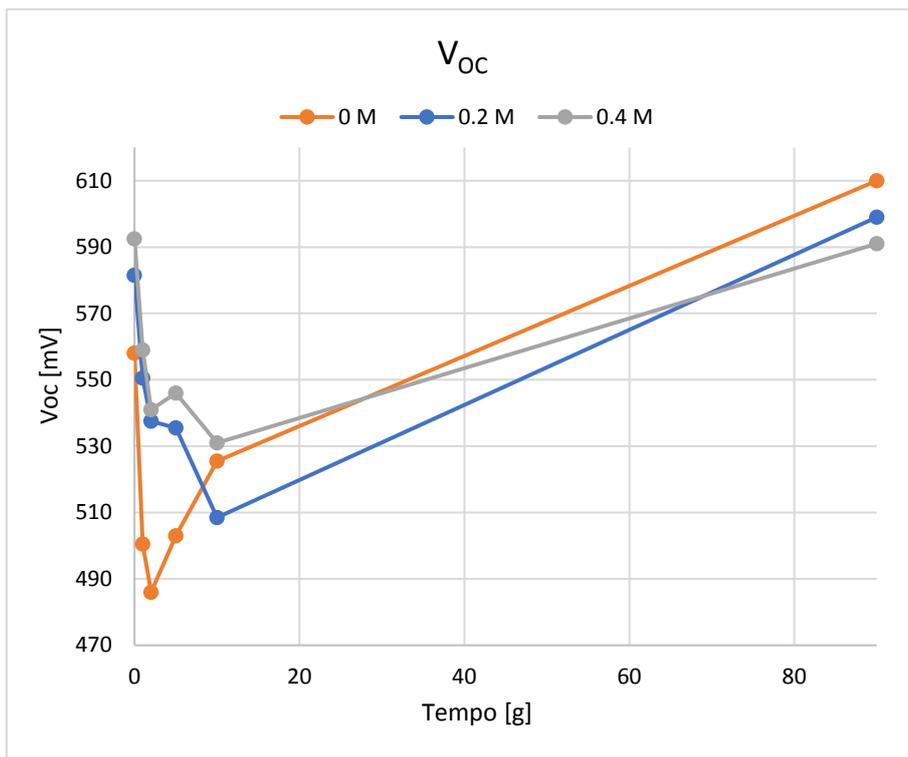
I grafici sovrastanti confermano quanto visto nella Tabella 5.13 ovvero che un incremento della concentrazione di additivo tende a far aumentare la  $V_{OC}$  andando a peggiorare però la  $J_{SC}$  e quindi facendo sì che complessivamente le celle additivate presentino una performance leggermente peggiore rispetto alle celle prive di additivo.

### 6.3.4.1 Prove di aging

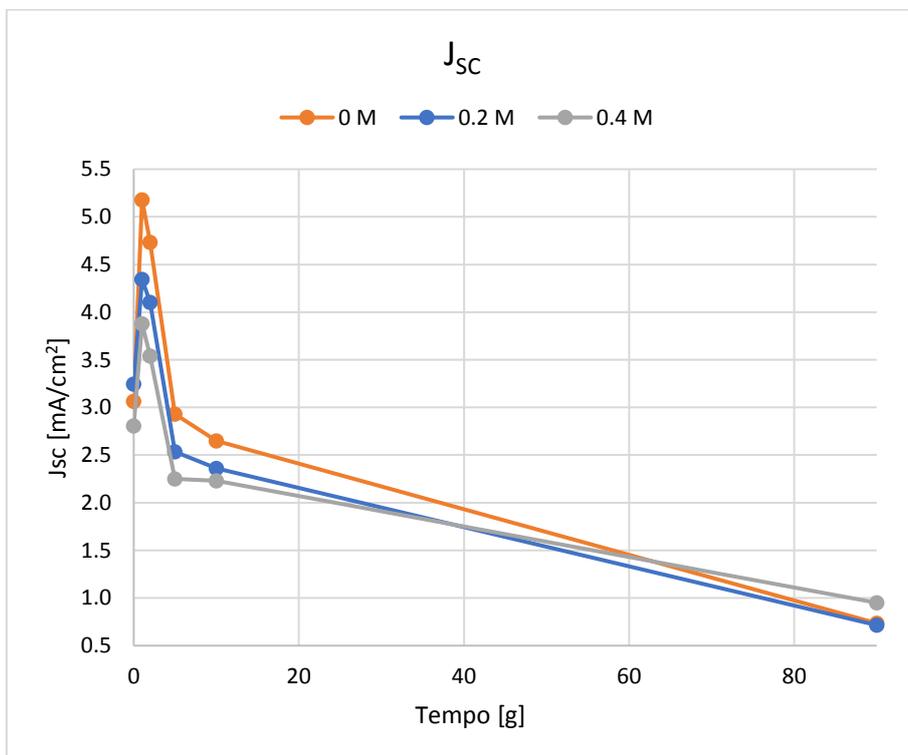
Le celle appartenenti al primo set sono state monitorate per 90 giorni fino a quando hanno mostrato un importante peggioramento dei parametri inizialmente rilevati dando così la possibilità di valutare complessivamente la stabilità di queste nel tempo e di costruire delle curve di aging riferite ai principali parametri fotovoltaici. I dati e le curve sono riportati di seguito:

**Tabella 5.14** Raccolta dei dati fotovoltaici nel tempo.

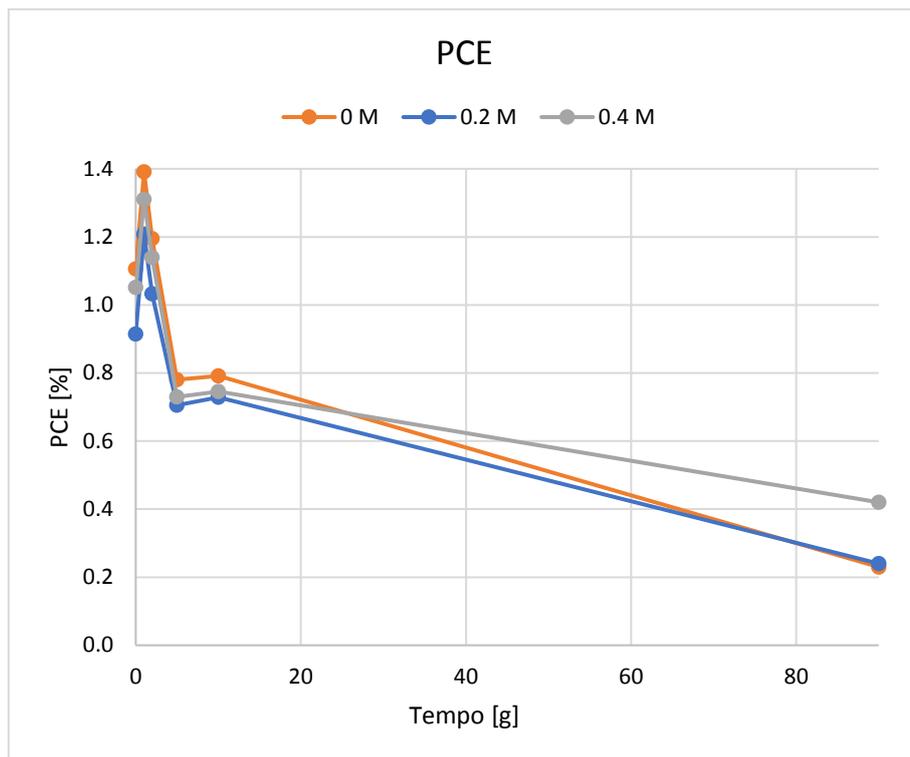
Giorni	Conc. [M]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
0	0	558	3.07	64.7	1.11
	0.2	582	3.25	49.1	0.91
	0.4	593	2.81	65.5	1.05
1	0	501	5.18	53.8	1.39
	0.2	551	4.34	50.5	1.21
	0.4	559	3.88	60.4	1.31
2	0	486	4.73	53.7	1.20
	0.2	538	4.10	47.7	1.03
	0.4	541	3.54	59.4	1.14
5	0	503	2.93	54.8	0.78
	0.2	536	2.54	52.8	0.71
	0.4	546	2.25	59.5	0.73
10	0	526	2.65	59.0	0.79
	0.2	509	2.36	58.7	0.73
	0.4	531	2.23	63.0	0.75
90	0	610	0.74	51.2	0.23
	0.2	599	0.72	54.5	0.24
	0.4	591	0.95	73.7	0.42



**Figura 5.25** Andamento della  $V_{OC}$  nel tempo.



**Figura 5.26** Andamento della  $J_{SC}$  nel tempo.



**Figura 5.27** Andamento della PCE nel tempo.

Dalla Tabella 5.14 e dai grafici si osserva come le celle additate abbiano una vita e un calo di prestazioni nel tempo simile a quello delle celle prive di additivo. Per tutti i parametri fotovoltaici è possibile osservare un peggioramento nel tempo, qualsiasi sia la concentrazione dell'additivo presa in considerazione ad esclusione della  $V_{oc}$  che, escludendo un calo iniziale, all'aumentare dei giorni dalla chiusura aumenta. In conclusione, l'additivo PegBI non sembra essere particolarmente interessante per quanto riguarda l'utilizzo in questo tipo di sistemi considerato quanto appena visto.

## 7. Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato incentrato sulla realizzazione di DSSC acquose con elettrolita gel al quale sono stati additivati diversi composti eterociclici azotati derivati del benzimidazolo al fine di migliorarne le prestazioni di cella. I quattro additivi sono stati testati facendo uso di due coppie redox diverse: un sistema a base di iodio e uno a base cobalto, osservando come i parametri fotovoltaici delle celle assemblate in laboratorio sono stati influenzati dall'additivo utilizzato. Nei paragrafi seguenti verrà effettuato un paragone fra il comportamento dello stesso additivo nei due diversi sistemi redox, cercando di capire se ciascun additivo è adatto o meno per uno, nessuno o entrambi i sistemi, e valutando altresì un'ottimizzazione preliminare operando su diversi livelli di concentrazione.

### 7.1 Additivo NMBI

Per il sistema a base iodio, l'additivo NMBI ha un effetto deleterio sulla quasi totalità dei parametri fotovoltaici, in quanto fa eccezione la  $V_{OC}$ , la quale cresce in presenza dell'additivo, ma cala drasticamente (insieme agli altri parametri fotovoltaici) già a distanza di 24 h dalla chiusura della cella.

Molto diverso è il comportamento dello stesso NMBI nelle celle a base cobalto, nelle quali si osserva un importante miglioramento sia della  $V_{OC}$  che della  $J_{SC}$  in corrispondenza, in particolare, della concentrazione di additivo pari a 0.2 M. Prove di invecchiamento delle celle al cobalto additivate con NMBI hanno dimostrato come queste siano più longeve in presenza, tuttavia, di una quantità superiore di additivo, ovvero 0.4 M.

Il miglioramento della  $V_{OC}$  è verosimilmente dovuto alla presenza di molecole di additivo in prossimità della superficie della titania, che tendono a bloccare eventuali possibili siti di ricombinazione, in analogia con quanto succede per il sistema a base di tert-butilpiridina tipicamente usato nelle DSSC a solvente organico.

### 7.2 Additivo EGBI

Per quanto riguarda l'additivo EGBI, nel sistema a base iodio si osserva come il suo principale effetto sia quello di incrementare la  $V_{OC}$ , che aumenta infatti all'aumentare della concentrazione di additivo fino a raggiungere il massimo alla concentrazione di 0.4 M. L'andamento della densità di corrente è, invece, esattamente opposto a quello della  $V_{OC}$ : essa va infatti diminuendo all'aumentare della concentrazione di additivo per poi raggiungere un minimo in corrispondenza della massima concentrazione di EGBI aggiunto. L'effetto complessivo sul rendimento della cella, infine, è leggermente

peggiorativo; le celle additivate infatti presentano mediamente delle performance peggiori rispetto a quelle non additivate.

Sul sistema a base cobalto, invece, l'additivo ha degli effetti positivi sia sulla  $V_{OC}$  che sulla  $J_{SC}$ , effetto che incrementa all'aumentare della concentrazione fino ad un massimo di 0.4 M.

Per quanto concerne le prove di invecchiamento, le celle additivate si comportano, a livello di prestazioni, meglio di quanto facciano quelle prive di additivo. In particolare, si osserva come le celle a 0.4 M di additivo mantengano buone PCE anche 16 giorni dalla loro chiusura a differenza delle altre celle. Infine, a 90 giorni dalla loro chiusura, le stesse celle con l'aggiunta di 0.4 M di EGBI mostrano circa il 60% della PCE misurata a tempo 0 h. In conclusione, l'additivo EGBI dimostra sicuramente potenziale e merita ulteriori indagini per quanto riguarda l'uso in celle a base cobalto, in quanto ne migliora contemporaneamente performance e durata nel tempo.

### 7.3 Additivo GluBI

In celle a base iodio l'additivo GluBI ha un effetto positivo principalmente sulla  $V_{OC}$ , ma tende a far diminuire la  $J_{SC}$ . Si osserva che gli effetti positivi sono più evidenti se consideriamo la concentrazione 0.2 M, mentre incrementando ulteriormente a 0.4 M otteniamo un miglioramento della  $V_{OC}$ , ma un peggioramento piuttosto evidente della  $J_{SC}$ , che complessivamente fa decrescere la PCE. Dall'analisi delle curve di invecchiamento è possibile osservare come la  $V_{OC}$  tenda a migliorare in maniera discontinua nel tempo a differenza di tutti gli altri parametri che invece decrescono. Nelle prime 24 h dalla chiusura le celle tendono a migliorare leggermente sia dal punto di vista della  $J_{SC}$  che dal punto di vista della  $V_{OC}$ .

In celle a base cobalto l'additivo si comporta alla stessa maniera di come si comporta in celle a base iodio.

Per quanto riguarda le prove di invecchiamento, in entrambi i sistemi si osserva come le celle prive di additivo abbiano una durata maggiore e un minor calo di prestazioni nel tempo rispetto alle celle additivate. Per tutti i parametri fotovoltaici è possibile osservare un peggioramento nel tempo, qualsiasi sia la concentrazione dell'additivo presa in considerazione, ad esclusione della  $V_{OC}$  che all'aumentare dei giorni dalla chiusura aumenta. In conclusione, l'additivo GluBI potrebbe essere utilizzato in questo tipo di celle in concomitanza con ulteriori additivi che vadano ad agire sulla  $J_{SC}$  e sulla durata temporale delle celle.

### 7.4 Additivo PegBI

Per quanto riguarda l'additivo PegBI, nel sistema a base iodio si vede come in cella l'additivo abbia un effetto positivo principalmente sulla  $V_{OC}$ , mentre tende a far

diminuire la  $J_{sc}$  in maniera molto più marcata rispetto ai precedenti additivi; questo complessivamente si traduce in valori di PCE molto bassi.

In celle a base cobalto invece si osserva come il principale effetto dell'elettrolita sia sulla  $V_{oc}$ , che risulta maggiore all'aumentare della concentrazione di elettrolita aggiunto. Contrariamente, la  $J_{sc}$  diminuisce in maniera meno marcata portando conseguentemente ad una PCE delle celle additivate inferiore a quella delle celle prive di additivo.

Per quanto riguarda le prove di invecchiamento non è possibile condurne nel caso delle celle a base iodio, in quanto esse decadono immediatamente nelle prime 24 h dalla chiusura. Nelle celle al cobalto invece si osserva come l'additivo porti ad un calo di prestazioni nel tempo simile a quello delle celle prive di additivo. Per tutti i parametri fotovoltaici è possibile osservare un peggioramento nel tempo, qualsiasi sia la concentrazione dell'additivo presa in considerazione ad esclusione della  $V_{oc}$  che, escludendo un calo iniziale, all'aumentare dei giorni dalla chiusura aumenta. Questo fa sì che si possa considerare interessante l'uso di questo tipo di additivo in celle a base cobalto in concomitanza con ulteriori additivi o trattamenti superficiali che vadano ad agire sulla  $J_{sc}$ .

## 7.5 Confronto

Al fine di avere una panoramica completa di quelli che sono gli effetti che i vari additivi a diverse concentrazioni hanno sui due sistemi iodio e cobalto è stata costruita la seguente tabella:

**Tabella 6.1** Raccolta riassuntiva dei vari effetti degli additivi sui due sistemi cobalto e iodio.

		NMBI		EGBI		GluBI		PegBI	
		0.2 M	0.4 M	0.2 M	0.4 M	0.2 M	0.4 M	0.2 M	0.4 M
IODIO	$V_{oc}$	30.5%	40.7%	6.2%	11.4%	11.9%	12.6%	20.4%	21.0%
	$J_{sc}$	98.8%	97.6%	47.1%	60.8%	3.8%	24.3%	98.0%	96.8%
	PCE	11100%	4380%	21.2%	26.1%	2.2%	18.8%	79.9%	72.6%
COBALTO	$V_{oc}$	12.4%	10.8%	5.0%	18.5%	9.3%	7.7%	9.9%	11.6%
	$J_{sc}$	45.3%	36.7%	12.8%	31.8%	17.6%	29.5%	16.2%	25.1%
	PCE	46.6%	3.6%	43.1%	79.4%	3.6%	33.8%	12.9%	5.8%

Le caselle colorate di verde indicano che l'additivo ha portato, rispetto alla cella standard con elettrolita privo di additivo, ad un incremento in percentuale del valore indicato del parametro fotovoltaico in esame. Ad esempio: l'additivo NMBI aggiunto in concentrazione 0.2 M in una cella al cobalto ne incrementa la  $V_{oc}$  del 12.4% rispetto alla

cella standard priva di additivo. Analogamente, le caselle colorate in rosso indicano un decremento percentuale che l'additivo ha provocato sul parametro in esame, ad esempio: l'additivo GluBI aggiunto in concentrazione 0.2 M in una cella al cobalto provoca un decremento percentuale del 17.6% della  $J_{SC}$  rispetto alla cella standard priva di additivo.

Si osserva come la caratteristica principale di tutti gli additivi sia la capacità di far incrementare la  $V_{OC}$ , sia che si tratti di sistema a base iodio che a base cobalto. Per quanto riguarda il sistema a base iodio quello è l'unico effetto importante che gli additivi hanno sulle celle, mentre nelle celle al cobalto si osservano dei miglioramenti anche per quanto riguarda gli altri parametri, in particolare la  $J_{SC}$ , essendo la PCE una diretta conseguenza della  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$ .

Il fatto che alcuni additivi migliorino solamente la  $V_{OC}$  non li esclude totalmente dall'essere utilizzati all'interno di questi sistemi, può tuttavia voler dire che bisogna utilizzare l'additivo in esame, come già accennato precedentemente in questo capitolo, in concomitanza con altri additivi o accorgimenti che migliorino gli altri parametri, ad esempio un trattamento superficiale che faccia aumentare la  $J_{SC}$ .

## 8. Bibliografia

- [1] J. Khan, M. H. Arsalan, 2016, Solar power technologies for sustainable electricity generation – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **55**, 414–425.
- [2] F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, 2015, Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chemical Society Reviews*, **44**, 3349–3862.
- [3] G.K. Singh, 2013, Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review, *Energy*, **53**, 1–13.
- [4] [www.geopower.it](http://www.geopower.it)
- [5] N. Lewis e G. Crabtree, 2005, Basic research needs for solar energy utilization, *Office of Science*
- [6] K. Govardhan Reddy, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, S. Thomas, S. Vadukumpully, K. R. V. Subramanian, S. V. Nairb, A. S.Nair, 2014, On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 6838-6858
- [7] M. Freitag, G. Boschloo, 2017, The revival of dye-sensitized solar cells, *Current Opinion in Electrochemistry*, **2**, 111-119.
- [8] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, 2017, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **68**, 234–246.
- [9] [www.sinovoltaics.com](http://www.sinovoltaics.com)
- [10] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Buerle, 2009, Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angewandte Chemie International*, **48**, 2474 – 2499.
- [11] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, 2009, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, **110**, 6595–6663.
- [12] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, 2014, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chemistry*, **6**, 242-247.
- [13] B. Machta, M. Turrion, A. Barkschata, P. Salvadorb, K. Ellmera, H. Tributscha, 2002, Patterns of efficiency and degradation in dye sensitization solar cells measured with imaging techniques, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **73**, 163–173.

- [14] Y. Junga, B. Yooa, M. K. Limb, S. Y. Lee, K. Kim, 2009, Effect of Triton X-100 in water-added electrolytes on the performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, **54**, 6286–6291.
- [15] C. Law, Shehan C. Pathirana, X. Li, A. Y. Anderson, P. R. F. Barnes, A. Listorti, T. H. Ghaddar, B. C. O'Regan, 2010, Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials*, **22**, 4505–4509.
- [16] F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, 2015, Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chemical Society Reviews*, **44**, 3349–3862.
- [17] Z. Hui, 2007, Explanation of Effect of Added Water on DyeSensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cell: Correlation between Performance and Carrier Relaxation Kinetics, *Chinese Physics Letters*, **24**, 3272-3275.
- [18] P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel, 1987, cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II) Sensitizes Wide Band Gap Oxide Semiconductors Very Efficiently over a Broad Spectral Range in the Visible, *American Chemical Society*, **110**, 3686-3687.
- [19] H Lu, Y. Lee, S. Huang, C. Su, T. C.K. Yang, 2011, Influences of water in bis-benzimidazole-derivative electrolyte additives to the degradation of the dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 158–162.
- [20] J.W. Ondersma, T. W. Hamann, 2013, Recombination and redox couples in dye-sensitized solar cells, *Coordination Chemistry Reviews*, **257**, 1533–1543.
- [21] J. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, 2012, A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials, *Nature Communications*, **3**, 1-8.
- [22] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo, 2017, Photoanode/Electrolyte Interface Stability in Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells, *Energy Technology*, **5**, 300-311.
- [23] C. Xiang, C. A. Okonkwo, Q. Xiong, L. Wang, L. Jia, 2016, A novel TiO<sub>2</sub> film photoanode decorated with spirulina-derived residual groups for enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, **134**, 461–467.
- [24] E. W. McFarland, J. Tang, 2003, A photovoltaic device structure based on internal electron emission, *Nature*, **421**, 616-618.
- [25] C. Dong, W. Xiang, F. Huang, D. Fu, W. Huang, U. Bach, Y. Cheng, X. Li, L. Spiccia, 2014, Controlling Interfacial Recombination in Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells by

Octadecyltrichlorosilane Surface Treatment, *Angewandte Chemie International*, **53**, 6933–6937.

[26] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo, 2017, Approaching truly sustainable solar cells by the use of water and cellulose derivatives, *Green Chemistry*, **19**, 1043–1051.

[27] [www.indiamart.com](http://www.indiamart.com)

[28] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

[29] A. Mahmood, 2015, Recent research progress on quasi-solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Energy Chemistry*, **24**, 686–692.

[30] O. A. Ileperuma, 2013, Gel polymer electrolytes for dye sensitised solar cells: a review, *Materials Technology*, **28**, 65-70.

[31] S. J. Park, K. Yoo, J. Y. Kim, D. Lee, B. Kim, H. Kim, J. H. Kim, J. Cho, M. J. Ko, 2013, Water-Based Thixotropic Polymer Gel Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells, *American Chemical Society*, **7**, 4050–4056.

[32] D. Mantione, I. del Agua, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes, 2017, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics, *Polymers*, **9**, 354-375.

[33] A. Sacco, 2017, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79**, 814–829.

[34] D. Zheng, M. Ye, X. Wen, N. Zhang, C. Lin, 2015, Electrochemical methods for the characterization and interfacial study of dye-sensitized solar cell, *Science China Press*, **60**, 850–863.

[35] [www.pineresearch.com](http://www.pineresearch.com)

[36] G. Yue, J. Wu, Y. Xiao, J. Lin, M. Huang, 2012, Low cost poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate/carbon black counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, **67**, 113–118.

[37] L. M. Goncalves, V. de Zea Bermudez, H. A. Ribeiro, A. M. Mendes, 2008, Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future, *Energy & Environmental Science*, **1**, 655–667.

[38] M. Grätzel, 2003, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **4**, 145–153.

- [39] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, 1992, Conversion of Light to Electricity by c/j-X2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes, *American Chemical Society*, **115**, 6382-6390.
- [40] T. N. Murakami, H. Saito, S. Uegusa, N. Kawashima, T. Miyasaka, 2003, Water-based dye-sensitized solar cells: interfacial activation of TiO<sub>2</sub> mesopores in contact with aqueous electrolyte for efficiency development, *Chemistry Letters*, 1154–1155.
- [41] V. Leandri, H. Ellis, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, 2012, Organic hydrophilic dye for water-based dyesensitized solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **00**, 1-3.

## 9. Ringraziamenti

Il presente lavoro di tesi è stato realizzato grazie al prezioso contributo di alcune persone generose e competenti che mi hanno guidata durante tutto il percorso.

In primis, ringrazio il gruppo MOF dell'Università degli Studi di Torino, per avermi accolta nei propri laboratori fornendomi il materiale e il supporto necessario. Desidero ringraziare la Prof. Claudia Barolo per i suoi preziosi consigli, e in special modo ringrazio il Dott. Simone Galliano che ha condiviso con me la sua esperienza sulla realizzazione delle DSSC e mi ha seguita ogni giorno nell'attività sperimentale con molta pazienza, entusiasmo e dedizione.

Sentiti ringraziamenti vanno anche al Prof. Claudio Gerbaldi e al proprio gruppo di ricerca GAME Lab del Politecnico di Torino, in particolar modo alla Dott. Giulia Piana il cui aiuto durante lo svolgimento e successiva analisi delle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica è stato indispensabile.

Infine, un sincero ringraziamento va al mio relatore, il Dott. Federico Bella, per avermi guidata e incoraggiata fin dal primo giorno fornendomi sempre tutto il supporto di cui avevo bisogno senza farmi mai mancare nulla.

Come sempre alla fine di un percorso importante è doveroso ringraziare anche chi mi ha sostenuta e supportata personalmente durante questi anni; per questo motivo ringrazio i miei compagni di corso per tutti i bei momenti passati insieme, in particolar modo ringrazio *le ragazze* per aver reso la mia esperienza al Politecnico unica giorno per giorno. Un grazie speciale va anche ai miei compagni del primo anno con i quali ho mosso i primi passi di questo lungo percorso e che mi sono rimasti accanto sostenendomi per tutti gli anni a seguire.

Infine, il ringraziamento più sentito va alla mia famiglia per avermi supportata sempre e alla quale dedico questo mio traguardo.