

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Fotoreticolazione di elettroliti polimerici acquosi per *dye-sensitized solar cells***



### **Relatore**

Dr. Federico Bella

### **Co-relatori**

Dr. Matteo Bonomo

Dr.ssa Lucia Fagiolari

### **Candidato**

Virginia Alberti

Ottobre 2019





## Sommario

SIMBOLI e ACRONIMI.....	1
IL FOTOVOLTAICO .....	3
1.1 La questione energetica.....	3
1.2 L'energia solare.....	4
1.3 Generazioni del fotovoltaico .....	6
1.3.1 Celle di prima generazione .....	6
1.3.2 Celle di seconda generazione (a film sottile) .....	6
1.3.3 Celle di terza generazione .....	8
DYE SENSITIZED SOLAR CELLS .....	9
2.1 Funzionamento .....	9
2.2 Componenti di una DSSC .....	12
2.1.1 Transparent conductive oxide (TCO).....	12
2.1.2 Semiconduttore.....	13
2.1.3 Colorante .....	13
2.1.4 Elettrolita .....	15
2.1.5 Controelettrodo.....	15
2.2 DSSC acquose.....	16
ELETTROLITI PER DSSC .....	17
3.1 Elettrolita liquido .....	18
3.1.1 Additivi per elettroliti liquidi .....	19
3.2 Liquidi ionici a temperatura ambiente .....	19
3.3 Elettroliti quasi solidi.....	20
3.3.1 Elettroliti polimerici termoplastici (TPGE).....	20
3.3.2 Elettroliti polimerici termoindurenti (TSGE).....	21
3.3.3 Elettroliti compositi polimerici .....	21
3.3.4 Solidificazione di liquidi ionici .....	21
3.4 Elettrolita solido .....	22
3.5 Sistemi fotoreticolati.....	22
TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE .....	25
4.1 Misure fotovoltaiche .....	25
4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica .....	26
4.2.1 Elementi elettrici.....	27
4.2.1 Spettro di impedenza di una DSSC .....	28
4.2.2 Circuito equivalente di una DSSC .....	30
4.2.3 Resistenze in serie .....	31
4.2.4 Impedenza del fotoanodo .....	31

4.2.5 Elettrolita .....	32
4.2.6 Controelettrodo.....	32
4.3 Risposta spettrale (IPCE) .....	32
SEZIONE SPERIMENTALE .....	33
5.1 Obiettivi .....	33
5.2 Preparazione dei fotoanodi .....	33
5.3 Preparazione del controelettrodo .....	35
5.4 Colorante .....	35
5.4.1 Analisi spettrofotometrica .....	37
5.5 Preparazione dell'elettrolita .....	39
5.5.1 Attivazione mediante swelling .....	41
5.5.2 Sistemi fotoreticolati in situ .....	42
5.6 Caratterizzazione delle membrane polimeriche .....	42
5.6.1 Analisi termogravimetrica .....	42
5.6.2 Conducibilità .....	44
5.7 Fabbricazione di DSSC su scala di laboratorio .....	46
RISULTATI SPERIMENTALI .....	47
6.1 Introduzione.....	47
6.2 Sistemi attivati mediante swelling.....	47
6.2.1 Ottimizzazione della formulazione liquida.....	47
6.1.2 Ottimizzazione dello spessore delle membrane polimeriche .....	49
6.1.3 Ottimizzazione dello spessore del fotoanodo.....	49
6.1.4. Verifica della linearità.....	53
6.2 Fotoreticolazione in situ .....	57
6.3 Disegno sperimentale .....	62
6.3.1 Disegno fattoriale.....	63
6.3.2 Disegno a facce centrate.....	63
CONCLUSIONI.....	71
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....	73



## SIMBOLI e ACRONIMI

Acronimo	Significato
ACN	Acetonitrile
BEMA	Bisfenolo A etossilato dimetacrilato
CB	Banda di conduzione
CDCA	Acido chenodesossicolico
DSSC	Celle solari sensibilizzate a colorante <i>(dye-sensitized solar cells)</i>
EIS	Spettroscopia di impedenza elettrochimica
EQE	Efficienza quantica esterna <i>(external quantum efficiency)</i>
FF	Fill Factor
FRP	Fotopolimerizzazione radicalica <i>(free radical photopolymerization)</i>
FTO	Ossido di stagno dopato con fluoro ( <i>fluorine doped tin oxide</i> )
HOMO	Orbitale molecolare occupato a più alta energia <i>(highest occupied molecular orbital)</i>
HTM	Solidi conduttori di vacanze <i>(hole transporting material)</i>
IPCE	Efficienza di conversione dei fotoni incidenti in elettroni <i>(incident photon conversion to electron efficiency)</i>
IQE	Efficienza quantica interna <i>(internal quantum efficiency)</i>
ITO	Ossido di stagno dopato con indio <i>(indium doped tin oxide)</i>
$J_{sc}$	Densità di corrente di cortocircuito
LUMO	Orbitale molecolare libero a più bassa di energia <i>(lowest unoccupied molecular orbital)</i>
MPN	Metossipropionitrile

PEGMA	polietilenglicole metiletere metacrilato
PCE	Efficienza di conversione ( <i>power conversion efficiency</i> )
PI	Fotoiniziatore
TCO	Ossido conduttivo trasparente ( <i>transparent conductive oxide</i> )
TPGE	Elettroliti polimerici termoplastici ( <i>thermoplastic gel polymer electrolyte</i> )
TSGE	Elettroliti polimerici termoindurenti ( <i>thermosetting gel polymer electrolyte</i> )
$V_{oc}$	Potenziale a circuito aperto



### 1.1 La questione energetica

Nel 2003 il premio Nobel Richard Smalley, facendo un elenco dei problemi che l'umanità avrebbe dovuto affrontare all'alba del nuovo millennio, mise l'approvvigionamento energetico al primo posto [1].

La questione energetica ha un impatto a livello globale e il problema emerge per motivi quali la necessità di supportare l'economia sempre in aumento, la crescita della popolazione globale, il consumo delle riserve di combustibili fossili e l'incremento in atmosfera di gas serra [1, 2]. L'utilizzo intenso di combustibili fossili ha permesso una rapida industrializzazione del mondo occidentale e un cambiamento degli stili di vita, aspetti che richiedono sempre più energia, ma questa non potrà più essere ottenuta da fonti non rinnovabili poiché inquinanti e dannose sia per l'uomo sia per l'ambiente, nonché esauribili.

L'energia globalmente consumata si aggira intorno ai  $4.1 \times 10^{20}$  J/anno, che corrispondono a un consumo continuo di circa 13 TW. A causa dell'incremento della popolazione e dello sviluppo industriale dei Paesi emergenti, questa richiesta energetica raddoppierà entro il 2050 e triplicherà il suo valore alla fine del secolo, anche se aumenteranno le efficienze con cui verrà prodotta.

Tutto ciò ha portato la comunità scientifica a studiare sistemi innovativi per produrre energia a partire da fonti rinnovabili, quali sole, vento, biomasse e maree [3, 4].

Il consumo energetico globale ha subito un aumento del 2.9% nel 2018 [5], con il più alto tasso di crescita dal 2010. L'aumento è stato particolarmente elevato per il gas naturale (43% sul totale) e per le risorse rinnovabili (18% del totale) [5].

Come si può evincere dalla Figura 1.1, la richiesta di potenza elettrica a livello globale nel 2018 è aumentata del 3.7% e proviene per la maggior parte dai paesi in via di sviluppo come Cina e India, che contribuiscono per più di due terzi al consumo energetico globale. Per soddisfare tali

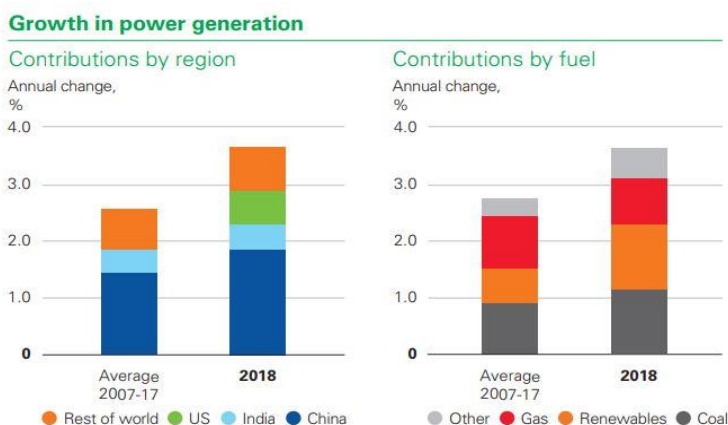


Figura 1.1 Crescita nella produzione di energia con riferimento ai vari Paesi e alla fonte di energia. Immagine tratta da [5].

necessità, la produzione di energia da parte di risorse rinnovabili è incrementata del 14.5%, che corrisponde a circa un terzo della crescita totale, seguito da gas naturale (3.9%) e carbone (3%).

Per quanto riguarda la produzione di energia da parte di fonti rinnovabili, questa ha subito un aumento del 14 %, leggermente sotto il suo valore medio degli ultimi 10 anni (16%). La Cina ha contribuito per il 45%. L'eolico è la risorsa rinnovabile più utilizzata al momento (142 TWh),

contando per più del 50%. Il fotovoltaico ha avuto un costante aumento fino a arrivare a una quota pari al 24% [5].

L'energia solare presenta numerosi vantaggi, quali quello di essere immediatamente disponibile e di non creare o risentire di tensioni geopolitiche. In un'ora l'energia proveniente dai raggi solari è maggiore di quella richiesta dal genere umano in un anno: se solo lo 0.16% della superficie terrestre fosse ricoperta da pannelli solari con efficienza pari al 10% si potrebbe soddisfare il fabbisogno energetico globale [3].

Il Sole è una sorgente naturale di energia per la Terra, determina la circolazione dei venti e delle correnti oceaniche, è responsabile del ciclo dell'acqua e regola la fotosintesi delle piante.

Tuttavia, bisogna tenere conto del fatto che la luce solare deve essere concentrata, accumulata e convertita per poter essere poi utilizzata in continuo e all'occorrenza, e fino ad ora le tecnologie sul mercato non sono competitive con il costo dei combustibili fossili.

Aumentando l'efficienza dei dispositivi inoltre sarà possibile occupare aree minori per ottenere lo stesso quantitativo di energia.

## 1.2 L'energia solare

La radiazione termica emessa dal sole è assimilabile a quella di un corpo nero, centrata a circa 500 nm. La radiazione emessa dal sole è composta da radiazioni di diversa lunghezza d'onda, e solo una piccola parte di esse ricade nello spettro del visibile.

La radiazione solare che arriva sulla superficie terrestre ha una componente diretta, una diffusa e una riflessa dal suolo. Prima di arrivare sulla Terra deve attraversare l'atmosfera, subendo cambiamenti della potenza incidente dello spettro che raggiunge la superficie e anche dell'angolo di incidenza a causa di fenomeni di assorbimento e riflessione dovuti alla presenza di nuvole e molecole presenti nei vari strati dell'atmosfera come vapor d'acqua, azoto, ozono e ossigeno. La massa d'aria è il cammino che percorre la radiazione solare in confronto a quello minore possibile, ossia quando il Sole è allo Zenit.

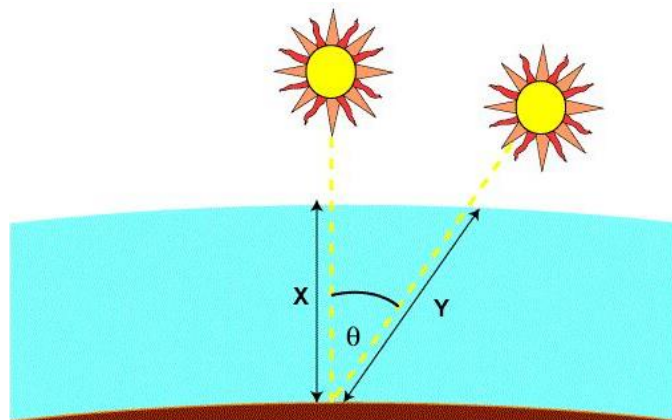
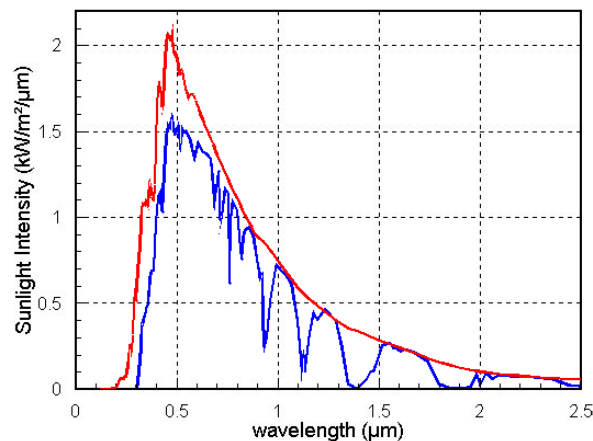


Figura 1.2 Calcolo della massa d'aria. Immagine tratta da [4].

Con questa equazione si tiene conto della perdita di energia dovuta all'attraversamento dell'atmosfera:  $AM = \frac{Y}{X} = \frac{1}{\cos \theta}$  (Eq. 1.1)

Come mostrato in Figura 1.2,  $X$  è il percorso della luce quando il sole è allo Zenit,  $\vartheta$  è l'angolo di incidenza rispetto alla direzione ortogonale alla superficie terrestre. AM0 indica la radiazione al di fuori dell'atmosfera, AM1 fa riferimento al sole allo Zenit in condizioni di cielo sereno.

Lo standard internazionale prende il nome di AM1.5 o AM1.5G (global) per tenere conto della luce diffusa e fa riferimento alla radiazione inclinata di  $48^\circ$  rispetto al polo [4]. La Figura 1.3 confronta la radiazione solare fuori dall'atmosfera e sulla Terra, evidenziando una diminuzione di intensità dovuta ai fenomeni descritti precedentemente.



*Figura 1.3 Confronto dell'intensità della radiazione fuori dall'atmosfera (in rosso) e sulla Terra (in blu). Immagine tratta da [4].*

L'energia che arriva sulla Terra deve essere immagazzinata e concentrata per poter essere utilizzata. Questa energia potrà essere immediatamente convertita in energia elettrica o immagazzinata come energia chimica in molecole per la conversione a combustibile; può essere anche immagazzinata come calore, che a sua volta diventa utile per guidare delle reazioni chimiche.

Fra i modi di sfruttare l'energia solare vi è l'effetto fotovoltaico, scoperto da Becquerel nel 1839 mentre studiava una cella elettrolitica. Questa cella era composta da elettrodi di platino rivestiti d'argento e immersi in una soluzione di alogenuro: se sottoposta a illuminazione si poteva osservare un aumento dell'intensità di corrente. Infatti, quando un fotone colpisce la superficie di un materiale semiconduttore, possedendo un'energia ( $E_g$ , salto di energia, *energy gap* o *band gap*) almeno pari alla differenza tra l'estremo inferiore dell'energia della banda di conduzione ( $E_c$ ) e l'estremo superiore della banda di valenza ( $E_v$ ) del semiconduttore, permette ad un elettrone di passare nella banda di conduzione lasciando dietro di sé una lacuna positiva e formando quindi una separazione di carica (eccitone) che permette alle cariche negative di muoversi in una direzione, a quelle positive di muoversi nella direzione opposta, generando così un flusso netto di corrente elettrica [6].

Le celle solari o fotovoltaiche utilizzano questo principio per produrre energia elettrica.

La ricerca è volta anche allo studio di nuovi materiali più sostenibili sia dal punto di vista ambientale sia economico.

A tale scopo le *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC) hanno attirato una certa attenzione per le loro elevate prestazioni soprattutto sotto condizioni di luce diffusa e per le procedure di fabbricazione relativamente semplici.

Ad oggi non hanno ancora raggiunto le prestazioni tipiche delle celle più diffuse, ossia quelle al silicio, ma i risultati sono promettenti.

Inoltre, sempre per rispettare il concetto dell'ecocompatibilità, nel campo delle DSSC la ricerca si sta dirigendo verso soluzioni che permettano di eliminare i materiali tossici e costosi all'interno di tali dispositivi, come il platino, utilizzato come catalizzatore al controelettrodo, o l'elettrolita organico, che è tossico, volatile e infiammabile.

### 1.3 Generazioni del fotovoltaico

Negli anni sono stati studiati diversi dispositivi fotovoltaici cercando di tener conto della sostenibilità economica e ambientale di questi ultimi, oltre alla necessità di aumentare le efficienze di conversione dell'energia solare in elettrica.

Le celle fotovoltaiche si possono quindi dividere principalmente in tre generazioni, che si distinguono per utilizzo di materiali e metodo di trasporto delle cariche.

#### 1.3.1 Celle di prima generazione

Le celle di prima generazione, scoperte da Chaplin, Fueller e Pearson nel 1954 [15], utilizzano il silicio come materiale semiconduttore sia nella sua forma monocristallina, sia policristallina; quest'ultima ha un'efficienza minore dovuta alla presenza di più difetti che facilitano la ricombinazione degli elettroni.

Il suo *band gap* è di 1.1 eV e, in accordo con l'equazione di Planck ( $E = hc/\lambda$ ), questo materiale assorbe nel visibile e nell'infrarosso.

Le celle al silicio costituiscono una tecnologia ormai più che consolidata e con efficienze piuttosto alte (oltre il 20%), sono le più diffuse sul mercato, ma il processo di produzione presenta un impatto ambientale da valutare, specialmente a causa del massiccio uso di acido fluoridrico [15] e delle alte temperature richieste. Inoltre, ha bisogno di un elevato grado di purezza (tipico dell'industria dei semiconduttori), che incide per il 20-25% sul costo totale di tutto il dispositivo. I costi di produzione non sono bassi, e per questioni di fragilità del materiale in una linea industriale non è possibile scendere sotto i 100  $\mu\text{m}$  di spessore [9].

La Figura 1.4 riporta lo schema di una tipica cella al silicio.

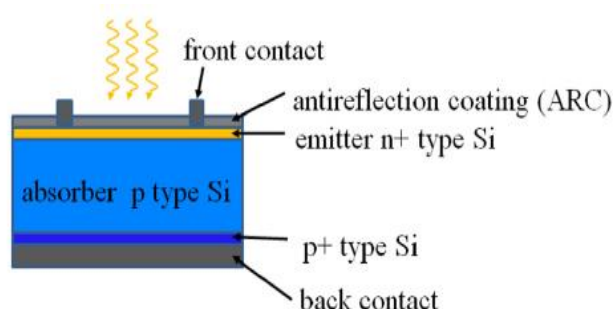


Figura 1.4 Schema di una cella al Silicio. Immagine tratta da [5].

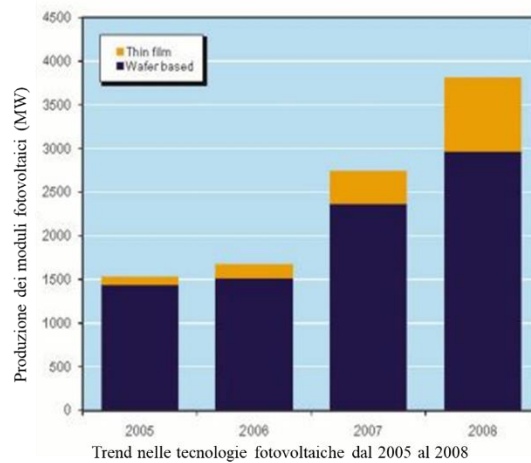
Il silicio è sotto forma di un *wafer* ed è un conduttore di tipo *p* con spessore che varia dai 180 ai 300  $\mu\text{m}$ , e funge da assorbitore.

Lo strato di tipo *n* invece è un emettitore di elettroni con spessore molto minore, circa 1  $\mu\text{m}$ , per evitare che a causa della presenza di difetti o dello spessore troppo elevato gli elettroni subiscano ricombinazione prima di raggiungere lo strato dell'assorbitore.

#### 1.3.2 Celle di seconda generazione (a film sottile)

La tecnologia a film sottile (*thin film*) nasce con lo scopo di ridurre i costi dovuti ai materiali, impiegando film sottili del semiconduttore e utilizzando quindi minori quantità di materiale.

Sono composte generalmente da indio, tellurio e cadmio, depositati su substrati vetrosi o polimerici. Le tecnologie si sono rivelate promettenti anche dal punto di vista dei valori di efficienza, come si può osservare dalla Figura 1.5, la produzione di questo tipo di celle sta aumentando.



*Figura 1.5: Produzione annuale dei moduli fotovoltaici nei paesi aderenti all'IEA. Immagine tratta da [10].*

Il coefficiente di assorbimento della luce del silicio cristallino è circa due ordini di grandezza più basso di materiali quali germanio, biseleniuro di rame ed indio e del tellururo di cadmio, ed è anche minore del silicio amorfo.

Questo significa che, affinché il silicio possa assorbire completamente la luce, il suo spessore deve essere di almeno 50  $\mu\text{m}$ ; per gli altri materiali sono sufficienti spessori di qualche  $\mu\text{m}$ .

Da un punto di vista della produzione industriale, però, il silicio non può essere lavorato se ha uno spessore inferiore ai 300  $\mu\text{m}$  a causa della sua fragilità [9].

Si utilizzano quindi altri semiconduttori creando una giunzione di tipo *p-i-n*. Tra i due strati dopati *p* e *n* esiste uno strato intrinseco *i* che assorbe gran parte della radiazione luminosa ed è responsabile della generazione di corrente [6].

Di seguito sono descritti brevemente alcuni materiali semiconduttori usati in questa tecnologia:

- **Silicio amorfo**  
Grazie al suo elevato coefficiente di assorbimento, gli spessori richiesti sono bassi (sotto i 5  $\mu\text{m}$ ) e può essere depositato anche a basse temperature. In realtà non si usa silicio amorfo puro, ma viene drogato con fosfina ( $\text{PH}_3$ ) o diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) affinché si creino legami Si-H. Tuttavia, dopo qualche ora di esposizione si può osservare un brusco calo dell'efficienza: il forte irraggiamento rompe i legami Si-H, con formazione di  $\text{H}_2$ , che, abbandonando il materiale, lascia solamente silicio amorfo, che presenta scarsa fotosensibilità (effetto Staebler-Wronski o degradazione fotoindotta); inoltre, la rottura di questi legami causa ulteriori difetti che diventano centri di ricombinazione [10,12,13].  
I vantaggi nell'uso di questa tecnologia sono la deposizione a basse temperature (tra i 200 e i 300  $^\circ\text{C}$ ), che garantisce l'utilizzo di substrati a basso costo, e la possibilità di integrare questi dispositivi sui tetti o facciate di strutture esistenti [10,11,12].
- **Tellururo di cadmio**

Questa tecnologia, la cui l'efficienza si aggira intorno al 10%, è ormai consolidata anche a livello industriale. La vita di queste celle è maggiore di quelle a base di silicio amorfo, come anche la resistenza ad alte temperature. L'efficienza massima ottenuta in laboratorio è del 21.5% [11]. Sebbene la produzione sia semplice e il costo della materia prima basso, il cadmio è un elemento tossico e deve essere correttamente smaltito e riciclato.

- Diseleniuro di rame e indio e biseleniuro di rame, indio e gallio (CIS, CIGS)  
Sono semiconduttori semicristallini a *band gap* diretto con un coefficiente di assorbimento molto elevato.  
Per quanto riguarda la stabilità, non hanno problemi di degradazione a causa dell'esposizione alla luce, però presentano una certa instabilità in ambienti umidi e caldi.  
Anche l'impiego dell'indio presenta un ostacolo alla grande produzione, dato che questo materiale è molto raro e soggetto a oscillazioni di prezzo sul mercato [12,13,14].

Se si combinano più celle a film sottile in una cella tandem o a tripla giunzione, si può ridurre il problema della ricombinazione e della riduzione delle efficienze. Questa procedura consiste nell'accoppiare diversi materiali semiconduttori con *band gap* differenti in modo che assorbano varie porzioni dello spettro solare, per migliorare il coefficiente di assorbimento. È necessario scegliere oculatamente materiali (che solitamente sono del III e V gruppo) e spessori, ma le efficienze che possono essere raggiunte sono molto elevate. Il record di efficienza è stato raggiunto dai ricercatori del Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, in collaborazione con CEA-Leti e con l'Helmholtz Center Berlin, a settembre 2013: il nuovo record è di 44.7%, utilizzando una cella solare composta da 4 sotto celle [16].

### 1.3.3 Celle di terza generazione

Con i dispositivi di terza generazione la ricerca scientifica è volta al tentativo di ridurre i costi aumentando l'efficienza delle celle fotovoltaiche, rendendole così più economiche e ecocompatibili. Tra le principali realtà ci sono le celle sensibilizzate a colorante (DSSC), a *quantum dots*, oppure che utilizzano perovskiti come materiale attivo.

Nelle DSSC un colorante è responsabile dell'assorbimento della luce, mentre nel secondo tipo di dispositivi il semiconduttore è sensibilizzato mediante *quantum dots*, ossia semiconduttori inorganici di dimensioni nanometriche come InP, CdSe, CdS con proprietà ottiche che cambiano a seconda delle dimensioni [15].

## Capitolo 2

# DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

La prima *dye-sensitized solar cell* fu ideata da Grätzel ed O'Regan nel 1991 al Politecnico di Losanna e si discosta dalle generazioni precedenti per meccanismo di funzionamento e materiali impiegati. Queste celle simulano il processo di separazione di carica che avviene durante la fotosintesi in maniera semplice, economica e non dannosa per l'ambiente.

Attualmente l'efficienza non è alta come per le celle al silicio, ma la varietà di materiali, il basso costo, la trasparenza, la possibilità di modificarne il colore e l'eco-compatibilità rendono queste celle competitive e interessanti dal punto di vista della ricerca scientifica e per applicazioni non convenzionali, come le applicazioni a finestra o all'interno dei locali; in questo caso, il dispositivo fotovoltaico non è visto solo come uno strumento necessario a produrre energia, ma è un elemento architettonico integrato nell'edificio stesso (BiPV: *Building Integrated Photovoltaics*) [15].

Sono costituite da un semiconduttore mesoporoso necessario al trasporto di elettroni, che provengono dal colorante che assorbe nel visibile e nell'infrarosso. Si può quindi evincere la prima differenza con le celle al silicio, dove questo materiale assolve a due funzioni: sorgente di fotoelettroni e separatore di carica mediante campo elettrico.

Sono costituite da cinque componenti principali, riassunti in Figura 2.1:

- Ossido trasparente conduttore, necessario a rendere il vetro conduttivo
- Semiconduttore, principalmente  $\text{TiO}_2$
- Colorante in grado di generare elettroni e lacune in seguito all'assorbimento della luce solare
- Elettrolita, per garantire la neutralità del circuito e rigenerare il colorante
- Controelettrodo, per rigenerare la forma ridotta dell'elettrolita.

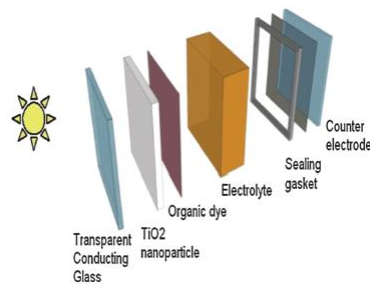


Figura 2.1 Componenti di una DSSC. Immagine tratta da [13].

### 2.1 Funzionamento

Le celle simulano la fotosintesi grazie all'assorbimento di fotoni nel campo del visibile.

Due step fondamentali avvengono durante la conversione della luce in energia elettrica: l'assorbimento di un fotone con seguente eccitazione del colorante e la separazione di carica.

Nelle celle di prima generazione a giunzioni *p-n* entrambi i passaggi avvengono nel semiconduttore, nelle DSSC invece il ruolo dell'assorbimento viene svolto dal colorante mentre la separazione avviene all'interfaccia colorante-semiconduttore [15].

Lo schema di funzionamento è il seguente:

1.  $TiO_2D + hv \rightarrow TiO_2D^*$
2.  $TiO_2D^* \rightarrow TiO_2 + D^* + e^-(CB)$
3.  $TiO_2D^* + 3I^- \rightarrow TiO_2D + I_3^-$
4. Trasporto dell'elettrone nel circuito esterno
5.  $I_3^- + 2e^-(Pt) \rightarrow 3I^-$
6.  $I_3^- + 2e^-(CB) \rightarrow 3I^-$
7.  $TiO_2D^* + e^-(CB) \rightarrow TiO_2D$

- 1) *Assorbimento ed eccitazione del colorante*: I fotoni devono avere energia sufficiente affinché un elettrone del colorante possa passare dall'HOMO (*highest occupied molecular orbital*) al LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*); quelli con energia tra 0.5 e 3.5 eV arrivano quindi al colorante (il vetro e  $TiO_2$  sono trasparenti alla luce visibile). L'ordine di grandezza del tempo in cui avviene questo fenomeno è di  $10^{-8}$  s;
- 2) *Iniezione dell'elettrone in  $TiO_2$  e separazione di carica*: l'elettrone che si trova nel LUMO del colorante viene iniettato nella banda di conduzione del semiconduttore. Affinché questo sia possibile, il livello energetico del LUMO deve giacere ad energie maggiori del livello di Fermi della titania.

Il tempo di iniezione varia dai femto ai picosecondi.

Successivamente gli elettroni passano per diffusione attraverso lo strato di semiconduttore, che ha un campo elettrico trascurabile; il trasporto avviene quindi solo grazie al meccanismo diffusivo. Per questo motivo il cammino di diffusione effettivo dell'elettrone ( $L_{eff}$ ) deve essere maggiore dello spessore di semiconduttore, altrimenti tutti gli elettroni andrebbero incontro a ricombinazione:  $L_{eff} = [D_{eff}\tau]^{1/2}$ , dove  $D_{eff}$ , coefficiente di diffusione effettivo dell'elettrone, dipende dall'intensità della luce (valori tipici a 1 Sun:  $1.5 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/s); in particolare aumenta se quest'ultima aumenta;  $\tau$  è il tempo di vita dell'elettrone fotogenerato, dovuto alle reazioni di ricombinazione, e diminuisce proporzionalmente con all'aumentare dell'intensità.

Di conseguenza, guardando gli andamenti di questi due parametri,  $L_{eff}$  si può considerare costante con l'intensità della luce.

- 3) *Rigenerazione del colorante da parte dell'elettrolita*: le molecole ossidate di colorante vengono ridotte dall'elettrolita nell'ordine dei nanosecondi. Se prendiamo come esempio la coppia ioduro/triioduro ( $I^-/I_3^-$ ), lo ioduro è l'agente riducente e si ossida a  $I_3^-$ , che grazie al gradiente di concentrazione diffonde verso il catodo e si riduce nuovamente a ioduro.
- 4) *Trasporto*: L'elettrone iniettato arriva fino al TCO e quindi al circuito elettrico.
- 5) *Rigenerazione dell'elettrolita al controlettrodo*: come già descritto al punto 3, la specie ossidata della coppia redox utilizzata arriva fino al catodo che funge da collettore di elettroni e viene ridotta per poter ripristinare le condizioni di equilibrio.

La differenza di potenziale è uguale alla differenza di energia tra il potenziale redox dell'elettrolita e il livello di Fermi della titania, cioè l'energia della banda di conduzione



(assumendo che non ci sia ricombinazione, altrimenti bisogna sottrarre le perdite dovute a questo fenomeno).

I principali fenomeni di ricombinazione sono i seguenti:

- 6) Ricombinazione tra l'elettrone che si trova nella banda di conduzione della titania e il colorante appena ossidato
- 7) Ricombinazione tra gli elettroni della banda di conduzione e la specie ossidata della coppia redox

Entrambi i fenomeni avvengono all'interfaccia tra semiconduttore, colorante ed elettrolita.

Solitamente si assume trascurabile la ricombinazione nel colorante poiché la rigenerazione della sua forma ossidata da parte dell'elettrolita è molto veloce.

La cinetica di ricombinazione all'interno dell'elettrolita dipende fortemente dalla natura della forma ossidata della coppia redox [10], ad esempio per la coppia  $I^-/I_3^-$  è piuttosto lenta, mentre è più veloce per elettroliti che contengono cobalto.

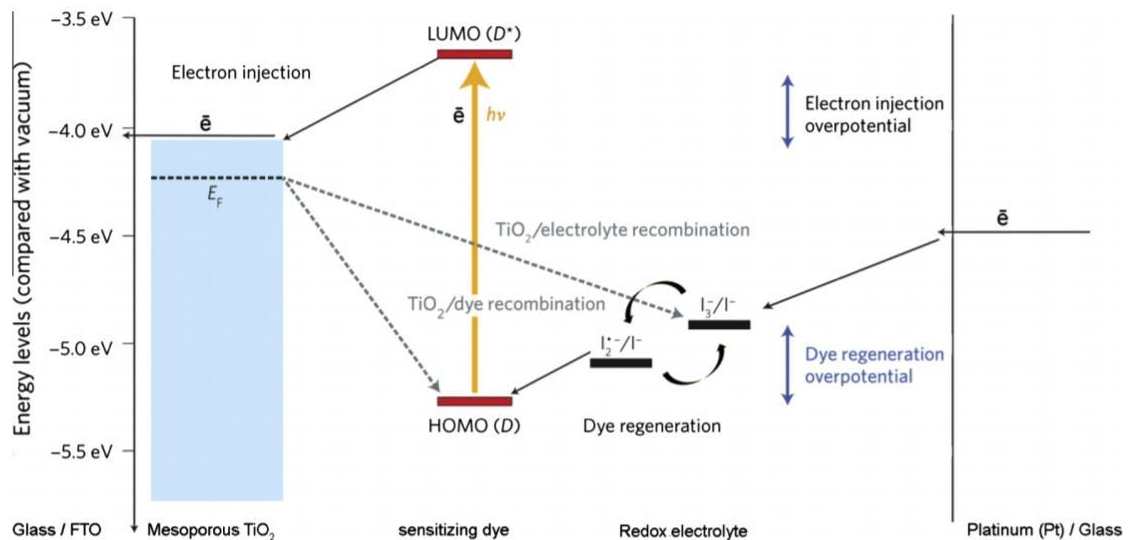


Figura 2.2 Livelli di energia per la titania, il colorante e la coppia redox. Immagine tratta da [15].

Le reazioni di ricombinazione hanno una propria costante cinetica, attraverso la quale è possibile risalire al tempo caratteristico: definite  $k_1$  e  $k_2$  le costanti cinetiche dei due processi di ricombinazione, il tempo caratteristico è dato dalla seguente formula:  $\tau = \frac{1}{k_1 + k_2}$  (Eq. 2.1).

Tipici valori per DSSC con elettrolita liquido a circuito aperto e illuminazione a 1 Sun vanno da 1 a 10 ms.

Da qui si ricava che il tempo di trasporto degli elettroni deve essere minore di  $\tau$ ; in condizioni di corto circuito si parla di un ordine di grandezza in meno [10].

È interessante notare come in condizioni operative nel punto di potenza massima il trasporto di elettroni verso la  $TiO_2$  non sia un fenomeno limitante, ma diventa più veloce più è alto l'accumulo: questo significa che la resistenza al trasporto ( $R_{TR}$ ) nel semiconduttore diminuisce quando il capacitore che si genera tra  $TiO_2$  ed elettrolita ( $C_{TiO_2}$ ) è carico.

In condizioni di circuito aperto la resistenza nel circuito esterno ( $R_{EXT}$ ) è pari a  $\infty$  e tutti gli elettroni sono soggetti a ricombinazione.

A circuito chiuso,  $R_{EXT}$  è nulla e l'efficienza di accumulo di carica (*charge collection efficiency*) è pari a:  $\eta_{CC} = \frac{R_{rec}}{R_{series} + R_{tr} + R_{rec}}$  (Eq. 2.2)

Se la cella si trova nel punto di massimo funzionamento (MPP), la precedente equazione si modifica nel seguente modo:  $\eta_{CC} = \frac{R_{rec}}{R_{series} + R_{tr} + R_{rec} + R_{ext}}$  (Eq. 2.3) con  $0 < R_{ext} < \infty$  [11].

Per aumentare l'efficienza occorre massimizzare la resistenza alla ricombinazione; quest'ultima diminuisce con l'aumentare dello spessore dello strato semiconduttore, ma uno spessore più grande porta a un incremento della corrente: è necessario quindi trovare un valore ottimale.

Alcune resistenze, come quella dell'ossido trasparente conduttore, del controlettrodo, e della diffusione sono inevitabili. Per quanto riguarda la resistenza alla diffusione, essa può essere diminuita ad esempio riducendo la distanza tra i due elettrodi [13].

In tutte le celle DSSC la diffusione degli ioni è il fattore limitante; se la coppia redox è  $I^-/I_3^-$  solitamente la specie limitante è  $I_3^-$  dato che è presente dalle 5 alle 10 volte in meno in termini di concentrazione rispetto allo ione ioduro. Si ha quindi una corrente limite di diffusione  $J_{DL}$  che per elettroliti poco volatili (e.g. metossipropionitrile, MPN) è intorno ai 40 mA/cm<sup>2</sup>, ma è comunque abbastanza elevata da non influenzare le prestazioni di cella; per gli elettroliti a bassa viscosità come l'acetone nitrile è superiore ai 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Con elettroliti in cui il contenuto di acqua è superiore al 60% la corrente limite di diffusione diminuisce e di conseguenza anche le prestazioni: questo è dovuto (come ipotizzato da alcuni autori [15]) alla scarsa bagnabilità della titania sensibilizzata con coloranti idrofobici da parte dell'acqua. Di qui la necessità di aggiungere tensioattivi per migliorare l'interfaccia tra il colorante idrofobo e il solvente acquoso; il migliore tra questi è l'acido chenodeossicolico (CDCA), che, tramite coadsorbimento, permette l'aumento sia di  $J_{DL}$  sia di  $J_{SC}$ . In particolare,  $J_{DL}$  ha un valore maggiore rispetto a  $J_{SC}$ , quindi la diffusione non è più un fattore limitante [15].

## 2.2 Componenti di una DSSC

Come già accennato, le celle sensibilizzate a colorante impiegano materiali semplici e a basso costo. Necessitano di 5 componenti fondamentali per il loro funzionamento. Solitamente si aggiungono trattamenti o additivi per migliorarne le prestazioni, come verrà descritto più avanti.

### 2.1.1 Transparent conductive oxide (TCO)

È fondamentale per poter rendere conduttivo il supporto di vetro affinché ci sia il passaggio di elettroni.

Le proprietà che deve avere sono:

- Alta trasparenza alla radiazione visibile e infrarossa
- Stabilità fino a 500 °C
- Inerzia chimica (non deve interagire con gli altri componenti della cella)

I principali strati conduttivi sono ITO (*indium-doped tin oxide*) e FTO (*fluorine-doped tin oxide*); il primo è meno stabile in presenza di elettrolita.

Il vetro è il supporto maggiormente impiegato. Come alternativa al vetro si potrebbe pensare ai polimeri per ottenere celle flessibili, ma questi non sono tipicamente stabili una volta superati i 450 °C; sono stati studiati metodi di deposizione a basse temperature, ma portano a difetti e imperfezioni strutturali che causano una bassa efficienza [15].

### 2.1.2 Semiconduttore

Per l'anodo si utilizzano ossidi come TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO.

Per questi materiali l'energia richiesta per eccitare un elettrone e farlo passare nella banda di conduzione è maggiore di quella del silicio (si parla di *wide gap semiconductors*).

Il TiO<sub>2</sub> è la scelta più frequente in quanto è un semiconduttore stabile termicamente, non tossico, chimicamente inerte con gli altri componenti di cella, abbondante ed economico.

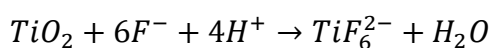
Il biossido di titanio (o titania) si presenta sotto varie forme cristalline: rutilo, anatasio, brookite.

Il rutilo è la forma termodinamicamente più stabile, ma solitamente viene usata la forma anatasio in quanto la conduttività è più alta.

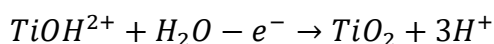
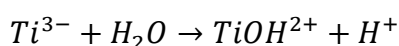
L'anatasio inoltre ha un elevato indice di rifrazione (2.5) che favorisce lo scattering della luce nei pori, diminuendone le perdite. La struttura mesoporosa inoltre ha una grande area superficiale e questo la rende adatta per lo strato adsorbito di colorante. La banda di conduzione della titania si trova a un livello energetico più basso del LUMO dei coloranti maggiormente utilizzati: questo fa sì che l'iniezione degli elettroni sia facilitata; però il band gap è di 3.2 eV: assorbe radiazioni con lunghezza d'onda sotto i 380 nm ricadendo nello spettro delle radiazioni UV, che compongono circa il 5% di tutto lo spettro solare. Di qui la necessità di utilizzare un colorante che assorba il più possibile nel visibile e nell'infrarosso, per poter utilizzare al meglio la luce del sole [15].

Inoltre, a seguito dell'assorbimento nell'ultravioletto possono formarsi vacanze molto reattive e avvenire reazioni di ossidazione che rovinerebbero eventuali componenti organici della cella. È fondamentale la presenza di filtri UV. Si potrebbe usare un semiconduttore che non abbia questa problematica come l'ossido di stagno, ma il suo livello di energia della banda di conduzione è maggiore di quello della titania e a parità di elettrolita il potenziale ideale di cella sarebbe minore [18].

Un metodo per preparare l'ossido di titanio consiste in una reazione in due passaggi: ossidazione anodica del titanio e dissoluzione selettiva della titania appena formata in TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.



Lo strato compatto si deposita mediante idrolisi ossidativa di TiCl<sub>3</sub>:



### 2.1.3 Colorante

Un colorante ideale deve assorbire la luce nello spettro più ampio possibile e deve adsorbirsi fortemente sulla superficie di materiale semiconduttore per facilitare l'iniezione degli elettroni.

Le proprietà che un buon colorante deve avere sono:

- ampia banda di assorbimento (visibile e infrarosso);

- bassa tossicità;
- il primo orbitale vuoto (LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*) deve avere un'energia maggiore del limite inferiore della banda di conduzione della titania;
- L'energia dell'ultimo orbitale occupato (HOMO: *highest occupied molecular orbital*) deve essere molto distante dalla banda di conduzione del semiconduttore e dal potenziale di riduzione della coppia redox;
- Idrofobicità intermedia, per evitarne il distacco in presenza di tracce (o elevate quantità di acqua), ma garantirne comunque una bagnabilità accettabile da parte dell'elettrolita acquoso;
- Per evitare un'eccessiva aggregazione del colorante sulla superficie della titania si aggiungono co-adsorbenti, come acido chenodesossicolico o altri acidi carbossilici;
- Stabilità fotochimica: non deve subire reazioni di degradazione sotto illuminazione.
- Stabilità termica: si ricorda che all'interno dei dispositivi si possono raggiungere temperature fino ai 70 °C e il colorante deve rimanere stabile.

Il colorante subisce adsorbimento chimico sulla superficie della titania mediante reazione di condensazione fra il gruppo carbossilico terminale del colorante e un gruppo ossidrile presente sulla titania, con eliminazione di una molecola d'acqua.

Per evitare che gli elettroni incontrino difetti o ricombinino con il colorante appena ossidato è necessario che il colorante venga adsorbito sotto forma di monostato.

I primi coloranti a essere impiegati nelle DSSC furono quelli a base di rutenio, complessi con la seguente formula:  $[\{(4,4'-\text{CO}_2\text{H})_2\text{-}(\text{bipy})\}_2\text{RuX}_2]$  (bipy = 2,20-bipyridyl; X = Cl, Br, I, CN, NCS). Con X = NCS si ottiene il colorante N3, e il suo corrispettivo deprotonato è indicato come N719. Se al posto di un ligando bipyridile si usa un terpiridile, si ottiene il Black Dye.

La Figura 2.3 riporta alcuni di questi coloranti.

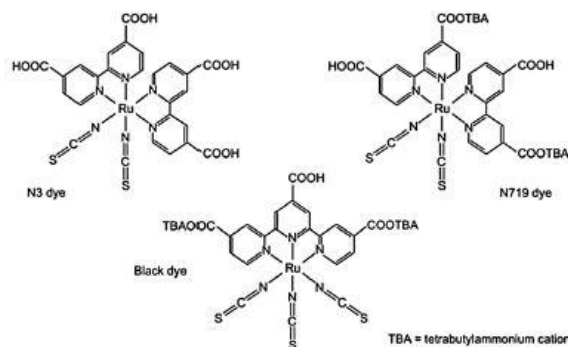


Figura 2.3 Struttura di alcuni coloranti a base di rutenio. Immagine tratta da [9].

Questi composti coinvolgono un trasferimento di carica dal metallo al legante e successivamente al semiconduttore tramite il legame chimico che si è formato a seguito dell'adsorbimento. La densità di carica positiva che rimane sulla molecola si distribuisce tra metallo e legante, creando una separazione di carica che ritarda la ricombinazione. Il trasferimento è estremamente veloce (dell'ordine dei picosecondi) e molto efficiente; inoltre questi coloranti hanno un buono spettro di assorbimento nel visibile e una lunga durata dello stato eccitato.

Tuttavia, essendo il rutenio un metallo tossico e costoso, sono stati studiati anche coloranti privi di metalli ed ecocompatibili.

Un esempio sono i coloranti organici che presentano le seguenti caratteristiche:

- Alto coefficiente di assorbimento;
- Struttura facile da modulare per modificare lo spettro di assorbimento;
- Assenza di metalli;
- Costi minori.

La struttura di queste molecole è composta da un donatore di elettroni, solitamente ammine o carbazoli, un gruppo con doppio legame che agisce da spaziatore (polieni, tiofeni) e un accettore di elettroni (acido cianoacrilico, piridine). Tuttavia, alcuni svantaggi quali uno spettro di assorbimento non molto ampio, aggregazione del colorante e instabilità costituiscono un ostacolo per un impiego industriale di questo tipo di coloranti [15,19].

Si può ricorrere anche all'utilizzo di coloranti naturali, come pigmenti, clorofilla, carotene, i quali sono non tossici e facilmente disponibili senza limiti di risorse.

Al fine di migliorare l'assorbimento nel visibile, la co-sensibilizzazione rappresenta un metodo efficace, ossia si possono utilizzare più coloranti nella stessa cella per avere un assorbimento pancromatico, utilizzando coloranti con leganti che non sono in competizione per l'adsorbimento sui siti del semiconduttore [15].

#### *2.1.4 Elettrolita*

È un componente chiave per il funzionamento della cella in quanto facilita il meccanismo di trasferimento: gli elettroni del circuito esterno si raccolgono al catodo e passano attraverso l'elettrolita per tornare al colorante e rigenerarlo e riportarlo allo stato fondamentale.

Poiché influisce sulla cinetica di trasporto, svolge anche un ruolo importante nella ricombinazione e nella valutazione dell'efficienza complessiva della cella [15].

Di seguito sono elencate le principali caratteristiche che deve presentare un elettrolita per DSSC:

- La coppia redox deve rigenerare facilmente il colorante ossidato
- Deve essere chimicamente, termicamente ed elettrochimicamente stabile
- Non deve essere corrosivo per gli altri componenti di cella
- Deve assicurare una diffusione veloce degli ioni
- Il suo spettro di assorbimento non deve interferire con quello del colorante

Si può comprendere quanto la composizione chimica sia cruciale per il buon funzionamento della cella.

Come prima classificazione si possono distinguere elettroliti liquidi, solidi e quasi solidi. Poiché questo componente di cella è stato approfondito nel lavoro di Tesi, le sue caratteristiche e proprietà verranno descritte nel capitolo successivo.

#### *2.1.5 Controelettrodo*

Il controlettrodo è necessario per raccogliere gli elettroni che provengono dal circuito esterno e per catalizzare la riduzione dell'elettrolita. Il trasferimento di carica deve essere catalizzato per vincere le resistenze tra FTO ed elettrolita. Solitamente il materiale impiegato è il platino che si ottiene tramite decomposizione termica dell'acido esacloroplatinico  $H_2PtCl_6$  [15].

Poiché il platino è un materiale raro e prezioso la ricerca scientifica si sta volgendo verso materiali più sostenibili dal punto di vista economico e ambientale, come elettrodi di carbonio o polimeri conduttivi.

I controelettrodi di carbonio hanno un basso costo, una buona attività elettrocatalitica e buona conducibilità; spesso per aumentare le prestazioni si combinano due diverse strutture, come carbonio poroso e nanotubi o grafene.

Composti inorganici quali solfuri, fosfuri e tellururi sono promettenti dal punto di vista dei costi e della produzione su grande scala, ma la stabilità è ancora da migliorare.

Per quanto riguarda i polimeri conduttivi, il poli-3,4-etilendiossitiotofene (PEDOT) è quello maggiormente impiegato, spesso con additivi per migliorarne la stabilità, ma i costi e le performance non sono ancora competitivi [19].

## 2.2 DSSC acquose

All'inizio degli sviluppi delle DSSC si usavano elettroliti acquosi che avevano un'efficienza dell'1-2% sotto un'illuminazione minore di 1 Sun [15]. Tuttavia, la presenza di acqua è responsabile della formazione di iodato, del distaccamento del colorante, della riduzione del tempo di vita degli elettroni, ecc. Per questo motivo, si è passati ad utilizzare elettroliti organici, ottenendo buone prestazioni fotovoltaiche. Gli elettroliti organici più comunemente utilizzati si basano su solventi organici tossici, volatili e infiammabili. Questo pone problemi sulla stabilità e sulla sicurezza nell'utilizzo delle DSSC. Inoltre, presentano il problema della contaminazione dell'umidità atmosferica, che minaccia severamente il rendimento della cella. Per risolvere il problema della contaminazione atmosferica, si può migliorare la sigillatura utilizzando materiali più efficienti, ma questo comporterebbe un aumento dei costi. Al contrario, se si utilizzasse una barriera all'acqua non troppo costosa (0.01 g H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup> giorno) dopo un anno di operatività la concentrazione dell'acqua all'interno della cella sarebbe più del 10% rispetto alle condizioni iniziali. Questo ne può limitare l'applicazione su larga scala.

Scegliere quindi di avere una cella a base acquosa significherebbe risolvere il problema della permeazione di acqua, e si avrebbe una cella sicura, eco-compatibile ed economica [15].

Quando si parla di elettroliti 100% acquosi si intende che il solvente sia solo acqua, solitamente con iodio (I<sub>2</sub>) e ioduro di sodio (NaI) come sorgente di ioduro.

Uno degli aspetti critici dell'utilizzo di elettroliti acquosi è l'interfaccia fotoanodo-elettrolita. Gli sforzi principali della ricerca scientifica sono volti a migliorare la bagnabilità della titania, a trovare dei mediatori redox solubili in ambiente acquoso e a sintetizzare dei coloranti organici che resistano all'acqua.

I principali cambiamenti che si riscontrano in ambiente acquoso sono una diminuzione della corrente di cortocircuito e un aumento del potenziale a circuito aperto.

La corrente diminuisce poiché a causa delle reazioni di idrolisi l'acqua causa il distaccamento delle molecole di colorante, togliendo area utile per la generazione di elettroni.

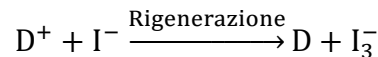
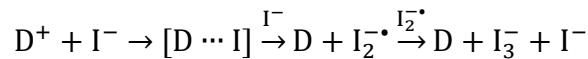
La V<sub>oc</sub>, ossia la differenza di potenziale tra LUMO e E<sub>CB</sub> aumenta a causa di un probabile spostamento verso l'alto del potenziale redox dell'elettrolita o uno spostamento verso il basso della banda di conduzione della titania. Inoltre, la resistenza alla ricombinazione tra elettrolita ed elettrodo aumenta.

Come già accennato, l'elettrolita è un componente fondamentale per il funzionamento del dispositivo, essendo responsabile del trasporto interno delle cariche e della rigenerazione continua del colorante [15].

Nel circuito elettrochimico delle DSSC, gli elettroni si muovono nel film cristallino del semiconduttore e quindi nel circuito esterno, mentre le lacune attraversano l'elettrolita utilizzando come vettore la coppia redox all'interno di esso.

Parametri quali corrente di cortocircuito o potenziale a circuito aperto, che influenzano l'efficienza di conversione della luce, sono dipendenti dal tipo di elettrolita e dalle interazioni di quest'ultimo è dalle interfacce elettroniche create con anodo e catodo.

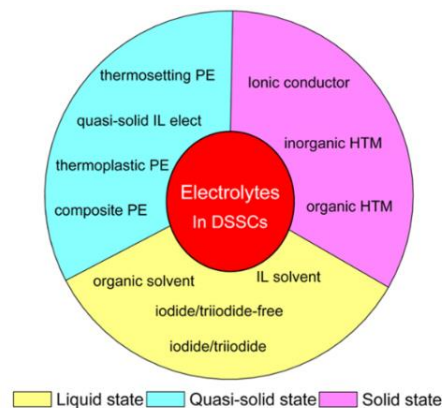
La funzione principale dell'elettrolita è la riduzione del colorante ossidato: considerando la coppia  $I^-/I_3^-$ , la rigenerazione avviene mediante una serie di reazioni all'interfaccia con la titania:



Il ciclo rigenerativo si conclude con la formazione di  $I^-$  al catodo [20].

La conducibilità e la diffusività dell'elettrolita giocano un ruolo importante nella capacità di questo componente di trasportare cariche.

Durante lo sviluppo delle DSSC sono stati studiati vari tipi di elettrolita, come si può osservare dalla Figura 3.1, per soddisfare la necessità di avere buone prestazioni, ma anche con uno sguardo volto all'impatto ambientale di queste sostanze.



*Figura 3.1 Varie tipologie di elettrolita impiegate nelle DSSC. Immagine tratta da [20].*

### 3.1 Elettrolita liquido

L'utilizzo di un elettrolita liquido permette un rapido trasporto di cariche e un buon funzionamento in varie condizioni operative (e.g. Basse temperature). Sono state studiate diverse coppie di mediatori redox come ioduro/trioduro, tiocianato, complessi di cobalto in vari solventi organici, e.g. acetonitrile (ACN), o in acqua [20].

Inizialmente furono considerati elettroliti in ambiente acquoso, ma già dal 1991 si vide che per migliorare le performance servivano pH lontani dalla neutralità e solventi organici al posto dell'acqua [20].

Affinché un solvente sia adatto per l'impiego nelle DSSC deve soddisfare alcune caratteristiche fondamentali, come avere una temperatura di solidificazione sotto i  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e una di ebollizione sopra i 100 per evitarne il congelamento e l'evaporazione in condizioni operative non convenzionali, non deve assorbire nel campo del visibile in modo da non interferire con il colorante e non deve contenere componenti che si possano degradare sotto illuminazione o presenza di raggi UV. La costante dielettrica deve essere elevata per permettere ai sali disciolti di essere completamente dissociati; la bassa viscosità è fondamentale per facilitare il trasporto di cariche [20].

Come già accennato, uno dei primi solventi a essere considerati è stata proprio l'acqua; studi successivi hanno però dimostrato che l'acqua può causare il desorbimento del colorante mediante idrolisi del legame tra colorante e ossido; inoltre può causare l'ossidazione del triioduro a iodato ( $\text{IO}_3^-$ ), il quale non può essere ridotto nuovamente al catodo e quindi la concentrazione di triioduro diminuirebbe progressivamente [20].

Su scala di laboratorio il migliore solvente organico da impiegare è l'acetonitrile grazie alla sua stabilità chimica e alla sua capacità di sciogliere sia sali inorganici sia molecole organiche; inoltre, la corrente limite di diffusione è molto più alta di quella che si ottiene sotto illuminazione solare, quindi non si hanno limitazioni sul trasporto di massa. La sua temperatura di ebollizione è di  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quindi troppo bassa per un impiego industriale, che risulta infattibile considerando anche la sua tossicità [20]. In conclusione, la scelta del solvente deve soddisfare la richiesta di alta efficienza e stabilità, condizioni che non sempre riescono a coesistere in un unico componente. Per questo spesso si aggiungono additivi o co-adsorbenti per migliorarne le prestazioni.

Il solvente deve anche essere compatibile con la coppia redox utilizzata. Ad oggi quella che trova il maggior impiego è la coppia ioduro-trioduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) vista la sua efficienza e la lenta ricombinazione degli elettroni con lo ione triioduro [20]. Inoltre ha un elevato coefficiente di diffusione, anche all'interno della struttura porosa dell'anodo. Lo svantaggio principale consiste nel fatto che è una sostanza corrosiva per gli altri elementi di cella, quali titania, platino e FTO [20].

Un altro mediatore redox che spesso viene impiegato è costituito da complessi di cobalto ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ): il loro potenziale redox cambia con la struttura dei leganti e a seconda del controione presentano diverse solubilità. Il principale problema che si riscontra nell'uso di questa specie è la eccessivamente lenta cinetica di trasferimento di carica; da una parte la rigenerazione di  $\text{Co}^{3+}$  rallenta la ricombinazione. Come soluzione a tale problema si possono aggiungere donatori di elettroni come le trifenilammine, che a loro volta vengono rigenerate da  $\text{Co}^{2+}$ . Questo espediente migliora il potenziale di circuito aperto e riduce la ricombinazione [20]. L'utilizzo di elettroliti liquidi pone un limite allo *scale up* delle celle e comporta problemi di degradazione e di ridissoluzione del colorante. Inoltre i solventi organici sono piuttosto volatili e, se dispersi nell'ambiente, creano miscele tossiche e infiammabili. Infine, rimane il problema dell'avvelenamento di questi ultimi da parte delle infiltrazioni d'acqua atmosferica.



A tal proposito, la ricerca sta evolvendo verso la gelificazione/solidificazione degli elettroliti liquidi, o l'utilizzo di elettroliti solidi e/o polimerici, che agiscano come conduttori di lacune.

### 3.1.1 Additivi per elettroliti liquidi

Al fine di incrementare le prestazioni di cella, agendo sulla banda di conduzione del semiconduttore, sulle cinetiche di ricombinazione e sui parametri fotovoltaici, si inseriscono con l'elettrolita alcuni additivi.

Nel 1993 la 4-tert-butilpiridina (TBP) fu aggiunta da Grätzel *et al.* provocando un netto incremento del potenziale di circuito aperto [24].

La TBP e altri composti derivati della piridina riducono la cinetica di ricombinazione di 1-2 ordini di grandezza e l'aumento di  $V_{oc}$  è dovuto al complessivo spostamento in negativo del livello di energia della banda di conduzione della titania [24, 25].

Un'altra classe di additivi contiene cationi come litio,  $Li^+$ , o ioni guanidinio  $C(NH_2)_3^+$ , abbreviato  $G^+$ : adsorbendosi sulla superficie della titania, ne spostano la banda di conduzione verso valori più bassi, aumentando l'iniezione degli elettroni e quindi il valore di densità di corrente. Anche se l'azione di questi tipi di additivi è opposta per quanto riguarda la banda di conduzione del semiconduttore, spesso vengono inseriti entrambi in una DSSC [1].

Quando si utilizza l'acqua come solvente, si aggiungono co-adsorbenti come l'acido chenodesossicolico (CDCA). Il CDCA ha il ruolo di adsorbirsi nei siti della titania non ricoperti di colorante, impedendo così il contatto diretto fra elettrolita e fotoanodo e diminuendo la ricombinazione. Il CDCA favorisce anche la dissoluzione dello iodio  $I_2$ , molecola apolare, in acqua. [27]. Oltre che nell'elettrolita, il CDCA è presente nella soluzione di colorante il cui si immerge il fotoanodo. In questo caso, ha il compito di favorire l'adsorbimento di un singolo layer di colorante e diminuire eventuali fenomeni di ricombinazione derivanti dalla presenza di più layer di colorante sovrapposti.

## 3.2 Liquidi ionici a temperatura ambiente

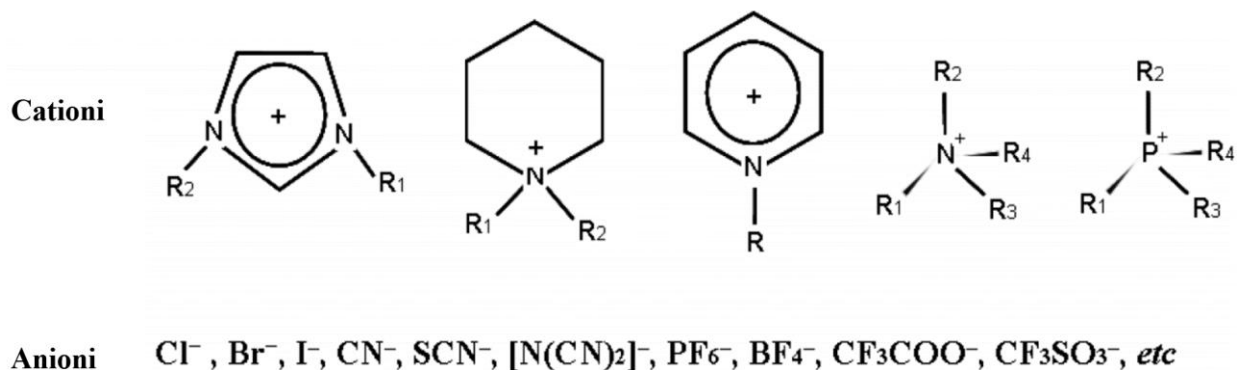
Un'alternativa agli elettroliti liquidi sono i liquidi ionici, ossia sali liquidi a temperatura ambiente. L'assenza di solventi risolve il problema della volatilità e della infiammabilità, ma rimane sempre il problema della loro immobilizzazione in quanto liquidi.

Questa classe di elettroliti presenta numerosi vantaggi, fra cui stabilità termica e chimica, alta conducibilità e bassissima tensione di vapore [20].

L'elevata viscosità rende difficile il trasporto di cariche, riducendo le prestazioni rispetto a una cella ad elettrolita liquido: il coefficiente di diffusione in un classico liquido ionico è 1-2 ordini di grandezza in meno rispetto ai solventi organici, soprattutto ad alte intensità di illuminazione [20, 21].

Le loro proprietà fotoelettrochimiche dipendono dalla natura di cationi e anioni: i cationi generalmente sono sali d'ammonio o composti eterociclici aromatici di azoto, con deboli interazioni intermolecolari e bassa densità di carica, mentre gli anioni sono alogenuri o ioni complessi.

La figura seguente riporta alcuni esempi di cationi e anioni nei liquidi ionici più usati in campo elettrochimico:



*Figura 3.2 Anioni e cationi per liquidi ionici nelle celle elettrochimica. Immagine modificata da [23].*

Come si può notare, la presenza di cationi di grandi dimensioni e di anioni con una carica delocalizzata porta a interazioni deboli e una bassa tendenza alla cristallizzazione [23].

Il vantaggio consiste nel poter cambiare la struttura a piacimento grazie alla facile preparazione di molti componenti. Tuttavia, la commercializzazione di questo tipo di celle risulta difficoltosa per problemi legati a perdite di liquido, precipitazione di sali ed evaporazione ad alte temperature [23].

### 3.3 Elettroliti quasi solidi

Lo stato quasi solido, spesso indicato come gel, presenta proprietà coesive e stabilità tipiche dei solidi, ma conducibilità ionica, diffusività e bagnabilità proprie degli elettroliti liquidi.

Solitamente un elettrolita gel è costituito da un polimero che agisce da gelificante e funge da matrice per ospitare un solvente che riempie gli spazi intercatena e permette la diffusione degli ioni, i quali sono generati da un sale inorganico con o senza aggiunta di additivi.

Esistono tre diverse tipologie di elettroliti quasi solidi, a seconda delle tecniche di preparazione:

- Solidificazione di elettroliti liquidi mediante gelificanti di origine polimerica. In questa classe si possono distinguere elettroliti polimerici termoplastici o termoindurenti;
- Solidificazione di elettroliti liquidi per mezzo di gelificanti inorganici, come  $\text{SiO}_2$ , per formare elettroliti compositi;
- Solidificazione di liquidi ionici mediante polimeri o particelle inorganiche [1].

Per quanto riguarda la prima tipologia, una matrice polimerica incorpora grandi quantità di elettrolita liquido, e il sistema è reticolato per via fisica (elettroliti polimerici termoplastici) o chimica (elettroliti polimerici termoindurenti) [22].

#### 3.3.1 Elettroliti polimerici termoplastici (TPGE)

Quando la parte polimerica e quella liquida entrano in contatto, il sistema evolve da uno stato eterogeneo chiamato sol a uno omogeneo e viscoso, detto gel, tramite deboli interazioni tra matrice e solvente [20].

Queste interazioni possono essere di tipo fisico, come legami a idrogeno, forze di Van der Waals, elettrostatiche, e sono quasi sempre dipendenti dalla temperatura. Controllando tale

variabile si può passare reversibilmente dallo stato di sol a gel, e viceversa. Per questo motivo il nome che si dà a questa tipologia di elettrolita è termoplastico, ricorrendo a un termine tipico del campo dei polimeri [1].

La buona conducibilità ionica e l'adeguata bagnabilità degli elettrodi sono garantite dalle grandi quantità di liquido intrappolate nella rete polimerica, che condivide tali proprietà con gli elettroliti completamente liquidi e aggiunge una maggiore stabilità e minore perdita per vaporizzazione [1].

### *3.3.2 Elettroliti polimerici termoindurenti (TSGE)*

Negli elettroliti polimerici termoindurenti una rete tridimensionale polimerica reticolata mediante reazione chimica intrappola al suo interno un elettrolita liquido [1].

Poiché la reazione in questo caso non è reversibile, l'elettrolita polimerico così ottenuto viene chiamato termoindurente, e - anche se l'aspetto è simile a quello di un solido - all'interno la coppia redox solvatata è allo stato liquido.

Nonostante la conducibilità ionica sia generalmente minore di quella misurata per gli elettroliti liquidi e termoplastici, si ha un guadagno in stabilità chimica e termica, che rende i TSGE promettenti per la produzione di DSSC performanti e durature [26].

### *3.3.3 Elettroliti compositi polimerici*

A temperatura ambiente gli elettroliti polimerici possono cristallizzare; una conseguenza dell'irrigidimento della struttura consiste nella diminuzione della conducibilità ionica, dato che la mobilità degli ioni è maggiore nelle zone amorfe. L'aggiunta di agenti plastificanti liquidi arginerebbe il problema, ma le proprietà meccaniche dell'elettrolita ne risentirebbero [1].

Nel 1998 Croce e colleghi hanno proposto l'aggiunta di nanoparticelle inorganiche come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , carbonio, per cambiare lo stato fisico dell'elettrolita [28]: le catene polimeriche vengono distanziate dalle nanoparticelle e formano una rete tridimensionale con un volume libero tale da permettere la diffusione dei mediatori redox [1].

L'aggiunta di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permette una maggiore estensione della fase amorfa nel polimero e porta a un aumento della mobilità e quindi della conducibilità, mentre i nanomateriali a base di carbonio provvedono a aumentare la superficie disponibile al trasferimento di elettroni, con attività catalitica verso la riduzione degli ioni  $\text{I}_3^-$ .

### *3.3.4 Solidificazione di liquidi ionici*

Se si aggiungono agenti gelificanti ai liquidi ionici usati per le DSSC liquide, si ottengono sistemi quasi solidi, e addirittura si può arrivare a quelli totalmente solidi. Il risultato che ne consegue è una minore conducibilità ionica, ma una maggiore stabilità nel tempo [1]. A seconda della tecnologia con la quale si ottiene lo stato di gel, si distinguono sistemi quasi solidi termoplastici e termoindurenti a base di liquidi ionici.

In conclusione, si può affermare che le DSSC quasi solide risultano promettenti dal punto di vista della migliore stabilità, anche se ad oggi le efficienze raggiunte non sono pari a quelle dei dispositivi con elettrolita liquido. La causa principale è la minore bagnabilità della superficie del semiconduttore da parte del mezzo elettrolitico, che non riesce a penetrare adeguatamente all'interno dei pori, provocando una ridotta rigenerazione delle molecole di colorante ossidate sull'intera porzione di fotoanodo [1].

### 3.4 Elettrolita solido

L'impiego nelle DSSC di elettroliti solidi risolve definitivamente il problema delle perdite di solvente.

Si può ricorrere a conduttori di cariche positive (HTM: *hole transporting material*, materiali conduttori di vacanze) o a un elettrolita solido contenente una coppia redox e avente funzionamento simile alle DSSC liquide e quasi-solidi.

Per il primo caso servono materiali la cui banda di valenza abbia un livello energetico maggiore dello stato fondamentale del colorante, inoltre è necessario che siano in grado di penetrare nei pori del semiconduttore, con metodi di deposizione che non portino alla degradazione del colorante. Molto spesso trovare tutte queste caratteristiche in un solo materiale non è possibile. Ad esempio semiconduttori come SiC e GaN per essere depositati sull'elettrodo necessitano di temperature deleterie per il colorante.

Sono stati studiati semiconduttori a base di rame, come CuI e CuSCN, che possono essere depositati sottovuoto o tramite precipitazione, tuttavia non hanno un'elevata stabilità [29].

Poiché gli HTM non raggiungono efficienze comparabili con le DSSC liquide, sono stati presi in considerazione elettroliti polimerici solidi [1]. Gli elettroliti solidi usati nelle DSSC vengono definiti polielettroliti e sono costituiti da una struttura polimerica a cui sono ancorati i cationi o gli anioni, mentre i rispettivi contro-ioni si muovono nel volume libero, dato che in questo tipo di struttura è necessario inserire la coppia redox per il trasporto di cariche [1].

### 3.5 Sistemi fotoreticolati

Un metodo per la preparazione di elettroliti quasi solidi o solidi consiste nella polimerizzazione mediante irraggiamento UV.

La fotopolimerizzazione sfrutta la presenza di onde elettromagnetiche per innescare una reazione di polimerizzazione o reticolazione: è una tecnica conosciuta nel campo chimico, dei materiali, medico e industriale. Le radiazioni possono essere raggi X, raggi UV, luce visibile e microonde, ma le più impiegate sono le radiazioni ultraviolette con lunghezza d'onda compresa tra 280 e 400 nm, dato che la lunghezza d'onda di quei raggi è in grado di scindere omoliticamente la molecola di iniziatore; si forma il radicale che dà inizio alla polimerizzazione.

Questa tecnologia è considerata eco-sostenibile poiché è caratterizzata da una bassa richiesta di consumo energetico, non necessita di alte temperature, né di solventi organici, ed evita quindi emissioni di composti organici volatili (VOC). La produttività, inoltre, è elevata perché i tempi di reazione sono molto bassi [30, 31].

Tuttavia, questa tecnica risente di alcune limitazioni, soprattutto sullo spessore, dato che - se quest'ultimo è troppo elevato - le radiazioni non riescono a penetrare in tutta la miscela di reazione; inoltre, se la superficie irraggiata non è piana si possono avere delle differenze sulle radiazioni che raggiungono i fotoiniziatori, influenzando negativamente sull'omogeneità della reazione [31].

La reazione coinvolge una miscela adeguatamente formulata di monomeri o oligomeri precursori del polimero desiderato e un fotoiniziatore o fotosensibilizzante. Se i precursori sono polifunzionali, si crea una rete tridimensionale mediante *cross-linking* e si parla di fotoreticolazione.

Nella fotopolimerizzazione radicalica (*free radical photopolymerization*, FRP), un fotoiniziatore (PI) passa dallo stato fondamentale a quello eccitato a seguito dell'assorbimento

di fotoni con sufficiente energia, per poi formare un radicale che innescherà la reazione di propagazione [30].

La propagazione radicalica non è l'unico meccanismo con cui può avvenire la reazione di polimerizzazione: esiste, infatti, anche la fotopolimerizzazione cationica, che si basa sul trasferimento di  $H^+$  e quindi di protoni. Tuttavia, la difficoltà nel trovare composti donatori che assorbano nell'UV esclude questa tecnica dalla produzione industriale [30].

Per quanto riguarda la FRP, è facile individuare sistemi fotosensibili nell'ultravioletto, sia in scala industriale sia di laboratorio.

Di seguito si descrivono i componenti della miscela di reazione.

Come già detto, i fotoiniziatori sono composti che producono radicali liberi se esposti a radiazione ultravioletta. Sono fondamentali per la produzione di rivestimenti polimerici e adesivi.

A seconda del meccanismo con cui si forma il radicale, questi composti si dividono in due tipologie:

- Norrish di tipo 1: sono sostanze che contengono gruppi benzoici e subiscono una rottura omolitica del legame C-C, formando due radicali, dei quali almeno uno inizia la reazione di propagazione.
- Norrish di tipo 2: i fotoiniziatori appartenenti a questa categoria passano allo stato eccitato a seguito dell'assorbimento di un fotone e estraggono un elettrone o un atomo di idrogeno da un'altra molecola che funge da donatore. Tipici fotoiniziatori del secondo tipo sono benzofenoni e loro derivati in combinazione con donatori quali ammine terziarie.

Tra le resine impiegate per la fotopolimerizzazione, le più comuni sono quelle acriliche e metacriliche, principalmente per la loro elevata reattività.

Ci sono molti oligomeri disponibili in commercio che differiscono per la struttura (poliuretani, poliesteri, epossidici) e dai quali dipenderanno le caratteristiche del polimero finale.

I monomeri o oligomeri acrilici contengono un gruppo vinilico, ossia un doppio legame, e quindi possono subire propagazione radicalica e polimerizzare: la reazione per il monomero base è mostrata in Figura 3.3, dove R è un poliестere, polietere, poliuretano, polibutadiene, mentre se  $X = H$  si ha un acrilato, e se  $X = CH_3$  un metacrilato.

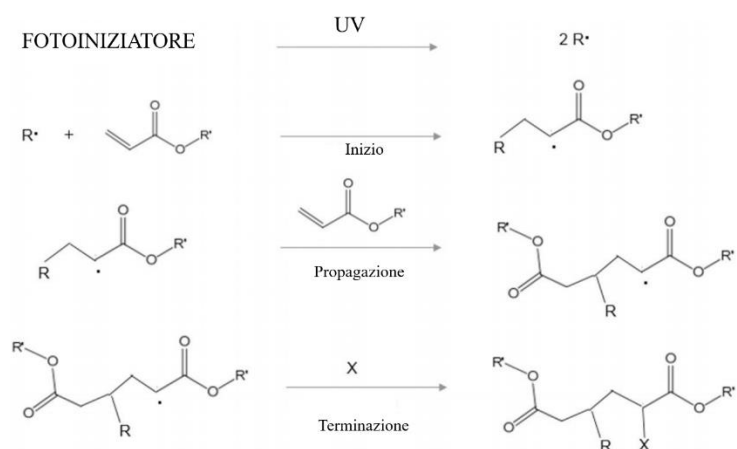
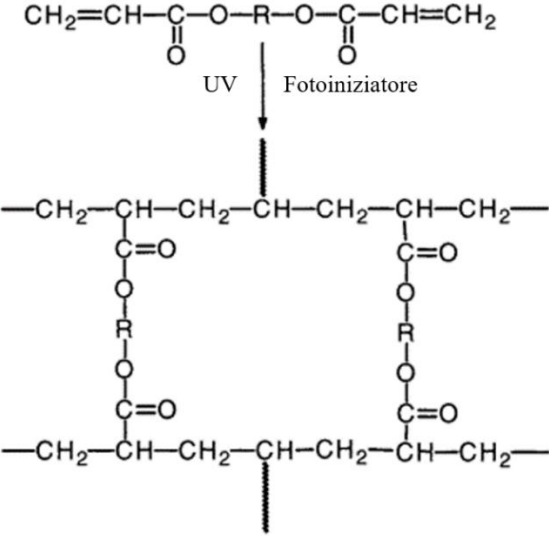


Figura 3.3 Reazione di propagazione radicalica a partire da un monomero acrilico. Immagine modificata da [33].

Se i monomeri sono polifunzionali, il polimero va incontro anche a reazioni di reticolazione, come mostrato in Figura 3.4:



*Figura 3.4 Reazione di fotoreticolazione a partire da un monomero acrilico. Immagine tratta da [33].*

## Capitolo 4

# TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

---

Al fine di analizzare le prestazioni dei dispositivi fotovoltaici è possibile ricorrere a varie tecniche di caratterizzazione che permettono di valutare parametri quali potenziale a circuito aperto  $V_{oc}$ , densità di corrente di cortocircuito  $J_{sc}$ , *fill factor* FF, e efficienza  $\eta$ , o di studiare singolarmente i vari fenomeni di trasporto che avvengono all'interno della cella e le relative resistenze.

### 4.1 Misure fotovoltaiche

Una misura dei parametri fotovoltaici fondamentali ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) dà una prima idea sulle prestazioni della cella che si sta esaminando.

Si misurano tali parametri quando la cella è sottoposta a illuminazione solare, ricorrendo a un apposito simulatore solare: una lampada a LED, che simula la luce del sole secondo lo standard internazionale AM 1.5 ed emette una potenza radiante pari a 1 Sun, ossia  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Si può utilizzare, in alternativa, una lampada allo xenon, ma questa scalda molto di più rispetto alla lampada LED, e un aumento di temperatura può far variare la viscosità del mezzo elettrolitico (portando tipicamente ad un incremento della fotocorrente) nonché inficiare la stabilità della cella.

In questo lavoro di tesi lo strumento utilizzato è il VeraSol Driel LSS-7120 e per controllare i parametri della lampada si ricorre al software Verasol 2 Control Panel.



*Figura 4.1 Simulatore solare e multimetro.*

Tramite appositi cavi si collega la cella a un multimetro (Keithley, modello 2420), che fa variare il potenziale applicato e misura la corrente prodotta; nota l'area attiva della cella, si può trovare la densità di corrente  $J$  ( $\text{mA/cm}^2$ ), per svincolarsi dalle dimensioni.

Si possono simulare anche le condizioni di luce diffusa, portando la potenza incidente fino a 0.2 Sun tramite apposito software, che permette anche di inserire parametri quali area, velocità di scansione e direzione.

La figura seguente mostra una curva caratteristica ottenuta dopo misurazione fotovoltaica.

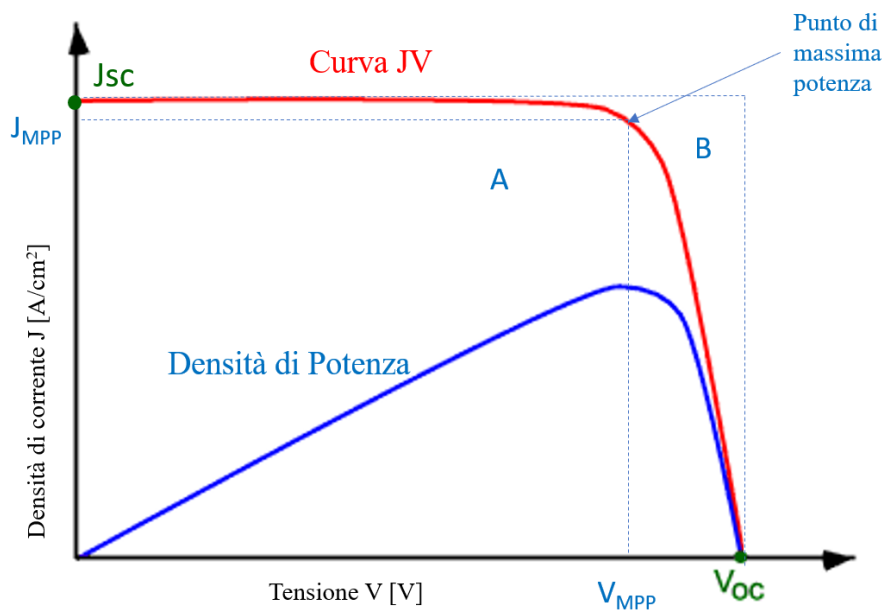


Figura 4.2 Curva caratteristica di una cella fotovoltaica (rosso) e densità di potenza (blu). Immagine modificata da [38].

Si possono distinguere la densità di corrente di cortocircuito  $J_{sc}$ , che si ha quando la tensione è nulla, mentre il potenziale a circuito aperto  $V_{oc}$  si ha quando la corrente è nulla ed è il massimo valore di tensione che si possa ottenere.

La curva della densità di potenza si ottiene moltiplicando la corrente e il potenziale, ed ha un massimo corrispondente al punto di massima potenza, che si osserva anche nella curva JV e al quale corrispondono una densità di corrente e una tensione di massima potenza ( $J_{MPP}$  e  $V_{MPP}$ ).

Una volta noti questi parametri, è possibile calcolare il *fill factor* della curva in esame mediante la seguente formula:  $FF = \frac{V_{MPP}J_{MPP}}{J_{sc}V_{oc}}$  (Eq. 3.1), ossia il rapporto tra le aree dei due rettangoli (rispettivamente A e B) e che dà un'idea di quanto il comportamento della cella si discosti dall'idealità.

L'efficienza  $\eta$  si trova calcolando la frazione della potenza incidente che viene convertita in elettroni:  $PCE = \eta = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_{incidente}} = \frac{P_{MAX}}{P_{incidente}}$  (Eq. 3.2).

## 4.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) è uno strumento utile per studiare i fenomeni di trasporto e trasferimento di carica che avvengono all'interno della cella; si divide in elettrochimica e dielettrica, a seconda dei materiali e dispositivi in esame e a seconda che prevalga la conduzione elettronica (dielettrica) o ionica (elettrochimica). La spettroscopia elettrochimica si applica a materiali come vetro e polimeri, elettroliti solidi e liquidi, ma anche per studiare fenomeni di corrosione [33].

Se applicata alle DSSC, permette di evidenziare i vari fenomeni che avvengono all'interno della cella con diverse costanti temporali ma contemporaneamente, e che quindi non potrebbero essere individuati e analizzati in altro modo.



Questa tecnologia si basa sull'applicazione di un piccolo potenziale sinusoidale sovrapposto ad una tensione di cella, e sull'analisi della corrente come risposta in funzione della frequenza dell'onda sinusoidale. La configurazione può essere a due o tre elettrodi a seconda che ci sia o meno un elettrodo di riferimento con potenziale fissato [33].

In questo lavoro di tesi si è utilizzato un potenziostato (PARSTAT 2273), con un analizzatore della risposta di frequenza (FRA).

Durante la misura EIS viene applicata una tensione sinusoidale  $V = V_0 \sin \omega t$  con frequenza  $f = \omega/2\pi$  variabile ( $\omega$  è la frequenza angolare); la risposta del sistema è la corrente  $I(\omega, t)$  ed è misurata alla medesima frequenza.

L'impedenza del sistema è quindi calcolata nel seguente modo:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Data una certa frequenza  $\omega$ , la risposta può essere in fase o meno con la tensione applicata: allora l'espressione generale della corrente  $I$  è  $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$  (Eq. 4.2).

Utilizzando la notazione complessa si può scrivere:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

e di conseguenza:

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)| e^{j\theta} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Ricordando la notazione di Eulero:  $Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos \vartheta + j \sin \theta)$  (Eq. 4.6), si può dividere  $Z$  in una parte reale e in una parte immaginaria:  $Z(\omega, t) = Z' + jZ''$  (Eq. 4.7) [33].

Ci sono due modi per rappresentare i dati EIS:

1. Diagramma di Nyquist: nel piano dei numeri complessi si rappresenta  $Z''$  in funzione di  $Z'$ ;
2. Diagramma di Bode: si rappresenta il modulo dell'impedenza in funzione della frequenza in un diagramma doppio logaritmico, e la fase in funzione del logaritmo della frequenza [33].

#### 4.2.1 Elementi elettrici

I vari componenti della cella possono essere rappresentati come degli elementi propri di un circuito elettrico posti in serie o in parallelo.

Il resistore è l'elemento più semplice e si calcola a partire dalla seguente relazione tra tensione e corrente:  $V(t) = RI(t)$  (Eq. 4.8).

Con un resistore e in presenza di tensione sinusoidale, la corrente è in fase con il potenziale, quindi  $\vartheta = 0$ ; allora l'impedenza relativa sarà:  $Z_R(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} = R$  (Eq. 4.9) e avrà solamente componente reale [33].

Il capacitore, con valore  $C$ , è correlato alla corrente e al potenziale dalla seguente relazione:  $I(t) = C \frac{dV(t)}{dt}$  (Eq. 4.10).

La derivata nel tempo della tensione sinusoidale è:  $\frac{dV(t)}{dt} = \omega V_0 \cos \omega t$  (Eq. 4.11).

Quindi  $I(t) = C\omega V_0 \cos \omega t = C\omega V_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$  (Eq. 4.12).

La risposta, quindi, ha una fase  $\vartheta = -\frac{\pi}{2}$ .

Poiché  $I_0 = C\omega V_0$ , si ottiene la seguente espressione per l'impedenza:  $Z_C = \frac{1}{C\omega} e^{-j\pi/2}$  (Eq. 4.13), che corrisponde a un componente puramente immaginario con angolo di fase pari a  $\vartheta = -\frac{\pi}{2}$  [33].

Un'espressione analoga si può ottenere per un altro elemento del circuito, ossia l'induttore L, che lega potenziale e corrente mediante la seguente relazione:

$$V(t) = \frac{LdI(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

La corrente  $I(t)$  si calcola a partire dall'integrale nel tempo del potenziale:

$$I(t) = \frac{1}{L} \int V_0 \sin \omega t dt = -\frac{V_0}{L\omega} \cos \omega t \quad (\text{Eq. 4.15})$$

Ricordando le proprietà degli archi associati si può scrivere  $I(t) = \frac{V_0}{L\omega} \cos \omega t = \frac{V_0}{L\omega} \sin(\omega t - \frac{\pi}{2})$ , allora  $Z_L = L\omega e^{j\pi/2} = j\omega L$  (Eq. 4.16) [33].

Questa impedenza descrive quindi un componente puramente immaginario con  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$

Raramente i sistemi elettrochimici hanno comportamento induttivo, quindi nel diagramma di Nyquist si riporta il valore assoluto della parte immaginaria ( $-Z''$ ) e nel diagramma di Bode la fase con segno negativo e in ascissa il logaritmo della frequenza [33].

Poiché nelle DSSC l'elettrolita è a contatto con la superficie porosa della titania, per poter descrivere questa situazione è necessario ricorrere al *constant phase element* (CPE), che descrive il comportamento capacitivo in presenza di interfacce porose o quantomeno non ideali. L'impedenza di questo elemento circuitale è espressa nel seguente modo [34]:

$$Z_Q = \frac{V(\omega,t)}{I(\omega,t)} = \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (\text{Eq. 4.17})$$

$Q$  si chiama prefattore e  $\beta$  è un indice che varia da 0 a 1, l'angolo di fase è  $-\beta\pi/2$ .

Quando si ha diffusione di specie ioniche nel *bulk* di un mezzo elettrolitico l'impedenza si calcola mediante il *Warburg element* con la seguente espressione [35]:

$$Z_W = \frac{V(\omega,t)}{I(\omega,t)} = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

Si può notare che l'elemento di Warburg è un caso particolare di CPE quando  $Q$  è pari a 1 e  $\beta = 1/2$ : la fase allora sarà  $\pi/4$ .

Se non è presente il *bulk*, per rappresentare la diffusione a lunghezza finita si ricorre al *Warburg short element* e alla seguente espressione per l'impedenza [36]:

$$Z_{W_s} = \frac{V(\omega,t)}{I(\omega,t)} = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right) \quad (\text{Eq. 4.19}), \text{ dove } R_d \text{ è la resistenza alla diffusione e } \omega_d \text{ è la frequenza caratteristica di diffusione [33].}$$

#### 4.2.1 Spettro di impedenza di una DSSC

Quando si sottopone una cella a una misura di impedenza si possono vedere i risultati sul diagramma di Nyquist o di Bode. In entrambi i grafici si possono notare tre fenomeni principali

e che hanno luogo a diverse frequenze: ad alta frequenza si vede un arco nel diagramma di Nyquist e un picco nel diagramma di Bode, stessa cosa per valori di media e bassa frequenza.

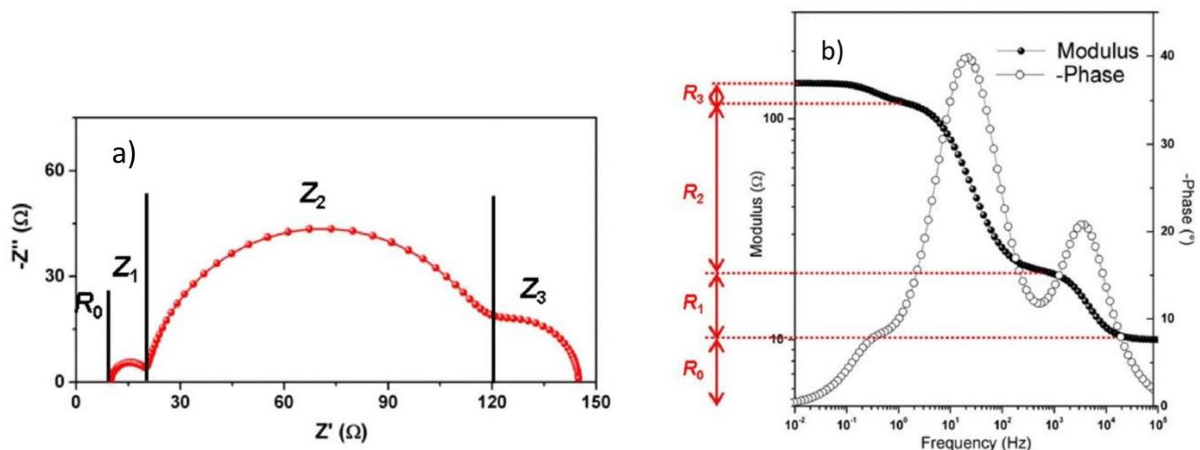


Figura 4.3 Diagrammi di Nyquist (a) e di Bode (b) di una misura EIS. Immagine tratta da [33].

A ogni arco è associata una resistenza che ha valore pari al diametro dell'arco stesso.

Nel diagramma di Nyquist si può inoltre vedere una resistenza iniziale  $R_0$ , che è la distanza dall'origine del primo arco.

Il voltaggio che si applica per effettuare queste misure è il potenziale di circuito aperto, ma se si applicano diverse tensioni si otterranno diverse forme dei grafici a seconda dei processi che hanno luogo all'interno della cella.

In particolare si possono osservare:

- Il trasferimento di carica al controlettrodo (con frequenze generalmente superiori a 1 kHz);
- Il trasporto di elettroni al controlettrodo e la loro ricombinazione (con frequenze generalmente comprese tra 1 Hz e 1 kHz);
- Il trasferimento di carica nell'elettrolita (generalmente sotto 1 Hz).

Poiché, come si è già detto, questi archi sono relativi alle resistenze dei vari processi, il primo e ultimo cerchio devono essere minimi (minima resistenza al trasporto di carica), mentre l'arco centrale deve essere idealmente il più grande possibile (massima resistenza alla ricombinazione) [33].

#### 4.2.2 Circuito equivalente di una DSSC

In una DSSC la presenza di elementi porosi non permette di utilizzare un modello a parametri concentrati, ossia costanti nello spazio, ma si ricorre al modello della linea di trasmissione [33].

La figura sottostante mostra il modello della linea di trasmissione per una DSSC [33].

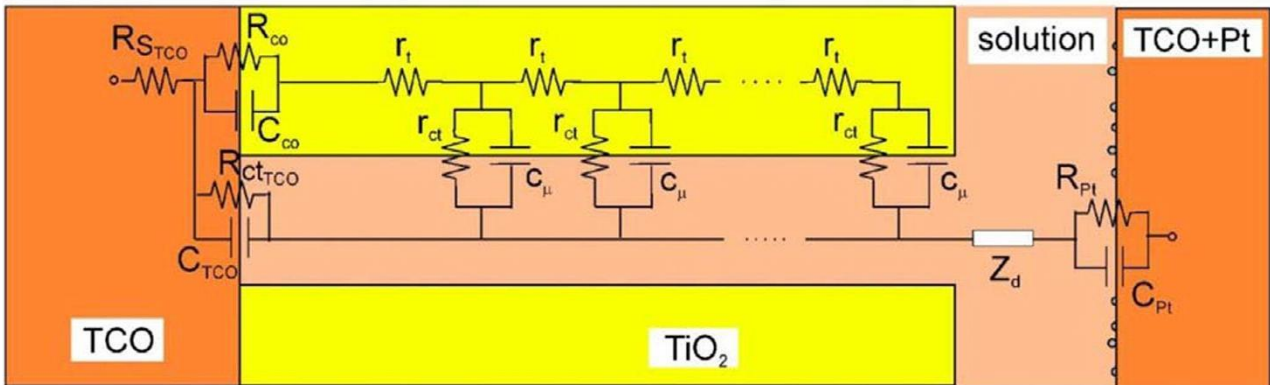


Figura 4.4 Linea di trasmissione per una DSSC. Immagine tratta da [33].

In questo circuito possono distinguere diversi elementi:

- $R_{STCO}$  ( $\Omega$ ): resistenze in serie nello strato di vetro conduttivo TCO e dovute ai contatti elettrici;
- $R_{CO}$  ( $\Omega$ ): resistenza dell'interfaccia tra TCO e il film di titania;
- $C_{CO}$  (F): capacità che si genera all'interfaccia tra TCO e film di  $TiO_2$ ;
- $R_{ctTCO}$  ( $\Omega$ ): resistenza al trasferimento di carica relativa alla ricombinazione tra lo strato non ricoperto di TCO e l'elettrolita;
- $C_{TCO}$  (F): capacità di substrato dovuta all'interfaccia TCO/elettrolita;
- $r_t$  ( $\Omega/m$ ): resistenza al trasporto di elettroni nello strato di semiconduttore; dato lo spessore del semiconduttore,  $d$ , la resistenza complessiva sarà  $R_t = r_t \times d$ ;
- $r_{ct}$  ( $\Omega m$ ): ricombinazione all'interfaccia  $TiO_2$  elettrolita (resistenza complessiva:  $R_{ct} = r_{ct}/d$ );
- $c_\mu$  (F/m): è la capacità chimica del fotoanodo, ossia come cambia la densità elettronica a seconda del livello di Fermi; la capacità chimica totale è  $C_\mu = c_\mu \times d$ ;
- $Z_d$  ( $\Omega$ ): impedenza dovuta alla diffusione nell'elettrolita che tiene conto del trasferimento di materia delle specie redox;
- $R_{Pt}$  ( $\Omega$ ): resistenza al contro elettrodo a livello dell'interfaccia Pt/elettrolita;
- $C_{Pt}$  (F): capacità del doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia catodo/elettrolita.

Come si può evincere dalle unità di misura, le proprietà quali  $r_{ct}$ ,  $r_t$  e  $c_\mu$  sono indipendenti dallo spessore dell'anodo, per questo sono disposti in maniera distribuita e, quindi, si può usare il modello della linea di trasmissione [33].

Il circuito appena presentato può essere semplificato se si ipotizza di impostare valori di potenziale prossimi a  $V_{OC}$ , perché in questo caso il semiconduttore ha un'alta conduttività e si trascurano le resistenze al trasporto all'interno di esso.

Si possono fare altre due importanti assunzioni per semplificare il circuito: trascurare la ricombinazione tra TCO e elettrolita grazie alla eventuale presenza della *blocking layer* o di un elettrodo particolarmente spesso e considerare nulla la resistenza di contatto tra TCO e  $\text{TiO}_2$ .

Gli elementi del circuito che compongono l'impedenza del fotoanodo sono fortemente dipendenti dagli elettroni che si trovano nella banda di conduzione e di conseguenza dalle condizioni di illuminazione e di tensione [33].

In particolare, la capacità chimica aumenta con il voltaggio applicato, ma non è influenzata dalla luce. Quest'ultima variabile agisce invece sulle resistenze al trasporto, le quali dipendono anche dal potenziale. Quando quest'ultimo si trova prossimo ai valori di cortocircuito, l'ossido semiconduttore è piuttosto conduttivo e le resistenze al trasporto  $R_t$  possono essere trascurate [33].

Il circuito che ne deriva è il seguente:

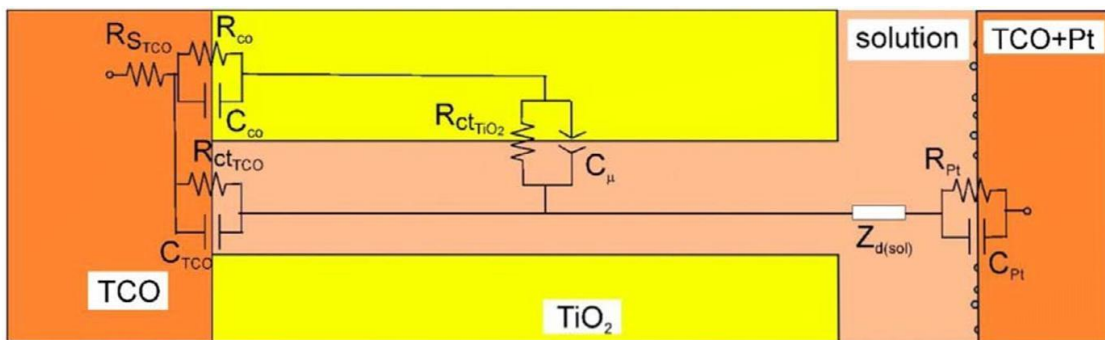


Figura 4.5 Linea di trasmissione semplificata per una DSSC. Immagine tratta da [33].

Si ricorda comunque che, come per le resistenze in serie, anche i fenomeni di ricombinazione sono influenzati dalla luce e dal potenziale. Ad esempio, al buio la formazione di  $\text{I}_3^-$  avviene vicino al catodo e lo ione deve diffondere in tutto l'elettrolita prima di rigenerare il colorante. In condizioni di luce ci sono più molecole ossidate e allora si forma vicino al semiconduttore, ma questo aumenta la probabilità di ricombinazione [33].

Dopo aver effettuato queste considerazioni, si può calcolare l'impedenza totale della cella come:  $Z = R_{s\text{TCO}} + Z_{\text{ph}} + Z_{\text{d}} + Z_{\text{ce}}$  (Eq. 4.20).

Consideriamo, di seguito, singolarmente gli elementi della precedente equazione.

### 4.2.3 Resistenze in serie

$R_{s\text{TCO}}$  è da attribuire alle resistenze in serie del substrato e dei contatti elettrici. Il suo valore non cambia con la frequenza e corrisponde a  $R_0$  nel diagramma di Nyquist.

### 4.2.4 Impedenza del fotoanodo

$Z_{\text{ph}}$  fornisce informazioni sul trasporto elettronico nel semiconduttore e sulla ricombinazione all'interfaccia con l'elettrolita, e quindi fa riferimento al modello di diffusione e reazione.

La formula generica di questa impedenza è la seguente:

$$Z_{ph} = \sqrt{\frac{R_{ct}R_t}{1+(j\omega/\omega_n)^\beta}} \coth \left[ \left( \frac{\omega_n}{\omega_t} \right)^{\beta/2} \sqrt{1+(j\omega/\omega_n)^\beta} \right] \quad (\text{Eq. 4.21})$$

dove  $\omega_t = \frac{1}{(r_t q_\mu d^2)^{1/\beta}} = \frac{1}{(R_t Q_\mu)^{1/\beta}} = \frac{1}{\tau_t}$  (Eq. 4.22) è la frequenza caratteristica di diffusione nello strato di semiconduttore e  $\omega_n = \frac{1}{(r_{ct} q_\mu)^{1/\beta}} = \frac{1}{(R_{ct} Q_\mu)^{1/\beta}} = \frac{1}{\tau_n}$  (Eq. 4.23) è la costante di velocità di ricombinazione;  $Q_\mu$  e  $\beta$  sono i parametri del CPE.

#### 4.2.5 Elettrolita

Nel mediatore redox il trasporto di cariche avviene per diffusione, quindi si ricorre a un *Warburg short element* per calcolarne l'impedenza.

La resistenza alla diffusione viene calcolata mediante la seguente formula [34]:

$$R_d = \frac{k_B T \delta}{N^2 e^2 C_{I_3^-} D_{I_3^-}} \quad (\text{Eq. 4.24});$$

$N$  è il numero complessivo di elettroni trasferiti all'elettrodo,  $\delta$  è la lunghezza di diffusione,  $k_B$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $e$  è la carica elementare, mentre  $C_{I_3^-}$  e  $D_{I_3^-}$  sono rispettivamente la concentrazione in *bulk* e il coefficiente di diffusione di  $I_3^-$ , essendo quest'ultimo la specie limitante.

La frequenza caratteristica si ottiene nel seguente modo [37]:  $\omega_d = \frac{D_{I_3^-}}{\delta^2}$  (Eq. 4.25)

#### 4.2.6 Controelettrodo

Al contro elettrodo il passaggio di elettroni dal platino all'elettrolita coinvolge la coppia redox:

$$Z_{CE} = \frac{R_{Pt}}{1+j\omega(R_{Pt}Q_{Pt})^{1/\beta_{Pt}}} = \frac{1}{1+j\omega\tau_{Pt}} \quad (\text{Eq. 4.26})$$

$\tau_{Pt}$  è il tempo di trasferimento di carica,  $Q_{Pt}$  e  $\beta_{Pt}$  sono rispettivamente il prefattore e l'indice del CPE.

La resistenza al trasporto  $R_{Pt}$  si calcola a partire dall'equazione di Butler-Volmer:

$$R_{Pt} = \frac{RT}{NF i^0} \quad (\text{Eq. 4.27}), \text{ dove } i^0 \text{ è la densità di corrente scambiata durante la reazione.}$$

### 4.3 Risposta spettrale (IPCE)

L'IPCE (*incident photon conversion to electron efficiency*), anche nota come *external quantum efficiency* (EQE), permette di calcolare quanti fotoni con una certa lunghezza d'onda vengono convertiti in elettroni:

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{electrons}(\lambda)}{\text{incident photons}(\lambda)} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{q\Phi(\lambda)} = \frac{hc}{q} \cdot \frac{J_{sc}(\lambda)}{\lambda P_{in}(\lambda)} \quad (\text{Eq. 4.28})$$

dove  $\Phi$  è il flusso di fotoni,  $P_{in}$  è l'intensità della luce incidente a una certa lunghezza d'onda  $\lambda$  e  $q$  è la carica elementare.

L'*internal quantum efficiency* (IQE) si riferisce invece ai fotoni realmente assorbiti e che vengono convertiti in elettroni [15].

## 5.1 Obiettivi

Come evidenziato nei capitoli precedenti, una limitazione delle celle sensibilizzate a colorante consiste nell'impiego di un elettrolita organico liquido, che presenta problemi di volatilità e tossicità.

Questo lavoro di tesi è incentrato sullo studio di elettroliti polimerici quasi solidi e sulla loro caratterizzazione dal punto di vista delle prestazioni in cella, della conducibilità e della degradazione termica. Sono stati seguiti due metodi per l'inserimento dell'elettrolita in cella. Il primo consiste nella preparazione di una membrana polimerica a partire da una formulazione fotoreticolabile, ottimizzata in base ai risultati ottenuti; i reticoli polimerici formati sono successivamente attivati mediante immersione in un elettrolita a base acquosa contenente la coppia redox, e infine la membrana viene inserita tra fotoanodo e catodo. Un secondo approccio consiste nell'inserire all'interno della cella la formulazione liquida e la coppia redox, per poi eseguire la fotopolimerizzazione *in situ*.

Una volta individuato il sistema migliore, è stato effettuato uno studio variando parametri quali il tempo di immersione nell'elettrolita e quello di fotopolimerizzazione, al fine di analizzare come queste variabili influenzino il comportamento complessivo della cella.

Il lavoro è stato svolto nel GAME lab (*Group for Applied Materials and Electrochemistry*) all'interno del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia al Politecnico di Torino e nei laboratori NIS (*Nanostructured Interfaces and Surfaces*) dell'Università di Torino.

## 5.2 Preparazione dei fotoanodi

La preparazione del fotoanodo inizia con il lavaggio del TCO con acqua e tensioattivo, acetone e etanolo; una volta asciugato, si procede alla stesura della pasta di titania mediante la tecnica di *screen printing*. Si utilizza un telaio con geometrie di diverse forme e dimensioni: in questo lavoro, per la parte attiva del fotoanodo sono stati usati *spot* quadrati di area pari a 0.25 cm<sup>2</sup>. Il telaio si differenzia – nella sua struttura – anche in funzione allo spessore dello strato di titania che si vuole ottenere dopo sinterizzazione dell'elettrodo, che, in questo lavoro di tesi, è di 6 o 3 μm.

Si posiziona il vetro con il lato conduttivo rivolto verso l'alto a contatto con il telaio e si deposita agli estremi uno strato di pasta di titania; con una racla si distribuisce uniformemente la pasta; al termine, lo spessore della pasta viene fatto uniformare facendo riposare il vetro sotto un contenitore, per evitare la contaminazione con eventuali polveri presenti in laboratorio.

Successivamente il vetro subisce un trattamento in muffola prima a 150 °C per 10 min in modo da togliere l'acqua e i solventi più volatili, e poi a 450 °C per 30 min.

Il vetro viene infine tagliato per ottenere gli anodi della dimensione desiderata, pari a 1 cm × 2 cm.

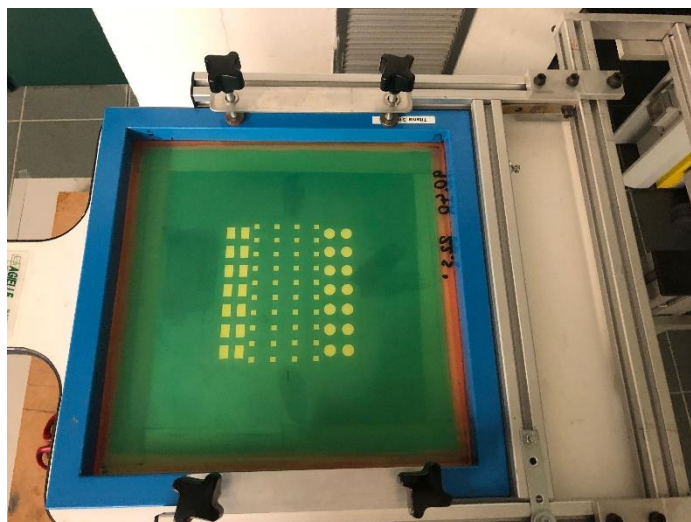


Figura 5.1 Telaio per la deposizione della pasta di titanio.

L'anodo di  $\text{TiO}_2$  può subire dei trattamenti volti ad aumentare l'area superficiale disponibile e/o l'assorbimento di fotoni:

- Strato barriera (*blocking layer*), costituito da uno strato compatto di  $\text{TiO}_2$  sul vetro conduttivo, al fine di evitare fenomeni di ricombinazione all'interfaccia fra titanio e TCO. Tale strato viene depositato prima della stesura del fotoanodo. Una tecnica per eseguire tale trattamento prevede idrolisi di una soluzione acquosa di  $\text{TiCl}_4$ : si immergono i vetri conduttivi in una soluzione acquosa di  $\text{TiCl}_4$  40 mM [40]. Uno studio condotto da Park *et al.* [40] ha dimostrato un aumento dell'efficienza di conversione del 24% rispetto alla cella non trattata, con uno spessore ottimale di 25 nm [40].
- Strato superficiale di  $\text{TiO}_2$  sulla titanio, prima che quest'ultima venga sensibilizzata con il colorante (*ultrathin overcoating*). In questo lavoro di tesi questo trattamento è stato effettuato usando una soluzione acquosa di  $\text{TiCl}_4$  40 mM. Si immergono gli anodi in tale soluzione e si scaldano con una piastra fino a 70 °C. Una volta raggiunta la temperatura, il trattamento dura 30 minuti. Successivamente, gli anodi vengono lavati prima in acqua e poi in etanolo e subiscono un trattamento in muffola a 500 °C per altri 30 min. La sinterizzazione in aria del  $\text{TiCl}_4$  porta infatti alla formazione di nanocristalli di  $\text{TiO}_2$  sul film di titanio. Le efficienze degli elettrodi così ottenuti dipendono inoltre dalla concentrazione di  $\text{TiCl}_4$  in soluzione: uno studio effettuato da Lee e collaboratori ha individuato tre regioni di concentrazioni con effetti diversi [39]. A basse concentrazioni di  $\text{TiCl}_4$  (5 mM), la cinetica di trasporto è più veloce, fenomeno probabilmente dovuto a una diminuzione dei difetti superficiali; nella concentrazione intermedia, tra 15 e 200 mM, il trattamento ha portato a un aumento dell'area superficiale del 15-20% e, quindi, ha permesso un maggiore adsorbimento del colorante, che si è tradotto in un maggiore assorbimento di fotoni. Aumentando ulteriormente la concentrazione (500 mM), il dispositivo ha mostrato la più alta velocità di ricombinazione: questo è dovuto a una diminuzione della dimensione dei pori e quindi la diffusione degli ioni nell'elettrolita è diventata il processo limitante [39].
- Strato di diffusione della luce (*light scattering layer*), formato da particelle di  $\text{TiO}_2$  di dimensioni circa pari a 400 nm. In questo modo, la luce viene diffusa in più direzioni, aumentando così l'assorbimento di fotoni.



### 5.3 Preparazione del controlettrodo

I catodi impiegati sono a base di platino. La deposizione di questo materiale si ottiene mediante decomposizione termica dell'acido esacloroplatinico ( $H_2PtCl_6$ ), che si trova in soluzione di isopropanolo a concentrazione 5 mM.

Sul lato conduttiva del vetro si depositano 20  $\mu$ l di soluzione, si lascia evaporare il solvente per 15 min e poi si mettono i catodi su una piastra a 450 °C per 30 min. Al fine di ottenere una deposizione omogenea, questo procedimento viene ripetuto due volte.

### 5.4 Colorante

Il colorante che è stato usato in tutto il lavoro di tesi è il D131, acido 2-ciano-3-[4-[4-(2,2-difenilene)fenil]-1,2,3,3a,4,8b-esaidrociclopent[b]indol-7-il]-2-propenoico.

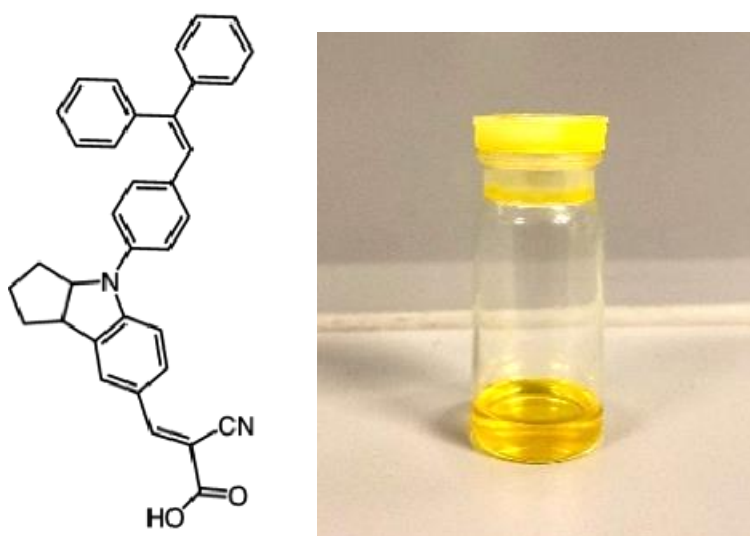


Figura 5.2 Colorante D131: formula di struttura e soluzione.

Come solvente è stata utilizzata una miscela in rapporto 1:1 di acetonitrile e tert-butanolo. Essendo questo colorante idrofobo, per evitarne l'aggregazione e permettere la formazione di un singolo *layer*, è stato aggiunto come co-adsorbente l'acido chenodeossicolico (CDCA). La concentrazione di colorante è pari a 0.5 mM, mentre quella di acido chenodeossicolico si trova in rapporto 1:25 rispetto al D131.

Occorre brevemente giustificare la scelta di questo colorante. Essendo l'ambiente elettrolita acquoso, per evitare il distacco del colorante si opta infatti per l'utilizzo di coloranti idrofobi. D'altro canto, l'eccessiva idrofobicità però può provocare una scarsa bagnabilità del fotoanodo, impedendo la permeazione dell'elettrolita acquoso. È necessario trovare un compromesso tra la bagnabilità del fotoanodo e la stabilità del colorante in presenza di acqua: uno studio effettuato da Galliano e dai suoi collaboratori ha analizzato questi due aspetti mettendo a confronto diversi tipi di coloranti in DSSC totalmente acquose: sono stati studiati cinque coloranti organici di natura idrofoba (D35, D131, D149, D205, MK2), due squaraine idrofobe (VG10-C8, VG11-C2) e due coloranti organometallici a diversa idrofilia (N719, Z907) [43].

Tra coloranti organici idrofobi, tre sono coloranti indolinici (D131, D149 e D205) diversi per colore e struttura: il D131 è di colore giallo e presenta un gruppo ancorante cianoacrilico; il D149 (porpora) ha un gruppo ancorante carbossilico legato a un anello tiazolidinico; il D205

ha il medesimo colore e gruppo ancorante del D149, ma all'anello è legata una lunga catena alchilica.

Gli altri due coloranti organici sono il D35, di colore arancio e composto da una trifenilammina con una catena C<sub>4</sub> ed un'unità ancorante cianoacrilica, e l'MK2, un colorante porpora a base carbazolo ancorato al fotoanodo con un gruppo acrilico.

Le due squaraine VG10-C8 e VG11-C2, di colore blu-verde, sono state scelte per la loro struttura simmetrica con due gruppi ancoranti carbossilici.

Infine i due coloranti a diversa idrofiliaca sono complessi di rutenio con unità ancorante costituita da un gruppo carbossilico; l'N719 è polare, l'altro apolare [43].

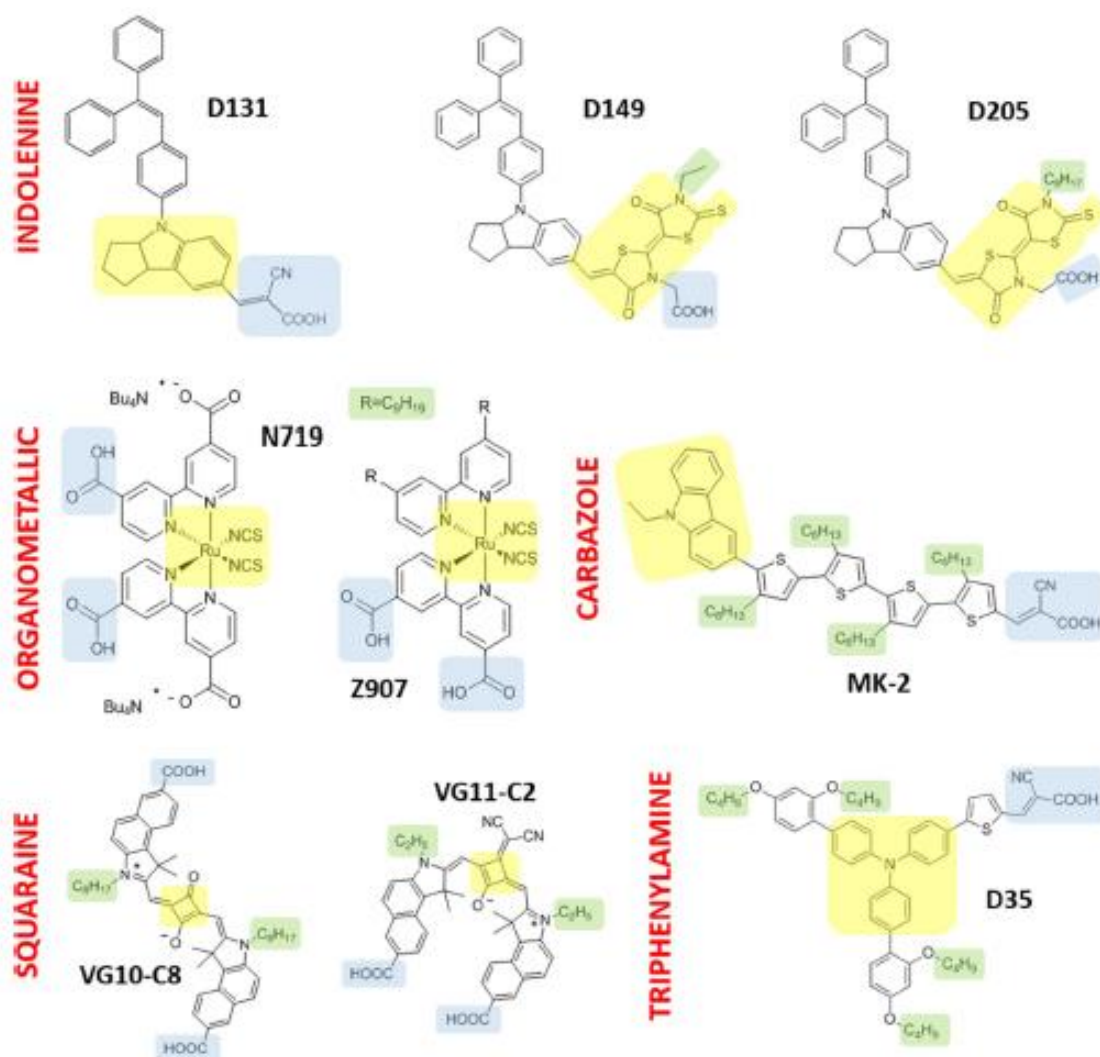


Figura 5.3 Struttura dei coloranti impiegati nello studio per la stabilità all'interfaccia anodo/elettrolita. Immagine tratta da [43].

Mediante analisi dell'angolo di contatto tra fotoanodo e elettrolita, è stata confermata l'idrofobicità dei coloranti organici. Il carattere idrofobo aumenta nel seguente ordine:

N719 < VG11-C2 < VG10-C8 < D131 = D149 < MK2 < Z907 < D35 = D205.

Per quanto riguarda la stabilità, invece, è stata fatta un'indagine sul desorbimento del colorante mediante immersione al buio in 10 ml di acqua. L'N719, essendo idrofilo e polare, desorbe molto rapidamente; lo stesso vale per VG11-C2. Z907 subisce variazioni dello spettro, ma rimane legato alla titania. I coloranti idrofobi, invece, hanno impiegato molto più tempo a desorbirsi nelle condizioni di prova [43].

Il carattere idrofobo del colorante probabilmente ha impedito il contatto tra acqua e unità di ancoraggio, impedendone l'idrolisi, ma non ha impedito la penetrazione dell'elettrolita all'interno dei pori di  $\text{TiO}_2$  [43]. La resistenza in acqua non sembra dipendere dall'unità di ancoraggio, ma dalla struttura idrofoba. Inoltre è stato provato come l'inserimento di catene alchiliche con più di quattro unità carboniose aumenti la stabilità [43].

Tra i coloranti stabili in acqua, è importante valutare anche l'efficacia della rigenerazione da parte di  $\text{I}^-$ . La forza motrice necessaria cresce nel seguente modo:

$$D131 < D205 = D149 < D35 < MK2$$

Il D131, quindi, si è rivelato il migliore per quanto riguarda la bagnabilità tra i coloranti idrofobi ed è termodinamicamente favorito per il processo di rigenerazione [43].

In questo lavoro di tesi i fotoanodi vengono immersi in questo colorante per 4 h al buio. Il tempo è dettato dalla necessità di avere un monostrato adsorbito di tale sostanza per evitare la ricombinazione e per garantire il completo ricoprimento della superficie della titania. Terminato il tempo di *dipping*, gli anodi vengono lavati con acetone, per eliminare il colorante non chemisorbito alla titania, e lasciati asciugare al buio.

#### 5.4.1 Analisi spettrofotometrica

La titania è un materiale fotoattivo nel vicino UV. Tuttavia, quando l'elettrolita polimerico viene creato in situ, la cella deve essere irraggiata con radiazioni UV. Per questo motivo, nel caso di fotopolimerizzazioni in situ è necessario stabilire se l'anodo sensibilizzato è stabile oppure no sotto irraggiamento UV. L'analisi spettrofotometrica permette un'analisi quantitativa e qualitativa delle sostanze, attraverso l'analisi degli spettri di emissione e di assorbimento.

- Lo spettro di emissione è l'insieme delle radiazioni emesse dalla sostanza in esame.
- Lo spettro di assorbimento è una misura della radiazione assorbita da un campione.

L'analisi dello spettro permette di effettuare misure qualitative e quantitative, mentre la lunghezza d'onda delle radiazioni emesse o assorbite determina il tipo di sostanza e si risale alla sua quantità a partire dall'intensità delle radiazioni emesse o assorbite.

La spettroscopia utilizzata è quella UV-visibile e impiega radiazioni monocromatiche che si ottengono mediante monocromatori a partire da sorgenti policromatiche a spettro continuo. Ogni radiazione monocromatica viene fatta passare attraverso il campione che la assorbirà in maniera differente a seconda della sua composizione. Lo strumento è costituito da una sorgente di luce policromatica, e il monocromatore garantisce l'uscita di una specifica radiazione che andrà a colpire il campione. Dietro quest'ultimo è presente un rilevatore di intensità luminosa; si misurano quindi l'intensità iniziale ( $I_0$ ) della radiazione e quella all'uscita dopo che ha attraversato il campione ( $I$ ). Il rapporto tra queste due grandezze si chiama trasmittanza,  $T = \frac{I}{I_0}$ , e quantifica quanta luce incidente è riuscita ad attraversare il campione senza essere assorbita.  $T$  è una grandezza adimensionale e può assumere valori da 0 a 1, anche se frequentemente si ricorre alla trasmittanza percentuale:  $T\% = T \times 100$ . Quando  $T\% = 100$ , il campione è completamente trasparente, mentre  $T\% = 0$  indica che tutta la radiazione è stata assorbita o diffusa, ovvero che il campione è completamente opaco. A partire dalla trasmittanza

si può calcolare un'altra grandezza fondamentale, l'assorbanza, chiamata anche densità ottica o estinzione:  $A = -\log T$ . Questa grandezza viene usata spesso per le analisi quantitative, essendo proporzionale alla concentrazione della sostanza analizzata secondo la legge di Lambert-Beer:  $A = \varepsilon \times b \times c$ , dove:

- $A$  è l'assorbanza;
- $\varepsilon$  è il coefficiente di assorbimento molare tipico della sostanza ( $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ );
- $b$  è il cammino ottico, ossia spessore del campione (cm);
- $c$  è la concentrazione molare della sostanza ( $\text{mol L}^{-1}$ ) [44].

In questo lavoro è stato utilizzato lo strumento UV\_Cary300\_Bio e si ricorre quindi a una spettroscopia UV-visibile in trasmittanza. Il *range* di lunghezze d'onda va da 900 nm a 200 nm. Inizialmente è stato necessario tarare lo strumento a partire dalle definizioni stesse di trasmittanza e assorbanza. Si impongono quindi le condizioni che corrispondono a  $T\% = 0$ , ossia quando si è in presenza di un campione opaco in tutto lo spettro di lunghezze d'onda. Questa condizione si ottiene mettendo davanti al raggio luminoso uno schermo opaco.

L'altra condizione limite riguarda un campione completamente trasparente, e quindi assorbanza pari a zero, di conseguenza  $T\% = 100$ . Per fare ciò si ricorre all'azzeramento contro il bianco, procedimento che nel caso in esame si traduce nel non interporre nulla tra i raggi e il rivelatore. La procedura sperimentale ha permesso di studiare lo spettro del colorante mettendolo a confronto con quello dopo irraggiamento UV in due diverse condizioni, una volta irraggiato dal lato del fotoanodo e una volta dal lato del catodo in una cella completa.

Si mettono i fotoanodi in *dipping* per 4 h nel colorante D131. Trascorse 4 ore i campioni vengono lavati con acetone per eliminare il colorante non chemisorbito, si effettuano le seguenti esperienze:

- Un fotoanodo viene analizzato direttamente per ottenere lo spettro del colorante.
- Un fotoanodo subisce irraggiamento UV per 30 s prima di effettuare la spettroscopia.
- Per quanto riguarda il terzo fotoanodo, si provvede a chiudere una cella completa e l'irraggiamento UV avviene dal lato del catodo, dopodiché si apre la cella, si lava il fotoanodo in etanolo e si sottopone alla misura.

Di seguito si riporta il grafico della trasmittanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda per le tre esperienze:

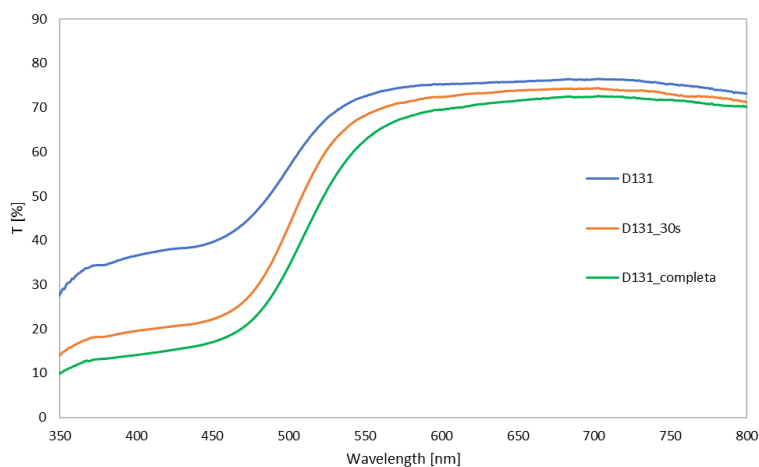


Figura 5.4 Grafico della trasmittanza percentuale relativa ai fotoanodi sensibilizzati.

Come si può osservare dal grafico riportato in Figura 5.4, la trasmittanza diminuisce nel range 400 – 550 nm, a causa degli assorbimenti dovuti al colorante; nell'ultravioletto la curva scende ulteriormente poiché il vetro non è trasparente a queste radiazioni. Nel caso degli elettrodi irraggiati con radiazione UV, la trasmittanza diminuisce nel range 400 – 550 nm; la causa può essere dovuta a molti fenomeni, come desorbimento o degradazione del colorante. La trasmittanza totale, quindi, diminuisce di poco più del 10% per quanto riguarda il solo fotoanodo irraggiato e del 17% per la cella completa prendendo come riferimento il fotoanodo non irraggiato.

## 5.5 Preparazione dell'elettrolita

In questo lavoro di tesi, l'elettrolita è a base acquosa e la coppia redox,  $I^-/I_3^-$ , proviene da ioduro di sodio (NaI) in concentrazione 3 M e iodio ( $I_2$ ) 20 mM secondo la seguente reazione di equilibrio:  $I^- + I_2 \leftrightarrow I_3^-$ . Il solvente è acqua bidistillata MilliQ satura di CDCA. Per la preparazione del solvente si procede a versare l'acqua MilliQ in un matraccio dal volume desiderato e una volta calcolata la massa di CDCA necessaria alla saturazione (89.9 mg/l a temperatura ambiente), se ne inserisce circa il doppio. Successivamente si mette la soluzione in agitazione a 40 °C per 12 h. Passato questo tempo, si lascia raffreddare la sospensione a temperatura ambiente e si procede alla filtrazione, ottenendo così la soluzione satura. Si aggiungono NaI e  $I_2$  necessari ad ottenere le concentrazioni desiderate.

Infine, è necessario creare il reticolo polimerico che ospiterà l'elettrolita liquido. I componenti della formulazione di partenza sono:

- polietilenglicole metiltere metacrilato, PEGMA (monofunzionale), necessario come agente spaziatore all'interno del reticolo;
- bisfenolo A etossilato dimetacrilato, BEMA (bifunzionale), che con la presenza di due doppi legami forma la struttura tridimensionale reticolata;
- fotoiniziatore, 2-idrossi 2-metilpropiofenone.



*Figura 5.5 Componenti della formulazione liquida, da sinistra BEMA, fotoiniziatore e PEGMA.*

Usando due vetrini da microscopio e utilizzando diversi tipi di separatori, la formulazione è stata sottoposta a irraggiamento UV per 1 min, utilizzando una lampada a raggi UV o la fibra UV



Figura 5.6 Fibra UV per la fotopolimerizzazione.

I separatori utilizzati sono stati diversi, a partire da un doppio strato di Parafilm (spessore di un singolo strato: 134  $\mu\text{m}$ ), un singolo strato di Parafilm, uno strato di scotch da cartoleria (55  $\mu\text{m}$ ); per quanto riguarda quest'ultima scelta, la rimozione della membrana ottenuta dal vetrino risultava eccessivamente laboriosa e scarsamente riproducibile con gli strumenti a disposizione, pertanto è stata scartata. Al contrario, come si vedrà più avanti, l'utilizzo dello scotch si è rivelato efficace per le polimerizzazioni *in situ*.

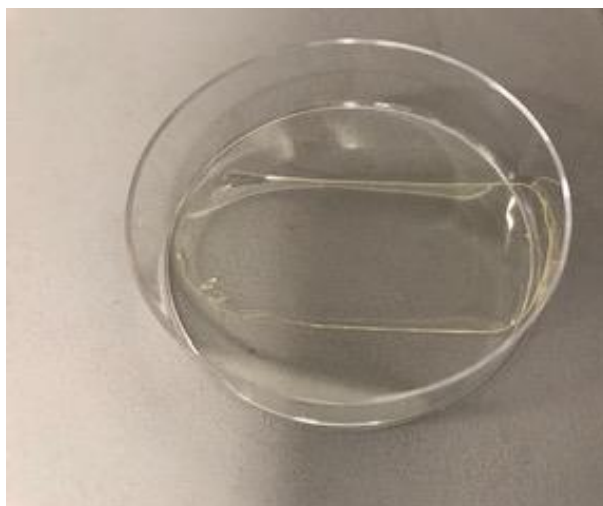
Sono state effettuate prove di polimerizzazione con le seguenti composizioni:

- Formulazione 1: 65% monofunzionale, 35% bifunzionale;
- Formulazione 2: 75% monofunzionale, 25% bifunzionale;
- Formulazione 3: 80% monofunzionale, 20% bifunzionale;
- Formulazione 4: 85% monofunzionale; 15% bifunzionale.

La quantità di fotoiniziatore è pari al 3-4% del peso totale.

Studi presenti in letteratura hanno dimostrato che sotto il 20% di BEMA la membrana non è in grado di autosostenersi, mentre sopra il 50% è troppo densa e la rete è troppo stretta per ospitare l'elettrolita [41].

Per quanto riguarda la formulazione 4, la bassa concentrazione di BEMA non ha permesso di creare la rete tridimensionale e quindi la formazione di una membrana completamente polimerizzata [41].



*Figura 5.7 Esempio di membrana fotopolimerizzata.*

Le prime esperienze sono state completate utilizzando la formulazione 1 e sono state compiute anche altre prove di polimerizzazione aggiungendo alla formulazione base anche l'acqua e la coppia redox.

In particolare, le esperienze principali sono state le seguenti:

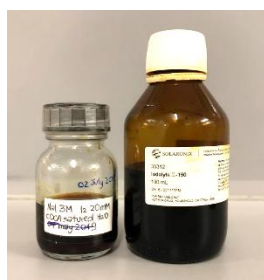
- Aggiunta di acqua MilliQ, al 25 e 50% in peso della formulazione;
- Aggiunta di acqua MilliQ + NaI 3 M, al 25 e 50 % in peso della formulazione;
- Aggiunta di acqua MilliQ satura di CDCA + NaI 3 M, al 25 e 50% in peso della formulazione.

Le soluzioni con il sale sono state preparate in laboratorio partendo da MilliQ e acqua MilliQ satura di CDCA, rispettivamente.

Tutte le suddette prove si sono concluse con la completa polimerizzazione (effettuata sempre utilizzando lampada UV per 1 min).

### *5.5.1 Attivazione mediante swelling*

Le membrane così ottenute subiscono *swelling* in elettrolita acquoso (acqua satura di CDCA con NaI 3 M e I<sub>2</sub> 20 mM) o organico (Iodolyte Z-150) per 20 min; successivamente, utilizzando uno strato di Parafilm come separatore, si deposita la membrana sul fotoanodo, si sovrappone il catodo e si chiude la cella.



*Figura 5.8 Elettrolita acquoso (sinistra) e organico (destra).*

Lo *swelling* consiste nell'immergere la membrana polimerica nell'elettrolita liquido, di modo che la coppia redox occupi i vuoti della rete tridimensionale e possa diffondere all'interno di essi.

In questo lavoro di tesi il tempo di *swelling* è stato fatto variare da 5 a 35 min per poter apprezzare le differenze di prestazioni dovute al diverso tempo di immersione, le quali saranno evidenziate più avanti mediante un approccio di disegno sperimentale.

### 5.5.2 Sistemi fotoreticolati *in situ*

Un'altra tecnica utilizzata per l'assemblaggio delle DSSC consiste nel polimerizzare il mezzo elettrolitico dopo aver pre-sigillato la cella. Si ricorda che all'interno della cella si mette il solvente acquoso con solo NaI 3 M e non lo iodio, dato che quest'ultimo non permetterebbe la polimerizzazione, trattandosi di un inibitore di processi radicalici. Inizialmente la fotopolimerizzazione è stata eseguita ponendo sotto irraggiamento UV la cella dal lato del catodo, e nonostante quest'ultimo fosse scuro per la presenza del platino, la polimerizzazione è avvenuta. Altre prove sono state condotte irraggiando la cella dal lato del fotoanodo, ma riducendo il tempo di esposizione (fino a 20 s) per evitare che sulla titania, a seguito dell'assorbimento di raggi UV, si formino lacune molto reattive in grado di far avvenire reazioni di ossidazione che potrebbero degradare i componenti organici della cella.

## 5.6 Caratterizzazione delle membrane polimeriche

Il mezzo elettrolitico è fondamentale nel circuito delle DSSC poiché garantisce la neutralità di cella e la rigenerazione del colorante. Per tale motivo è necessario disporre di un elettrolita che abbia buone proprietà conduttive e non si degradi con la temperatura.

### 5.6.1 Analisi termogravimetrica

Questa tecnica permette di monitorare la variazione di massa di un campione in relazione al tempo e alla temperatura in atmosfera controllata (aria o azoto). Si può studiare quindi la stabilità termica, la stabilità all'ossidazione e la composizione del campione. La perdita o l'aumento del peso possono essere attribuiti a vari fattori, ad esempio la massa aumenta se vi sono fenomeni di adsorbimento o ossidazione, mentre una sua diminuzione può essere dovuta a combustione, desorbimento, disidratazione e volatilizzazione [42].

Per quanto riguarda la modulazione della rampa di temperatura nel tempo, il programma può garantire un profilo di temperatura costante (andamento isoterma) o portata di calore costante (andamento non isoterma), la cui espressione è la seguente:  $\beta = dT/dt$ .

Il meccanismo e la cinetica del processo possono influenzare la posizione e la forma delle curve termogravimetriche. Le tre variabili principali sono temperatura ( $T$ ), grado di conversione ( $\alpha$ ) e pressione ( $P$ ), anche se solitamente quest'ultima viene trascurata poiché il sistema viene mantenuto all'equilibrio. Di conseguenza l'equazione della variazione della massa del campione è la seguente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

$k(T)$  rappresenta la dipendenza dalla temperatura della cinetica e  $f(\alpha)$  viene calcolata attraverso il modello di reazione.

Il grado di conversione si calcola sperimentalmente a partire dalla misura della perdita di peso:



$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

$m_i$  e  $m_f$  sono il peso iniziale e finale del campione,  $m$  è la massa in un determinato momento della reazione.

Lo strumento utilizzato è formato da tre componenti principali, quali microbilancia per misurare il peso del campione, fornace per fornire calore costante e un programma che controlla la temperatura e registra i dati durante l'analisi. Il *range* di temperatura può andare dai 25 ai 1000 °C e la portata di calore può essere variata a seconda della risoluzione della curva desiderata: minore è la portata, maggiore sarà la risoluzione. Inoltre, le curve TGA sono accoppiate con la loro derivata per poter comprendere meglio i fenomeni verificatisi nel processo. Anche l'atmosfera nella quale viene effettuata l'analisi (aria, ossigeno o azoto) può essere cambiata durante la misura [42].

In questo lavoro di tesi lo strumento utilizzato è il TGA/SDTA-851 della METTLER e si procede nel modo seguente: si preparano due membrane polimeriche con formulazione 75-25 usando due vetrini separati da un doppio strato di Parafilm (spessore complessivo: 0.268 mm) e mediante punzonatura si ottengono due cerchi di diametro uguale a 1 cm. Una delle due membrane subisce swelling per 20 min in elettrolita acquoso; lo spessore finale è risultato essere 0.30 mm. Successivamente, si pone la membrana su una microbilancia che ne misura il peso iniziale; una volta chiusa la camera si continua con l'esperienza: il campione brucia fino a 800 °C in azoto e poi da 800 a 1000 °C in aria per eliminare i residui combustibili dal portacampione. Il tempo complessivo di ogni misura è di 1 h 30 min.

In relazione alla membrana che ha subito *swelling*, il peso iniziale registrato è 12.9 mg e nel grafico seguente vengono rappresentate la perdita di peso percentuale (blu) e la sua derivata in funzione della temperatura (rosso):

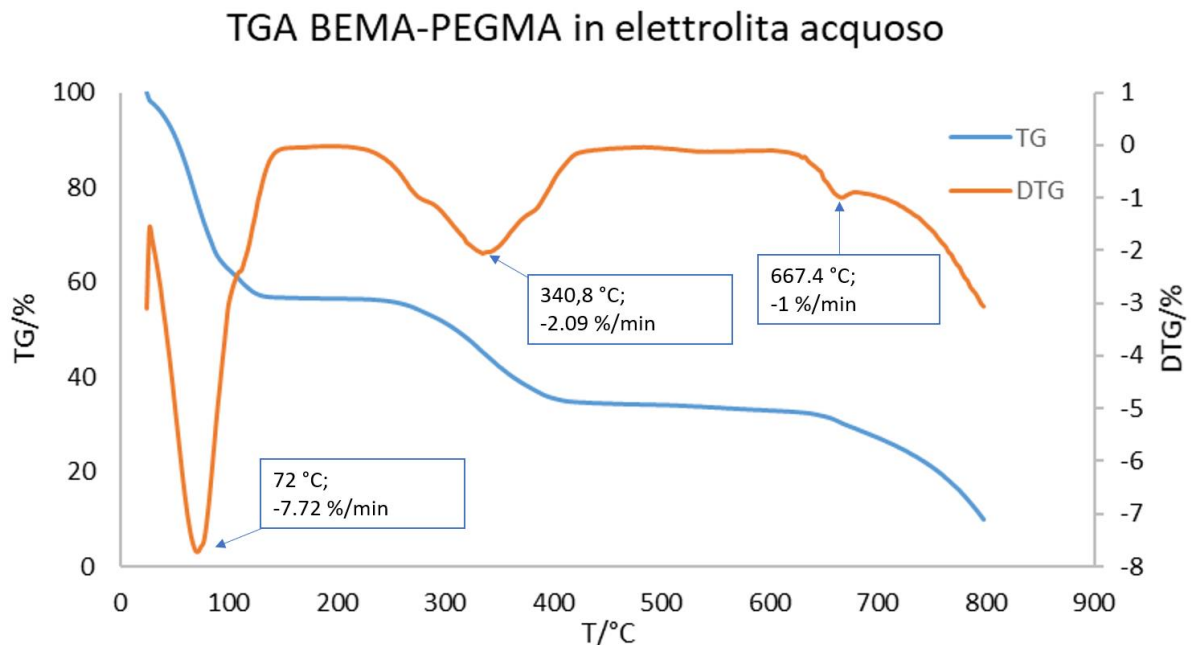


Figura 5.9 TGA per campione di BEMA:PEGMA dopo swelling.

Il primo picco a 72 °C è dovuto all'evaporazione dell'acqua e ad una parziale sublimazione di iodio; il secondo picco a 341 °C circa descrive la temperatura di degradazione del polimero: le

membrane polimeriche quindi risultano stabili entro l'intervallo di temperatura di funzionamento delle DSSC (fino a 60-70 °C).

L'ultimo picco, a quasi 670 °C, può essere dovuto alla perdita di sale NaI, ipotesi verificata confrontando il grafico relativo alla membrana non immersa nell'elettrolita, dove ci si aspetta di vedere solamente il secondo picco:

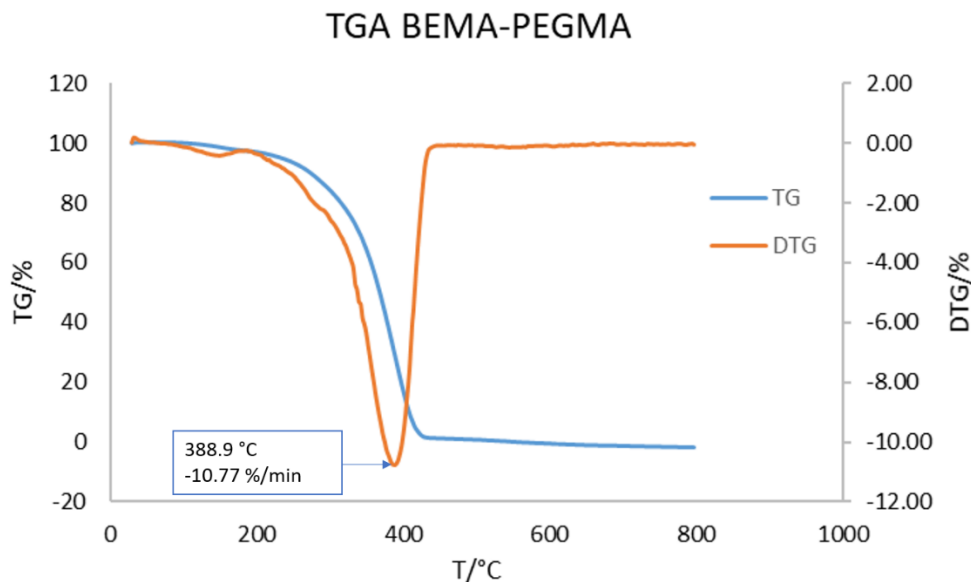


Figura 5.10 TGA per sola membrana polimerica.

### 5.6.2 Conducibilità

Negli ultimi anni la ricerca scientifica si è concentrata sull'utilizzo di elettroliti polimerici solidi o quasi-solidi in vari dispositivi elettrochimici, come celle fotovoltaiche, capacitori elettrochimici e celle a combustibile. In particolare, gli elettroliti quasi-solidi e solidi sono i più promettenti in termini di stabilità termica ed elettrochimica, flessibilità e durabilità. In questo lavoro di tesi l'elettrolita è quasi solido e gli ioni provengono dalla coppia redox presente nell'elettrolita acquoso. È importante valutare come varia la conducibilità in relazione alla temperatura a cui è soggetto il campione.

Per effettuare le prove di conducibilità è stata preparata una membrana polimerica con formulazione 75:25 e immersa in elettrolita acquoso per 20 min. L'area è data da un cerchio di diametro pari a 1 cm, quindi 0.785 cm<sup>2</sup>. Lo spessore della membrana dopo *swelling* è 0.45 mm (la membrana iniziale aveva spessore pari a un doppio strato di Parafilm, ossia 0.27 mm). Si prosegue inserendo la membrana in una cella di misura di tipo EL-cell, che viene collegata a due elettrodi bloccanti in una camera climatica che permette la variazione controllata di temperatura.

Tramite misura di impedenza è possibile calcolare la resistenza nel *bulk* dell'elettrolita,  $R_b$ . Note area  $A$  e spessore  $L$  della membrana è possibile calcolare la conducibilità ionica per ogni temperatura a cui è stato sottoposto il campione:

$$\sigma = \frac{L}{A R_b} \text{ [mS/cm]} \text{ (Eq. 5.3).}$$

Il grafico della misura di impedenza riporta sull'asse delle ordinate il valore assoluto della parte immaginaria dell'impedenza, sulle ascisse il valore reale: la forma del grafico può presentare un arco che si chiude per poi continuare con una retta oppure può presentare solamente una retta con origine sull'asse delle ascisse: in entrambi i casi l'intercetta di tale retta con l'asse x rappresenta la resistenza di *bulk*, necessaria al calcolo della conducibilità.

Nell'esperienza condotta in laboratorio sono stati trovati valori di resistenza e, quindi, di conducibilità a cinque valori differenti di temperatura, come evidenziato in Tabella 5.1.

T [°C]	T [K]	R <sub>b</sub> [Ohm]	σ [S/cm]	σ [mS/cm]
-5	268.15	5.588	0.01023058	10.230575
10	283.15	3.45	0.01657057	16.570567
25	298.15	2.18	0.02622406	26.224062
40	313.15	1.546	0.0369783	36.978302
55	328.15	1.244	0.04595535	45.95535

Tabella 5.1 Valori di conducibilità alle varie temperature di prova.

Lo spessore del campione dopo *swelling* è pari a 449 μm, il diametro pari a 1 cm e di conseguenza l'area utile risulta essere uguale a 0.785 cm<sup>2</sup>. La dipendenza della conducibilità ionica dalla temperatura segue un andamento di tipo Arrhenius:  $\sigma = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$  (Eq. 5.4), dove il fattore pre-esponenziale, *A*, tiene conto di varie costanti, come la frequenza vibrazionale degli ioni. Mettendo su un grafico il logaritmo dei valori di  $\sigma$  in relazione all'inverso della temperatura, si dovrebbe vedere un andamento rettilineo, con pendenza della retta pari a  $-E$ , ossia l'energia di attivazione necessaria a muovere gli ioni nell'elettrolita. Di conseguenza è possibile disegnare il grafico di Arrhenius, che riporta i valori di conducibilità in scala logaritmica in relazione a 1000/T misurata in Kelvin. Sul grafico è rappresentata inoltre l'interpolazione lineare con relativa equazione e scarto quadratico medio:

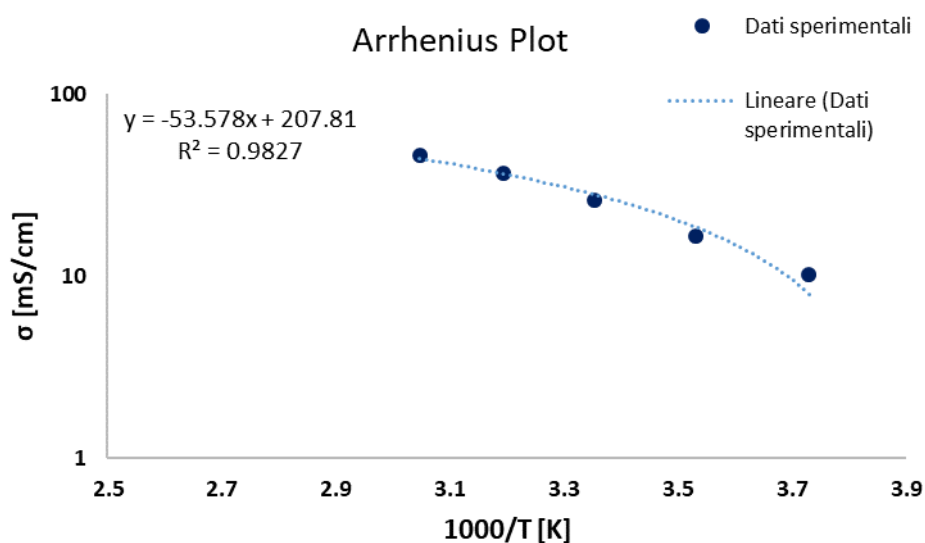


Figura 5.11 Grafico di Arrhenius per la conducibilità.

Come si può notare, la conducibilità aumenta all'aumentare della temperatura, poiché con essa aumenta anche la mobilità degli ioni, anch'essa dipendente da T con una legge di tipo Arrhenius.

## 5.7 Fabbricazione di DSSC su scala di laboratorio

Per alcune celle la chiusura è avvenuta grazie a una pressatura a caldo di un film termoplastico sigillante presso il laboratorio del NIS. Il fotoanodo sensibilizzato viene lavato con acetone e asciugato mediante aria compressa; dopodiché si taglia il termoplastico Surlyn (copolimero dell'etilene con l'acido metacrilico, di spessore pari a 55  $\mu\text{m}$ ) e lo si posiziona sul controlettrodo. Sull'anodo, invece, si può depositare l'elettrolita gel o si può inserire successivamente un elettrolita liquido con l'utilizzo di una pompa da vuoto.

Si posa l'anodo sopra il catodo facendo attenzione che la titania rimanga all'interno dell'area delimitata dal Surlyn e si pressa a caldo (95 °C) per 15 s. Se necessario, si può ripetere un'altra volta la medesima operazione.

Per quanto riguarda questo lavoro di tesi, poiché le membrane ottenute hanno uno spessore minimo di un Parafilm (134  $\mu\text{m}$ ), il Surlyn non sarebbe stato sufficientemente spesso per garantire la sigillatura della cella, quindi sono state utilizzate due pinze poste ai lati della cella stessa.

## 6.1 Introduzione

In questo lavoro sperimentale sono state indagate parallelamente le prestazioni di elettroliti polimerici quasi solidi mediante immersione in soluzione elettrolitica e fotoreticolazione all'interno della cella.

Di seguito verranno presentati i risultati ottenuti, attraverso i quali è stato possibile ottimizzare la composizione della formulazione liquida, lo spessore della membrana polimerizzata e lo spessore del fotoanodo. A seguito di un confronto fra i due sistemi, la procedura di *swelling* si è rivelata più performante, e su di essa è stato eseguito uno studio di disegno sperimentale con il quale poter trovare le migliori condizioni di tempo di *swelling* ed irraggiamento UV.

## 6.2 Sistemi attivati mediante swelling

### 6.2.1 Ottimizzazione della formulazione liquida

Come già descritto nel capitolo precedente, sono state studiate diverse formulazioni per la polimerizzazione e sono state caratterizzate dal punto di vista delle prestazioni al fine di trovare quella più performante.

La tabella seguente riassume le quattro formulazioni impiegate:

Formulazione	% PEGMA	% BEMA
1	65	35
2	75	25
3	80	20
4	85	15

*Tabella 6.1 Le quattro formulazioni studiate.*

Poiché per la formulazione 4 la polimerizzazione non è avvenuta e per la formulazione 3 la concentrazione di BEMA è al suo limite inferiore, sono state analizzate soltanto le prime due formulazioni, polimerizzate usando come spaziatore un doppio strato di Parafilm.

Entrambe le formulazioni hanno subito *swelling* per 20 min sia in elettrolita acquoso che organico.

Sono state quindi assemblate quattro celle simmetriche, ossia con entrambi gli elettrodi costituiti da vetro conduttivo rivestito di platino, nel seguente modo:

1. Cella simmetrica con formulazione 1 immersa in elettrolita acquoso;
2. Cella simmetrica con formulazione 1 immersa in elettrolita organico;
3. Cella simmetrica con formulazione 2 immersa in elettrolita acquoso;
4. Cella simmetrica con formulazione 2 immersa in elettrolita organico.

L'analisi di impedenza è stata eseguita in condizioni di buio, impostando potenziale iniziale nullo, poiché le celle sono simmetriche, e la frequenza è stata fatta variare in un *range* compreso tra  $10^5$  e 0.01 Hz.

Di seguito si riportano i grafici ottenuti, prima per la formulazione 1 e poi per la formulazione 2:

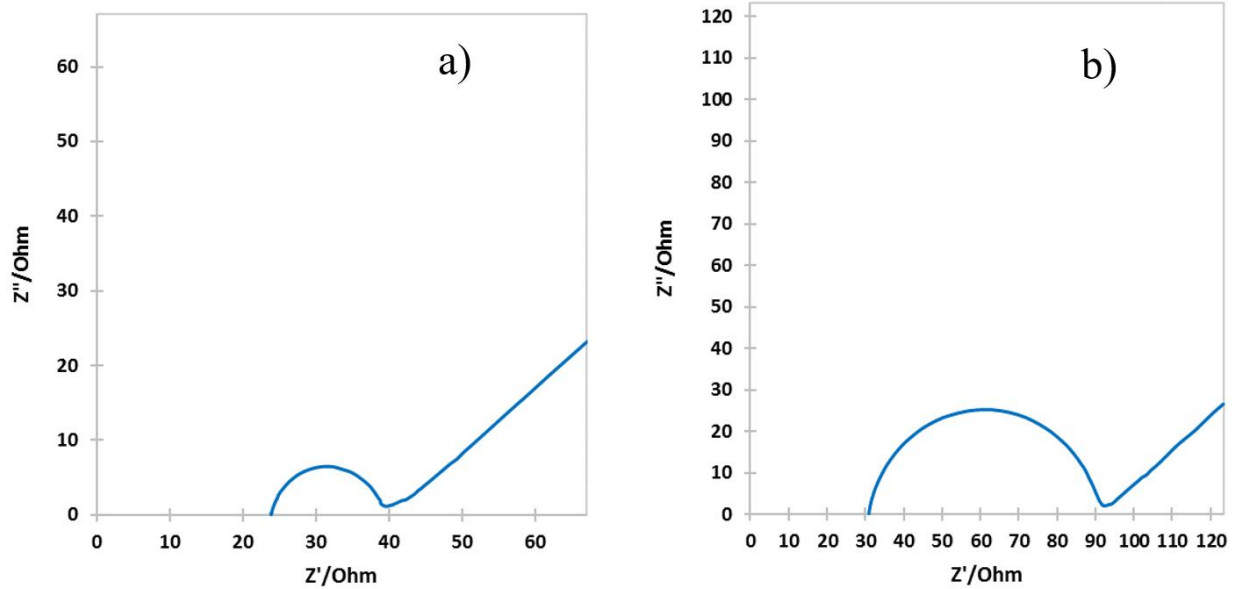


Figura 6.1 Impedenza elettrochimica delle celle simmetriche ottenute con la formulazione 1 in elettrolita acquoso (a) e organico (b).

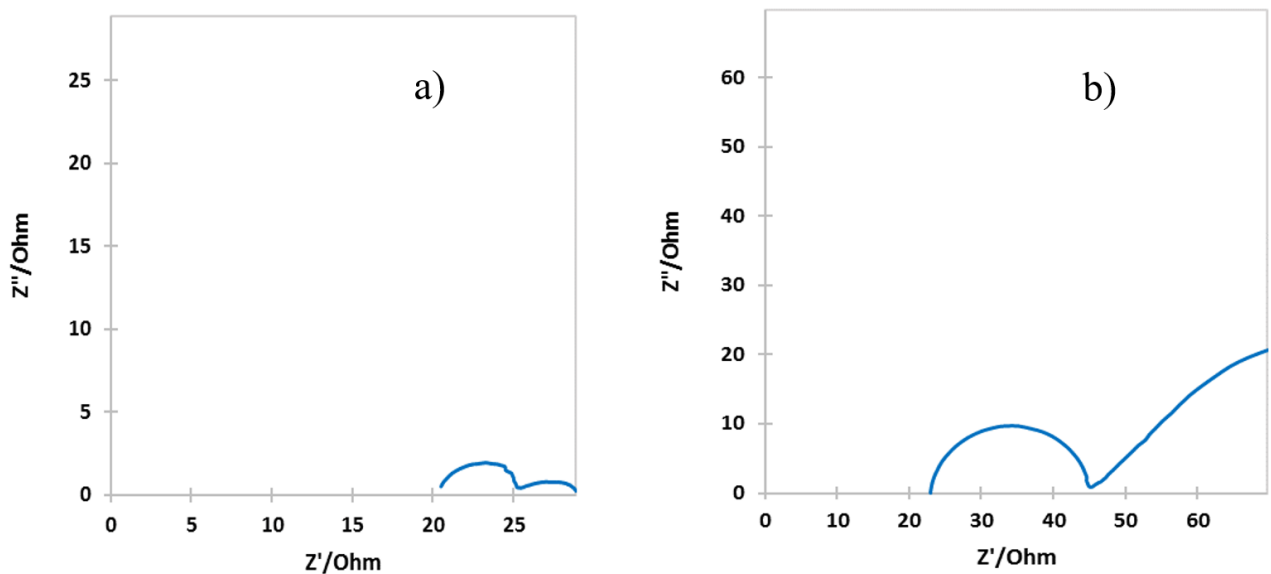


Figura 6.2 Impedenza elettrochimica delle celle simmetriche ottenute con la formulazione 2 in elettrolita acquoso (a) e organico (b).

Come si può notare dal grafico, si hanno solo due archi perché non è presente il contributo del fotoanodo; per la formulazione 1, inoltre, l'elettrolita presenta una resistenza troppo elevata,

infatti l'ultimo arco non si chiude. Un medesimo risultato si è ottenuto mediante *swelling* in elettrolita organico.

Per quanto riguarda la seconda formulazione, invece, si può osservare un accenno di chiusura per il secondo arco, e di conseguenza si è deciso di ricorrere a questa formulazione per la chiusura di celle complete.

### 6.1.2 Ottimizzazione dello spessore delle membrane polimeriche

Una volta scelta la formulazione da utilizzare all'interno delle DSSC, è opportuno valutare come lo spessore delle membrane ottenute influenzi il processo di diffusione degli ioni e quindi le prestazioni delle celle. A tale scopo sono state polimerizzate membrane con spessore pari a 0.268 mm e 0.134 mm, ossia corrispondenti a un doppio e un singolo strato di Parafilm, rispettivamente. Si ricorda inoltre che, per effetto dell'immersione in elettrolita liquido, la membrana subisce un rigonfiamento e quindi un aumento di spessore.

Confrontando mediante caratterizzazione fotovoltaica due sistemi con formulazione 2 immersa per 20 min in elettrolita acquoso, che si differenziano per lo spessore iniziale della rete polimerica, si è visto che quello con spessore maggiore presentava curve con fill factor maggiore di 100, quindi senza alcun significato fisico.

Lo spessore minore permette una cinetica di trasferimento di carica nel *bulk* dell'elettrolita più veloce, comportando anche la più efficace rigenerazione delle molecole di colorante ossidato. Di conseguenza, per gli altri dispositivi con elettrolita quasi solido è stata impiegata una membrana polimerizzata a partire dalla formulazione 2, con spessore iniziale pari a 0.134 mm. Si è misurato lo spessore di tale membrana dopo immersione per 20 min in elettrolita acquoso e si è ottenuto uno spessore finale uguale a 0.149 mm con un aumento dell'11% circa.

### 6.1.3 Ottimizzazione dello spessore del fotoanodo

Il fotoanodo di titania fino ad ora utilizzato ha uno spessore di 6  $\mu\text{m}$ . Quando quest'ultimo viene sensibilizzato con il colorante, acquista carattere idrofobo e l'elettrolita polimerico a base acquosa potrebbe non permeare completamente nello strato mesoporoso, rimanendo all'interfaccia; indipendentemente dal grado di idrofobicità, è comunque ipotizzabile che una membrana polimerica presenti dei limiti di penetrazione di un materiale nanostrutturato. È stato quindi eseguito un confronto con un sistema avente fotoanodo con spessore pari a 3  $\mu\text{m}$ . Di seguito riportiamo i risultati relativi ai due sistemi: la membrana utilizzata è stata immersa in elettrolita acquoso per 20 min e la formulazione di partenza è data da 75% PEGMA, 25% BEMA e 3.5% in peso sul totale di fotoiniziatore.

La cella 16 e la cella 17 presentano un fotoanodo di 6  $\mu\text{m}$ , la 33 e la 40 di 3  $\mu\text{m}$ :

Cella	Spessore fotoanodo [ $\mu\text{m}$ ]	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]
16	6	0.604	3.046	42.26	0.77
17	6	0.593	3.158	42.81	0.80
33	3	0.733	3.46	37.25	0.95
40	3	0.719	3.624	37.68	0.98

Tabella 6.2 Parametri di cella per il confronto dello spessore del fotoanodo in sistema acquoso.

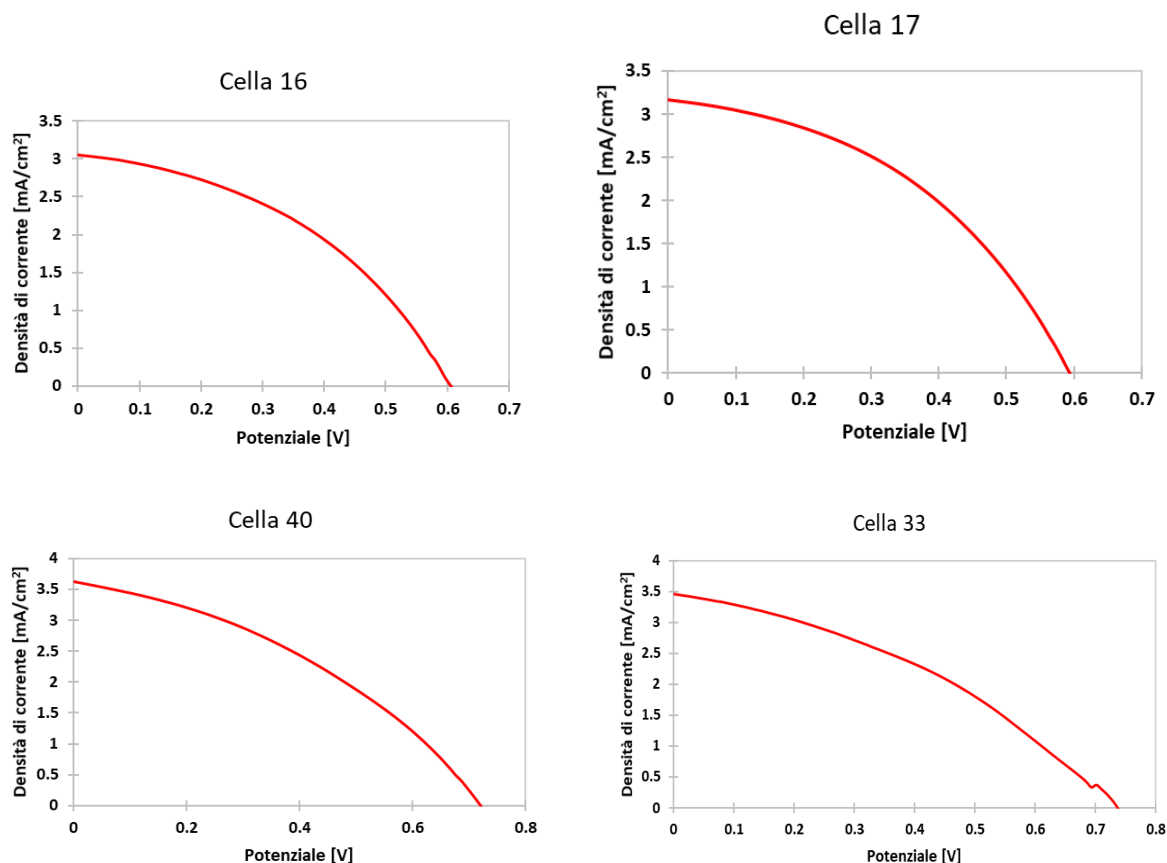


Figura 6.3 Curve J-V per il confronto degli spessori del fotoanodo in celle acquose.

Si può osservare un leggero aumento della corrente e del potenziale a circuito aperto, con un conseguente aumento dell'efficienza. Si può quindi affermare che il bulk della titania non partecipa ai processi fotoelettrochimici, i quali avvengono solamente all'interfaccia tra  $\text{TiO}_2$  sensibilizzata e elettrolita.

Sono stati analizzati anche i grafici dell'impedenza e si riportano ad esempio quelli relativi alla cella 16 e 40, essendo i più significativi per quanto riguarda l'analisi delle resistenze al trasporto degli elettroni. L'analisi di impedenza è stata effettuata prima in condizioni di buio e successivamente sotto illuminazione con potenza incidente pari a 1 Sun.

I parametri impostati sono i seguenti:

- Potenziale iniziale pari a  $V_{oc}$ ;
- Limite superiore e inferiore di frequenza rispettivamente uguale a 100000 e 0.1 Hz;
- Ampiezza 0.01 V;
- Quiet time di 5 s.



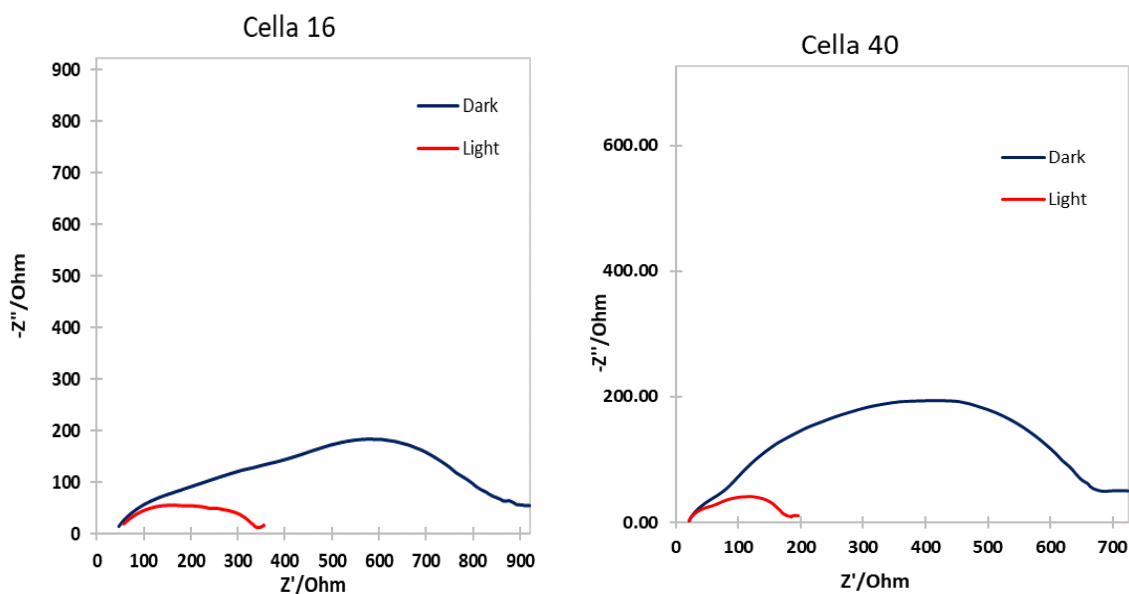


Figura 6.4 Impedenza per le celle 16 e 40.

Si può osservare come il semicerchio centrale, ossia relativo alla resistenza alla ricombinazione sull'anodo, e il semicerchio a sinistra, dovuto alla resistenza al catodo, siano convoluti.

Il confronto fra gli spessori della titania è stato eseguito anche su dispositivi con elettrolita organico. La cella 18 e la cella 41 utilizzano formulazione 2 polimerizzata con un Parafilm e immersa in elettrolita organico (*Iodolyte Z-150*) per 20 min, ma hanno rispettivamente un anodo da 6  $\mu\text{m}$  e da 3  $\mu\text{m}$ .

Cella	Spessore fotoanodo [ $\mu\text{m}$ ]	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]
18	6	0.513	2.69	61.78	0.85
41	3	0.577	4.65	69.99	1.88

Tabella 6.3 Parametri di cella per il confronto dello spessore del fotoanodo in sistema organico.

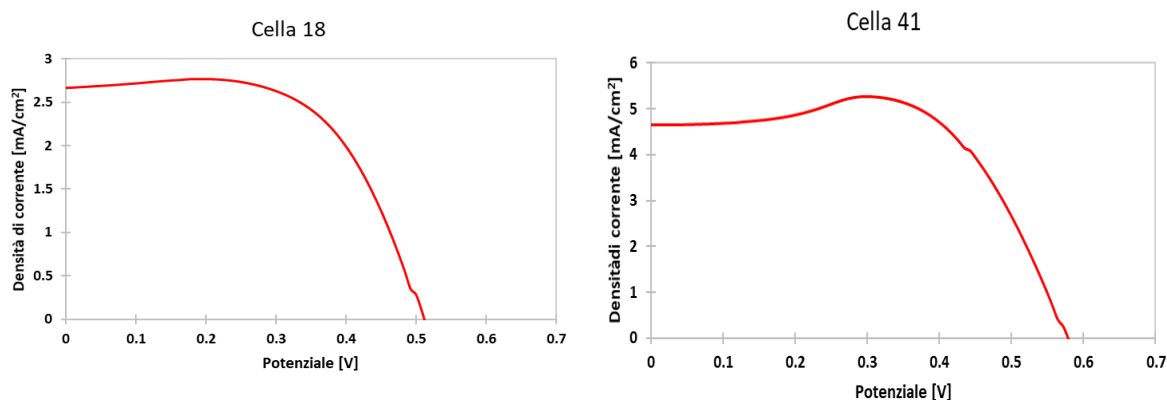


Figura 6.5 Curve J-V per le celle 18 e 42 (organiche).

In questo caso si può anche osservare un notevole aumento della corrente di cortocircuito.

Anche per questi dispositivi sono state effettuate le misure di impedenza sia al buio sia sotto illuminazione, ma dai grafici seguenti si può dedurre che in questo caso la resistenza al trasporto nel mezzo elettrolitico è troppo elevata, infatti il terzo arco non si chiude.

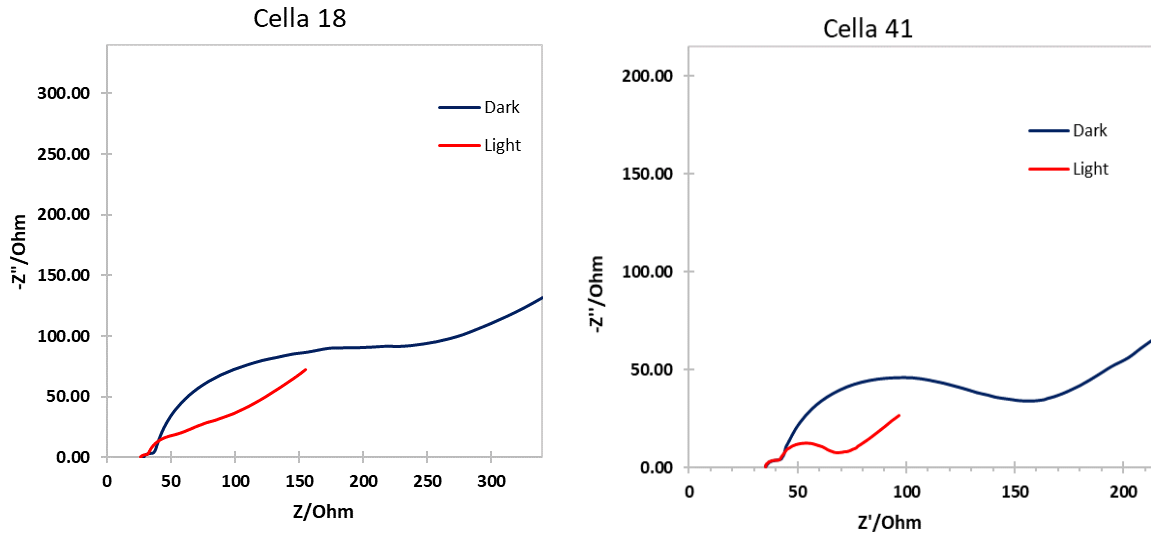


Figura 6.6 Impedenza per le celle 18 e 41.

Per garantire una buona permeazione dell'elettrolita nei dispositivi acquosi, inoltre, si sono investigate le prestazioni della cella qualora, prima della membrana attivata per *swelling*, si fosse messa sul fotoanodo una goccia di formulazione liquida da polimerizzare. Inizialmente l'irraggiamento necessario per la polimerizzazione è avvenuto dal lato del catodo, ma dato che, prima di raggiungere il fotoanodo, le radiazioni UV devono attraversare il catodo rivestito di platino e la membrana contenente l'elettrolita con lo iodio, si è pensato di irraggiare le celle per 10 s dal lato dell'anodo.

I risultati seguenti si riferiscono a dispositivi con fotoanodo da 3  $\mu\text{m}$ :

Cella	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$
55	0.716	2.64	44.56	0.92
56	0.729	2.24	52.56	0.86

Tabella 6.4 Parametri di cella per le celle 55 e 56.

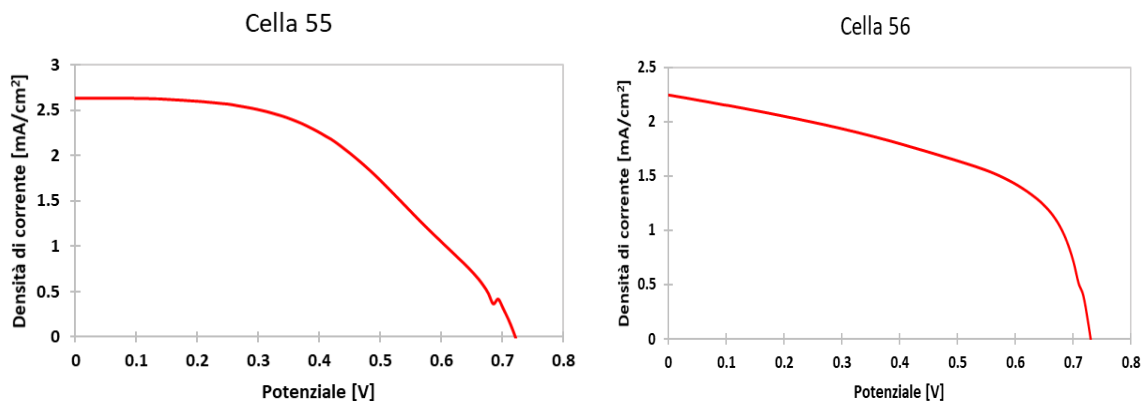


Figura 6.7 Curve J-V delle celle 55 e 56.

Mettendo a confronto i suddetti grafici con quelli relativi alle celle 33 e 40, si può notare come il comportamento delle celle appena analizzate si avvicini maggiormente al comportamento ideale, infatti è possibile distinguere facilmente il punto di massima potenza.

Per cercare di depositare più uniformemente la formulazione liquida, si è ricorso alla deposizione mediante *spin coater*. Si sceglie il numero di giri al secondo (in questo lavoro il numero di giri al secondo è pari a 20), e un tempo di circa 30 s per rendere omogenea la formulazione sull'anodo e eliminare quella in eccesso.

I risultati non hanno riscontrato un significativo aumento dei parametri di cella:

Cella	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η
55	0.716	2.64	44.56	0.92
56	0.729	2.24	52.56	0.86
59	0.747	2.77	48.10	0.98
60	0.614	2.19	30.71	0.41

Tabella 6.5 Parametri di cella per il confronto dell'uso dello *spin coater*.

#### 6.1.4. Verifica della linearità

Per verificare che la diffusione non sia il processo limitante dal punto di vista della cinetica sono state effettuate misure a intensità di luce variabile sulla cella 40, le cui caratteristiche sono state già descritte precedentemente. Variando la potenza incidente, la corrente di corto circuito dovrebbe – in teoria – variare linearmente; dalle misure effettuate si può osservare come questo comportamento venga rispettato:

PI [sun]	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
1	0.719	3.62	37.68	0.98
0.8	0.712	3.06	40.70	1.15
0.6	0.694	2.32	47.91	1.28
0.4	0.690	1.56	54.06	1.45
0.2	0.658	0.77	60.10	1.52

Tabella 6.6 Parametri di cella a intensità variante in sistema acquoso.

Si può notare come la corrente diminuisca al diminuire della potenza incidente, ma il fill factor e l'efficienza aumentino: questa è proprio una caratteristica delle DSSC, le cui prestazioni migliorano in condizioni di luce diffusa.

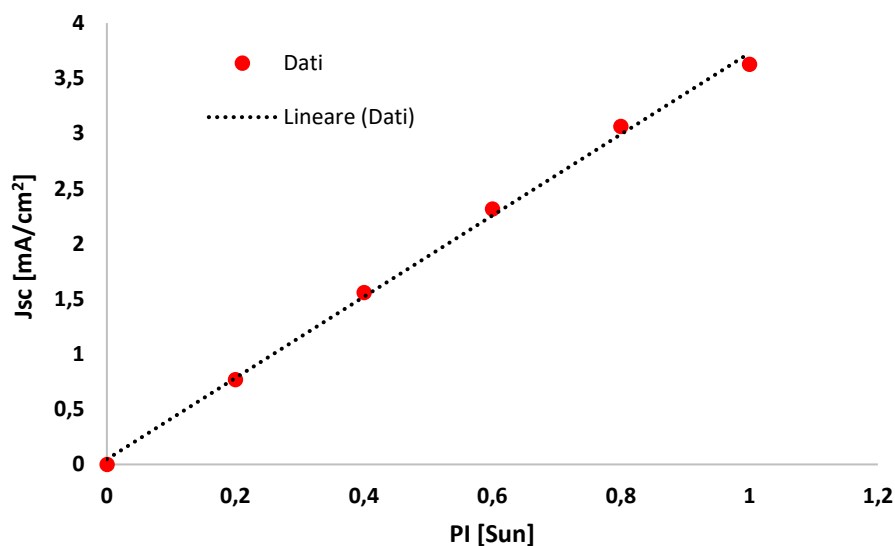


Figura 6.8 Densità di corrente di cortocircuito in funzione della potenza incidente.

La linearità è rispettata a tutte le potenze di irraggiamento esplorate; l'equazione della retta interpolante, ottenuta mediante il software matlab, è la seguente:  $y = 3.68x + 0.047$  (Eq. 6.1), con uno scarto quadratico medio molto vicino a 1,  $R^2 = 0.998$ .

Di seguito si riportano le curve corrente-potenziale alle varie potenze incidenti:

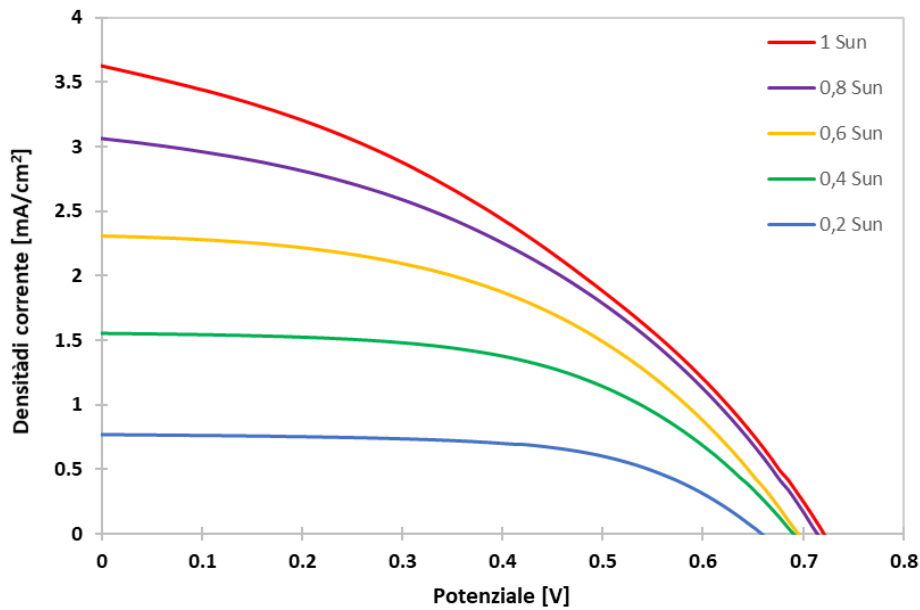


Figura 6.9 Curve J-V della cella 40 misurate a diverse potenze incidenti.

Non è possibile, invece, riscontrare lo stesso risultato quando ci si trova in presenza dell'elettrolita organico: quando la potenza incidente arriva a 1 Sun, la linearità non è più rispettata; questo significa che il trasporto delle cariche nell'elettrolita non riesce a far fronte al trasporto di elettroni che avviene al semiconduttore e nel circuito esterno della cella, portando a un abbassamento della densità di corrente.

PI [sun]	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]
1	0.577	4.65	69.99	1.88
0.8	0.553	4.30	64.44	1.91
0.6	0.536	3.23	66.15	1.91
0.4	0.516	2.13	67.67	1.86
0.2	0.486	1.05	68.36	1.75

Tabella 6.7 Parametri di cella a intensità variante in sistema organico.

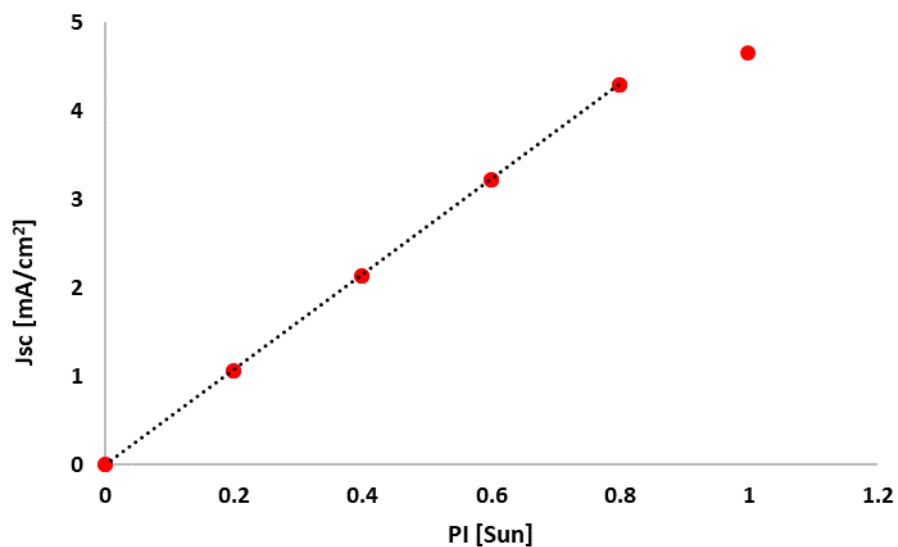


Figura 6.10 Densità di corrente di cortocircuito in funzione della potenza incidente.

Fino a P.I. = 0.8 Sun, i punti sperimentali seguono un andamento perfettamente lineare, infatti l'equazione della retta interpolante,  $y = 5.38x - 0.012$  (Eq. 6.2), presenta  $R^2 = 1$ , mentre l'ultimo valore si allontana dal trend generale. Una causa può essere appunto il processo di diffusione degli ioni, che non riesce a far fronte alla velocità di trasporto degli elettroni nel circuito.

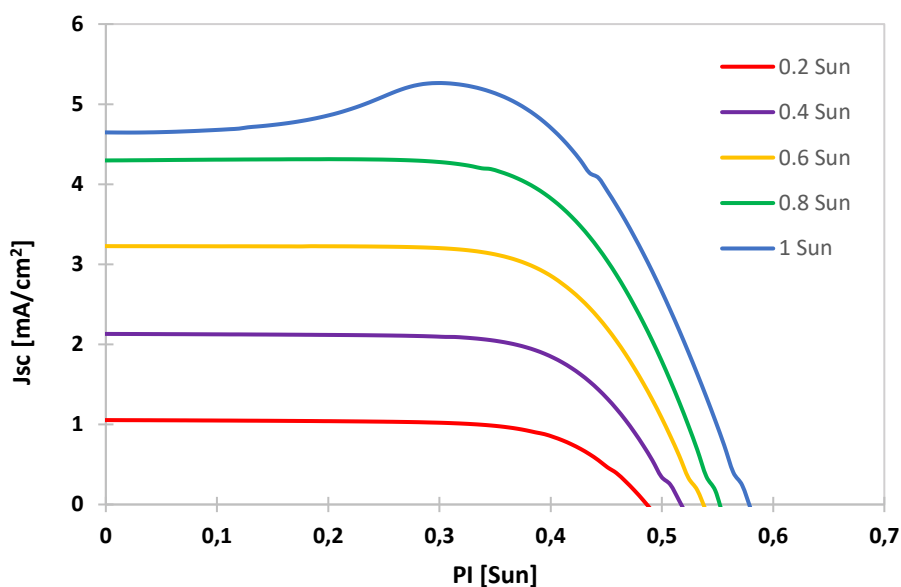


Figura 6.11 Curve J-V della cella 41 per ogni potenza incidente.

## 6.2 Fotoreticolazione *in situ*

Lo studio parallelo che è stato effettuato si è concentrato sulla fotopolimerizzazione in cella della formulazione 2 contenente anche acqua satura di CDCA e NaI 3 M in varie proporzioni. Lo iodio non viene inserito nella formulazione liquida perché ne impedisce la reticolazione; la formazione dello ione  $I_3^-$  è pertanto ipotizzata dopo il primo ciclo di rigenerazione del colorante da parte dello ione ioduro. Le prime formulazioni a essere state esaminate hanno le seguenti proporzioni tra miscela polimerica ed elettrolita acquoso: 2:1, 2:1.5, 1:1; l'irraggiamento UV è avvenuto per 1 min dal lato del catodo e come separatore è stato utilizzato un foglio di Parafilm. I dispositivi ottenuti però sotto illuminazione hanno presentato un'efficienza quasi nulla (tabella 6.1, celle 26 e 27).

È stata incrementata quindi la quantità di elettrolita fino a arrivare a un rapporto miscela polimerica:elettrolita pari a 1:2 ed è stato effettuato un confronto tra due dispositivi con Parafilm e altre due celle che come separatore hanno impiegato uno scotch spesso 55  $\mu\text{m}$  (Celle 45 e 46). Il fotoanodo utilizzato per questi dispositivi ha uno spessore di 6  $\mu\text{m}$ :

Cella	Separatore	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]
26	Parafilm	0.746	0.28	28.56	0.06
27	Parafilm	0.725	0.18	20.12	0.03
45	Scotch	0.746	0.20	21.46	0.03
46	Scotch	0.718	0.21	28.87	0.05

Tabella 6.8 Confronto del separatore in sistema acquoso.

Come si può notare, rispetto ai sistemi con elettrolita quasi solido le densità di correnti di cortocircuito e le efficienze di funzionamento sono molto basse. Si è pensato di utilizzare lo scotch per gli esperimenti successivi, con lo scopo di permettere una cinetica di rigenerazione migliore.

L'esperienza seguente ha quindi impiegato una formulazione con rapporto 1:2, sottoposta a irraggiamento sul lato del lato catodo, ma con un anodo di 3  $\mu\text{m}$ : si può osservare come l'efficienza di conversione aumenti rispetto ai dispositivi con anodo da 6  $\mu\text{m}$ . In particolare, dopo aver chiuso la cella si effettua immediatamente una misura dei parametri di cella, successivamente il dispositivo subisce irraggiamento per 10 s e si ripete la misura. Questo procedimento è avvenuto per 6 volte, con un tempo complessivo di irraggiamento di 1 min. Si riportano i risultati ottenuti per due repliche del sistema appena descritto (Celle 78 e 79).

Cella 78:

t [s]	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
0	0.795	0.60	30.31	0.15
10	0.791	0.61	39.74	0.19
20	0.791	0.65	40.17	0.22
30	0.798	0.67	45.3	0.24
40	0.799	0.68	46.45	0.25
50	0.798	0.72	50.08	0.29
60	0.808	0.75	47.34	0.29

Tabella 6.9 Parametri di cella nel tempo.

Cella 79:

t [s]	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
0	0.782	0.59	36.00	0.17
10	0.782	0.63	40.81	0.20
20	0.781	0.65	43.78	0.22
30	0.789	0.66	46.69	0.24
40	0.79	0.67	47.90	0.25
50	0.79	0.69	48.86	0.27
60	0.792	0.70	50.47	0.28

Tabella 6.10 Parametri di cella nel tempo.

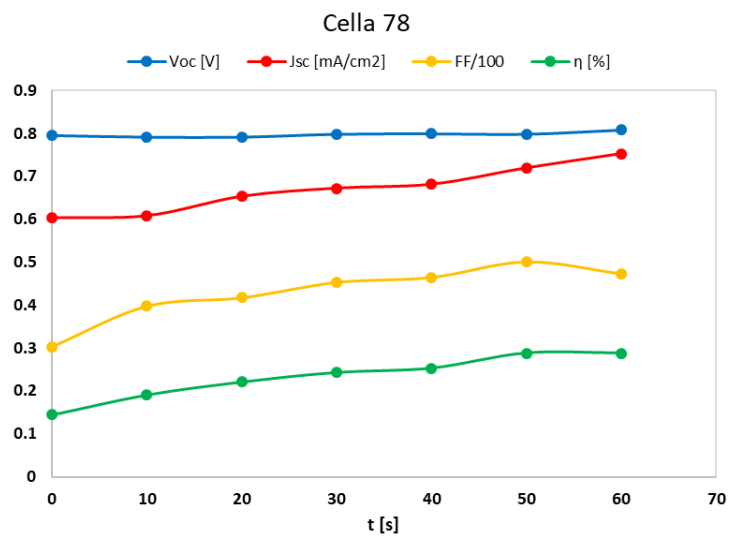


Figura 6.12 Andamento dei parametri della cella 78 nel tempo.



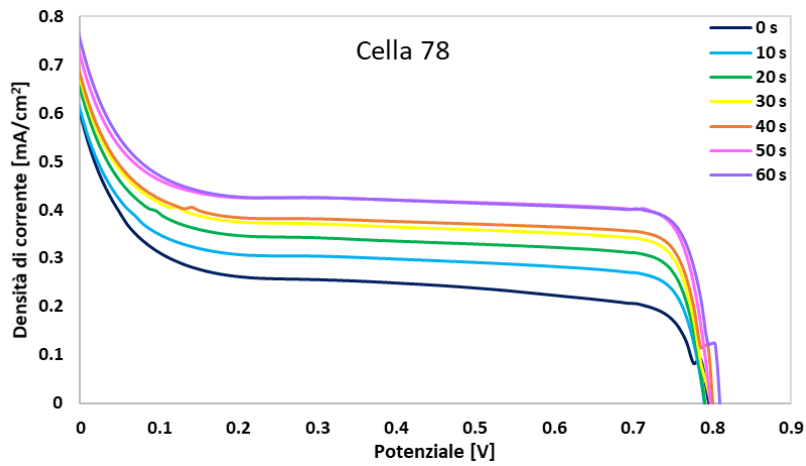


Figura 6.13 Curve J-V della cella 78 nel tempo.

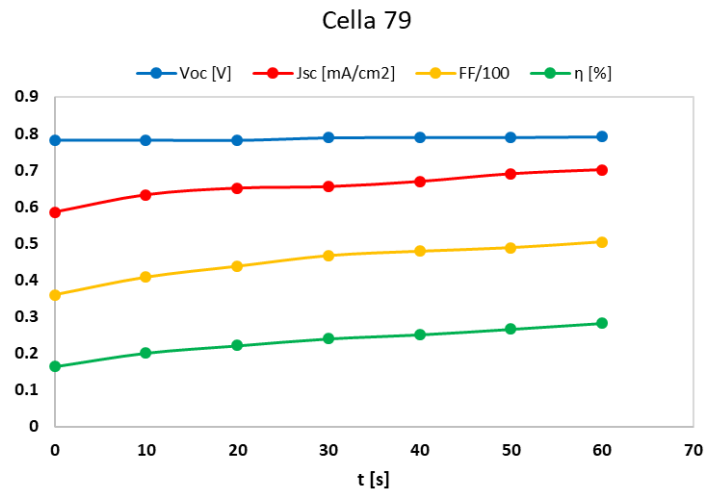


Figura 6.14 Andamento dei parametri della cella 79 nel tempo.

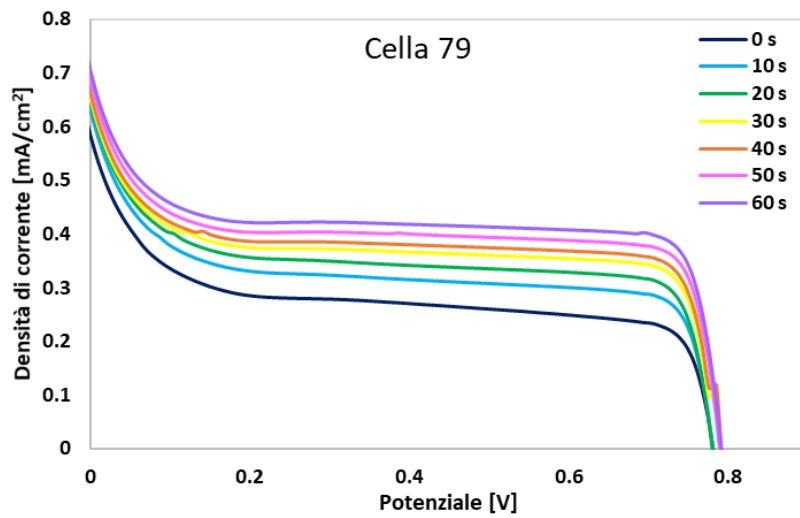


Figura 6.15 Curve J-V della cella 79 nel tempo.

Si può notare un aumento della densità di corrente all'aumentare del grado di polimerizzazione: questo può essere spiegato tenendo presente che, finché la membrana non è completamente polimerizzata, i monomeri che compongono la miscela polimerica sono liberi di muoversi nel reticolo e costituiscono una resistenza alla diffusione degli ioni. Le curve J-V hanno un andamento a S, solitamente dovuto alla formazione di vacanze e difetti a livello dell'interfaccia tra TiO<sub>2</sub> e elettrolita polimerico, che aumentano la ricombinazione degli elettroni.

Tenendo fissa la formulazione con rapporto 1:2, è stato effettuato il confronto con le celle 26 e 27 con un sistema che si differenzia per il tipo di irraggiamento: per le nuove celle, 72 e 73, la radiazione UV irraggia il dispositivo dalla parte dell'anodo per 10 s:

<b>Cella</b>	<b>Irraggiamento</b>	<b>V<sub>oc</sub> [V]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>FF [%]</b>	<b>η</b>
72	10 s - anodo	0.770	0.19	22.81	0.03
73	10 s - anodo	0.540	0.14	34.77	0.03
26	1 min - catodo	0.746	0.28	28.56	0.06
27	1 min - catodo	0.725	0.18	20.12	0.03

*Tabella 6.11 Confronto lato irradiato.*

Si ricorda che per queste celle il separatore tra gli elettrodi è uno strato di Parafilm: sono state confrontate le celle 72 e 73 con altri due dispositivi che ricorrono allo scotch.

<b>Cella</b>	<b>Separatore</b>	<b>V<sub>oc</sub> [V]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>FF [%]</b>	<b>η</b>
80	Scotch	0.798	0.61	30.48	0.15
81	Scotch	0.781	0.56	34.05	0.15
72	Parafilm	0.770	0.19	22.81	0.03
73	Parafilm	0.540	0.14	34.77	0.03

*Tabella 6.12 Confronto separatore.*

In questo caso si può apprezzare un aumento delle prestazioni quando si ricorre allo scotch come separatore tra gli elettrodi, sebbene i valori non siano comparabili con i sistemi quasi solidi.

Dai risultati precedentemente mostrati, è possibile notare come i sistemi che impiegano una membrana immersa in elettrolita liquido abbiano prestazioni migliori dei sistemi fotoreticolati in cella. In particolare, la cella 40 e le celle 55 e 56 hanno mostrato i migliori risultati in termini

di efficienza. Sono state effettuate ulteriori repliche per poter determinare quale fosse il sistema più stabile sul quale effettuare un disegno sperimentale.

Le repliche della cella 40 hanno riportato i seguenti risultati:

<b>Cella</b>	<b>V<sub>oc</sub> [V]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>FF [%]</b>	<b>η [%]</b>
40	0.719	3.62	37.68	0.98
88	0.786	1.95	57.97	0.89
89	0.773	3.89	46.79	1.40
90	0.670	3.27	41.70	0.91

*Tabella 6.13 Repliche cella 40.*

Mentre per la cella 55 i parametri delle repliche sono mostrati in tabella:

<b>Cella</b>	<b>V<sub>oc</sub> [V]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>FF [%]</b>	<b>η</b>
55	0.716	2.64	44.56	0.92
91	0.752	2.97	60.5	1.35
92	0.798	2.69	54.42	1.16

*Tabella 6.14 Repliche cella 55.*

Il sistema più riproducibile si è rivelato essere il secondo, quindi un dispositivo con fotoanodo di 3 μm di spessore, membrana immersa in elettrolita acquoso per 20 min e posta sull'anodo dopo aver depositato anche una goccia di formulazione 2. La polimerizzazione è avvenuta mediante fibra UV dal lato dell'anodo per 10 s. Su tale sistema è stato eseguito uno studio di disegno sperimentale al fine di comprendere l'influenza sulle prestazioni di variabili quali tempo di *swelling* e tempo di irraggiamento UV.

Per questo ultimo sistema si riporta infine il grafico relativo alla spettroscopia di impedenza:

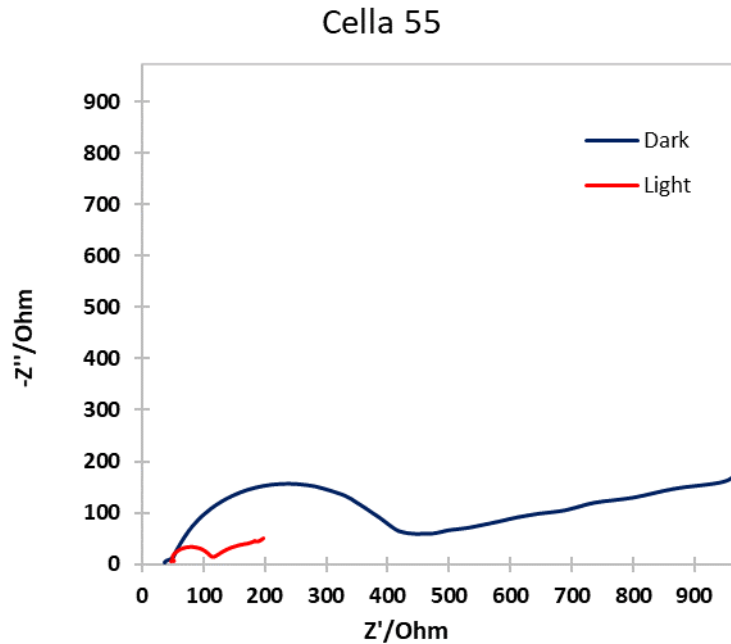


Figura 6.16 Misura di impedenza per la cella 55.

Si distinguono i primi due archi, ma si può osservare nuovamente un problema di resistenza a livello dell'elettrolita.

### 6.3 Disegno sperimentale

Quando si esegue un'indagine, si cambia tipicamente una variabile di processo alla volta per osservare gli effetti che questa ha sul sistema in esame (OVAT: *one variable at a time*). Il disegno sperimentale (o *design of experiments, DoE*) permette invece di pianificare diverse esperienze in modo tale che i dati ottenuti portino a conclusioni valide e oggettive. Un disegno sperimentale inizia definendo l'obiettivo dell'esperienza e le variabili di processo da tenere in considerazione. In questo modo si massimizzano le informazioni che si possono avere da un ben definito numero di esperimenti [46].

È necessario definire alcuni termini utilizzati:

- **Dominio sperimentale:** indica la variazione che devono subire le variabili indipendenti fra loro;
- **Fattori:** sono le variabili di processo che possono variare indipendentemente l'una dall'altra; la loro variazione può essere continua o discreta;
- **Risposte:** misura sperimentale del risultato delle esperienze;
- **Residui:** differenza tra valore calcolato con il modello e quello sperimentale.

Il disegno sperimentale permette quindi di organizzare a priori le esperienze che dovranno essere condotte e analizzate, invece di eseguirle sulla base di risultati già ottenuti. La procedura da adottare è la seguente:

1. Definizione del problema;
2. Identificazione dei fattori influenti;
3. Programmazione delle esperienze;
4. Realizzazione delle esperienze;
5. Analisi delle risposte.

La risposta del sistema può essere vista come una funzione basata sulle variabili sperimentali:  $y = f(x)$ . La funzione può essere approssimata con un polinomio di complessità differente a seconda della precisione con la quale si vuole creare il modello. Di seguito verranno descritti i principali modelli utilizzati con due variabili generiche  $x_1$  e  $x_2$  [46].

Il modello più semplice è quello lineare, contiene termini di primo grado ed esprime solamente le relazioni lineari tra le variabili:  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \text{residuo}$  (Eq. 6.4).

Se si vogliono descrivere anche le relazioni tra le due variabili è possibile ricorrere al modello del secondo ordine:  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + \text{residuo}$  (Eq. 6.5).

Per poter trovare un punto di ottimo nel sistema in esame è opportuno sviluppare un modello quadratico:  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + \text{residuo}$  (Eq. 6.6).

I coefficienti  $b_i$  sono parametri incogniti che vengono calcolati da diversi tipi di disegni sperimentali. I modelli di *screening* restituiscono solamente la relazione lineare fra le variabili, mentre modelli come il *full factorial* e il *fractional factorial* permettono di analizzare anche interazioni fra le variabili; infine, il disegno a facce centrate determina le relazioni quadratiche [46].

### 6.3.1 Disegno fattoriale

Nel disegno fattoriale viene analizzata l'influenza dei fattori sul sistema e le loro interazioni. Se si hanno  $k$  fattori analizzati su due livelli, definiti +1 e -1, gli esperimenti da effettuare saranno  $2^k$ . Per questo tipo di disegno, più aumenta il numero di fattori da considerare, maggiore sarà il numero di esperimenti da effettuare. Inoltre sono da aggiungere anche delle esperienze al punto al centro, e dalle sue repliche è possibile conoscere l'intervallo di confidenza. Se i fattori sono due, il sistema avrà la forma di un quadrato, se sono tre  $x_1, x_2, x_3$ , quella di un cubo [46].

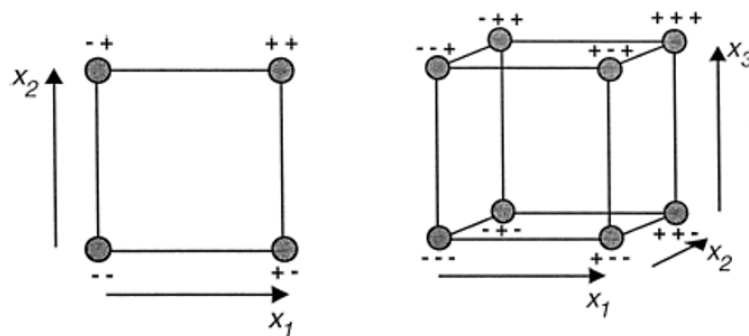


Figura 6.17 Disegno fattoriale a due e tre variabili. Immagine tratta da [47].

Il modello matematico per un sistema a tre fattori è il seguente (Eq. 6.7):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3.$$

E il disegno fattoriale è pari a  $2^3$ ; sono quindi necessari 8 esperimenti nei valori +1 e -1 dei fattori, aggiungendo poi le esperienze nel punto al centro.

### 6.3.2 Disegno a facce centrate

Il disegno a facce centrate, impiegato per questo studio, ha come punto di partenza il disegno fattoriale, ma per poter descrivere anche le interazioni di secondo ordine necessita di prove

aggiuntive: oltre ai  $2^k$  esperimenti, che solitamente sono agli estremi del *range* esplorato dai diversi fattori, ce ne sono ancora  $2k$  che si ottengono mantenendo tutti i fattori al livello +1 o -1, mentre solo una variabile è al centro [47].

I parametri da valutare sono i seguenti:

- $R^2$  è la percentuale della variazione della risposta calcolata dal modello; è una misura di quanto il modello si avvicina ai dati sperimentali.  $R^2$  è condizione necessaria per avere un buon modello, ma non sufficiente. Solitamente  $R^2$  è basso quando si ha bassa riproducibilità o il modello non è corretto.
- $Q^2$  indica la percentuale della variazione della risposta predetta dal modello ed esprime quanto bene il modello approssima i nuovi risultati sperimentali.  $Q^2$  è basso se la riproducibilità è scarsa o il modello non è corretto.
- La validità del modello dà una misura della sua correttezza. Quando il suo valore supera 0.25, l'errore del modello è dello stesso ordine di grandezza dell'errore puro. Un modello perfetto ha una validità pari a 1.
- La riproducibilità indica quanto varia la risposta a parità di condizioni in cui si trova il sistema (errore puro). Se inferiore a 0.5, significa che si ha uno scarso controllo del setup dell'esperienza e il rumore è elevato [48].

I fattori che sono stati presi in considerazione in questo lavoro di tesi sono il tempo di *swelling* e il tempo di esposizione ai raggi UV per la polimerizzazione.

Poiché è stato utilizzato un disegno composito a facce centrate (CCF), i due fattori variano su tre livelli, quello inferiore e superiore, e il valore al centro; è possibile disegnare un quadrato con i punti ai vertici, un punto al centro di ogni lato e un punto al centro della figura.

La tabella seguente riporta i valori attraverso i quali sono stati variati i fattori:

Variabile	-1	0	+1
t swelling [min]	5	20	35
t UV [s]	0	10	20

Tabella 6.18 Dominio sperimentale.

Attraverso il software MODDE 7 sono state definite le esperienze da eseguire, nelle quali sono stati analizzati potenziale di circuito aperto, densità di corrente di cortocircuito e resa di conversione.

Le risposte sono state definite sul *software* nel modo seguente:

	Name	Abbr.	Units	Transform	Type	Min	Target	Max
1	Jsc	Jsc	mA/cm2	None	Regular			
2	Voc	Voc	V	None	Regular			
3	PCE	PCE	%	None	Regular			
		<i>Double-click here</i>	<i>to add</i>	<i>a new response</i>				

Figura 6.19 Definizione delle risposte sul software MODDE.

Il numero minimo di esperienze da effettuare è pari a 9, ossia pari a tutti i punti che compaiono nel quadrato del CCF. Tuttavia, per garantire una migliore analisi della riproducibilità, per ogni esperimento è stata effettuata una replica, quindi in totale i punti del modello sono 18.

Il *worksheet* creato dal software MODDE per l'esecuzione degli esperimenti è riportato nella figura seguente.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	t(swell)	t(UV)	Jsc	Voc	PCE
1	1	N1	10	Incl	5	0	1,844	0,809	0,859
2	2	N2	16	Incl	35	0	2,225	0,769	0,82
3	3	N3	2	Incl	5	20	2,23	0,797	1,76
4	4	N4	8	Incl	35	20	1,96	0,753	0,865
5	5	N5	9	Incl	5	10	1,182	0,797	0,584
6	6	N6	4	Incl	35	10	2,756	0,762	1,144
7	7	N7	11	Incl	20	0	2,4	0,783	1,15
8	8	N8	14	Incl	20	20	2,43	0,744	0,842
9	9	N9	12	Incl	20	10	2,57	0,74	1
10	10	N10	15	Incl	5	0	1,361	0,825	0,785
11	11	N11	13	Incl	35	0	2,194	0,773	0,975
12	12	N12	5	Incl	5	20	2,419	0,801	1,622
13	13	N13	7	Incl	35	20	2,23	0,743	0,794
14	14	N14	18	Incl	5	10	1,254	0,819	0,586
15	15	N15	1	Incl	35	10	2,45	0,744	1,3
16	16	N16	17	Incl	20	0	2,2	0,726	1,15
17	17	N17	6	Incl	20	20	2,2	0,678	0,596
18	18	N18	3	Incl	20	10	2,24	0,72	1,2

Figura 6.20 Worksheet creato dal software MODDE.

Mediante il comando *fit model* è possibile trovare le interazioni tra le variabili e la loro influenza sulle risposte. Ogni risposta dipende dalle due variabili in gioco secondo un modello quadratico, ad esempio per la densità di corrente:  $J_{sc} = b_0 + b_1 t_{sw} + b_2 t_{UV} + b_{11} t_{sw}^2 + b_{22} t_{UV}^2 + b_{12} t_{sw} t_{UV}$  (Eq. 6.8).

I valori dei coefficienti sono espressi in figura: il segno indica se l'effetto sulle varie risposte ha un esito positivo o negativo.

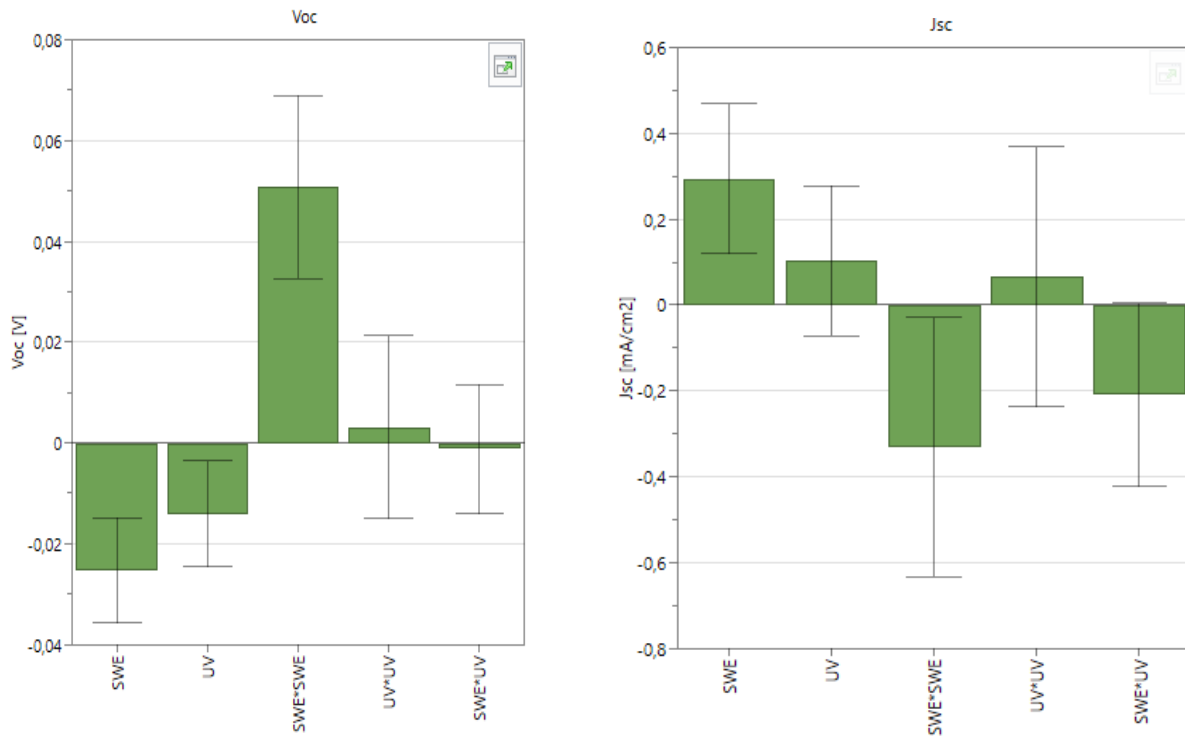


Figura 6.21 Grafico dei coefficienti per  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ .

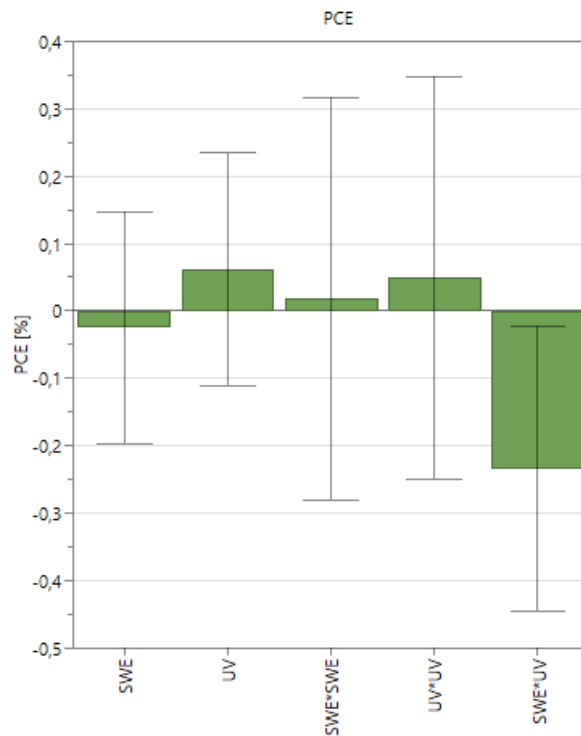


Figura 6.22 Grafico dei coefficienti per PCE.

Si può osservare che il tempo di *swelling* inizialmente agisce negativamente sul potenziale di cortocircuito, ma aumentandolo ulteriormente ha un effetto positivo. Il *trend* opposto si presenta invece per la densità di corrente, e poiché il loro prodotto dà come risultato la PCE, l'effetto su questa risposta del tempo di *swelling* viene bilanciato, infatti i coefficienti hanno valori prossimi allo zero. Il tempo di irraggiamento UV ha un effetto iniziale negativo su  $V_{oc}$ ,



che però si attenua se si considera la relazione quadratica. Per quanto riguarda la densità di corrente, il tempo di esposizione agli UV porta sempre a un innalzamento del suo valore. Se si considerano le interazioni tra i due fattori, si bilanciano se si osserva il potenziale, dando un effetto quasi nullo, mentre spostano  $J_{sc}$  a valori più bassi. Di conseguenza anche la PCE verrà spostata a valori minori.

<b>Coefficiente</b>	<b><math>J_{sc}</math></b>	<b><math>V_{oc}</math></b>	<b>PCE</b>
Constant	2.296	0.730	0.957
SWE	0.294	-0.025	-0.025
UV	0.104	-0.014	0.062
SWE*SWE	-0.331	0.051	0.018
UV*UV	0.066	0.003	0.049
SWE*UV	-0.209	-0.0013	-0.234

Tabella 6.16 Valori dei coefficienti per ogni risposta.

Successivamente è necessario valutare se il modello sia adeguato ai valori sperimentali. MODDE mette a disposizione un grafico che riporta  $R^2$ ,  $Q^2$ , la validità del modello e la sua riproducibilità:

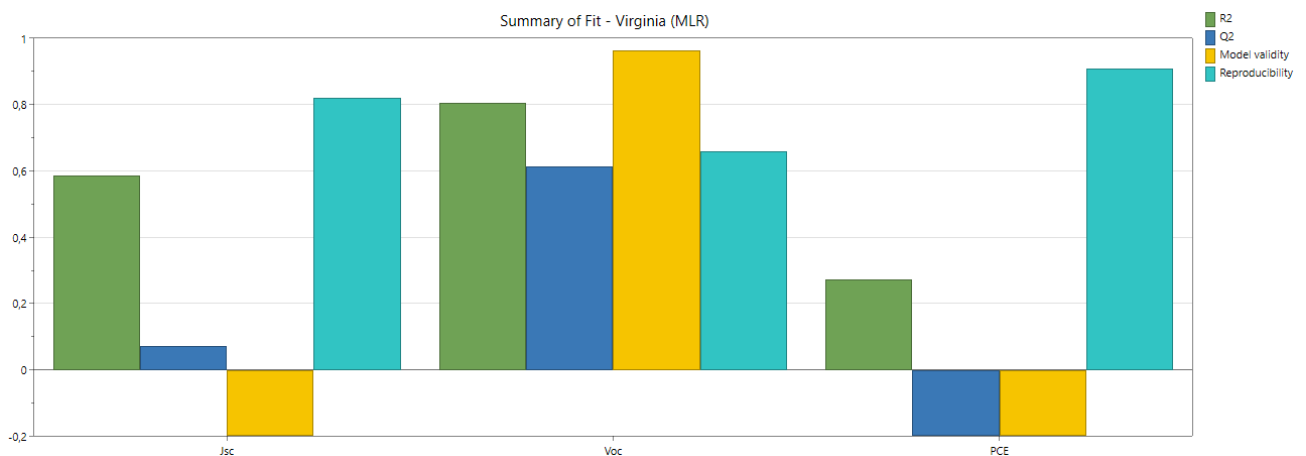


Figura 6.23 Summary of fit plot.

<b>Parametro</b>	<b><math>J_{sc}</math></b>	<b><math>V_{oc}</math></b>	<b>PCE</b>
$R^2$	0.587	0.804	0.272
$Q^2$	0.0731	0.613	-0.601
Validità del modello	-0.2	0.962	-0.2
Riproducibilità	0.819	0.659	0.909

Tabella 6.17 Valori dei parametri per la determinazione dell'adeguatezza del modello.

Si può vedere come, per  $V_{oc}$ ,  $R^2$  assume il valore più elevato, mentre la riproducibilità sia maggiore per  $J_{sc}$  e PCE. Per queste ultime però la validità del modello assume valori negativi, invece è piuttosto elevata per  $V_{oc}$ . Infatti, se si osservano i grafici seguenti si può notare come i valori di densità di corrente ed efficienza di conversione si discostino maggiormente dalla retta che rappresenta la predizione data dal modello.

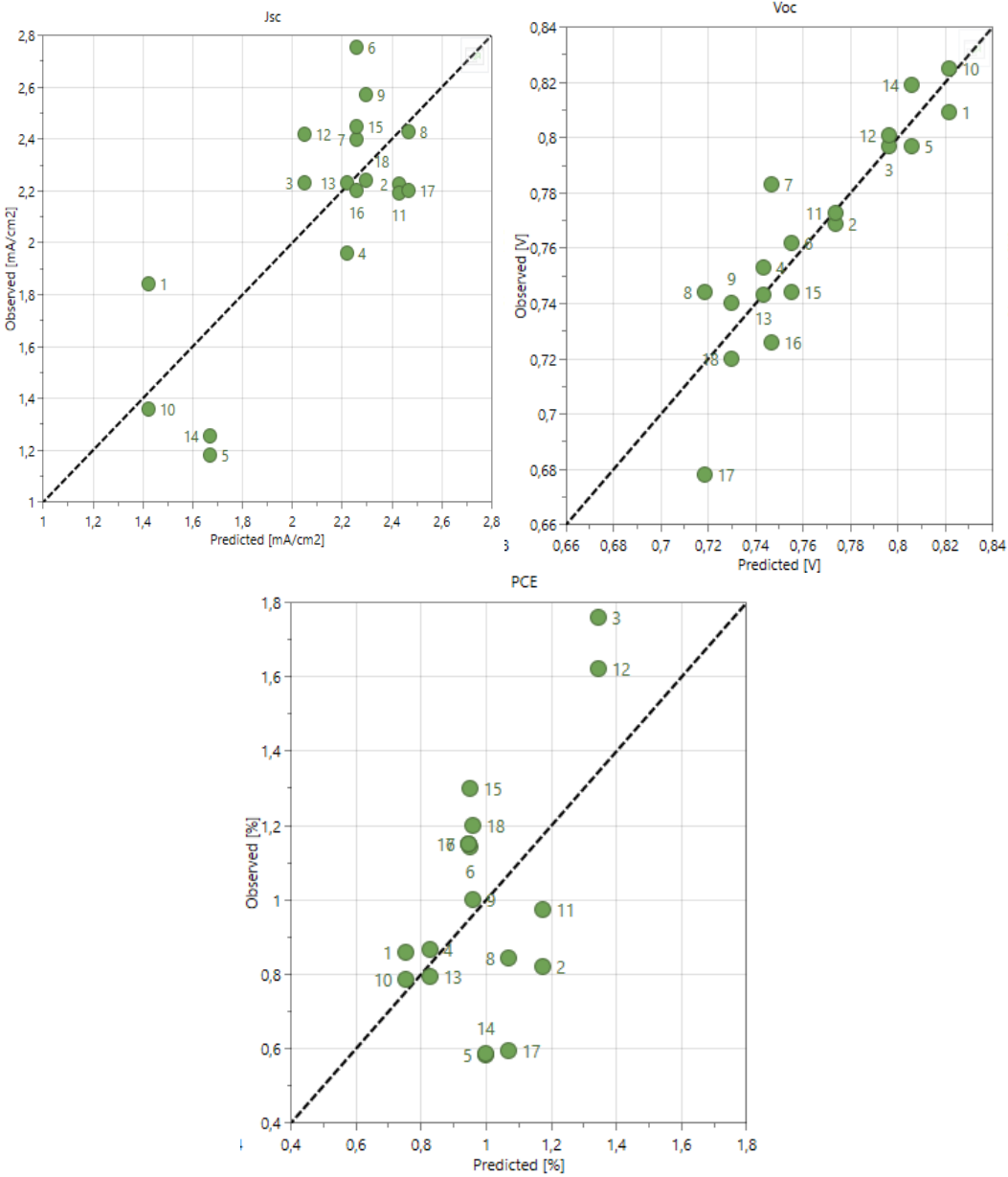


Figura 6.24 Valori sperimentali vs valori predetti dal modello.

Una volta analizzati questi risultati, è possibile ottenere delle superfici di isorisposta che riportano le condizioni di ottimo per densità di corrente, potenziale ed efficienza: si può notare nuovamente come per  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  i grafici abbiano un andamento opposto, e di conseguenza PCE si trovi in una situazione intermedia:

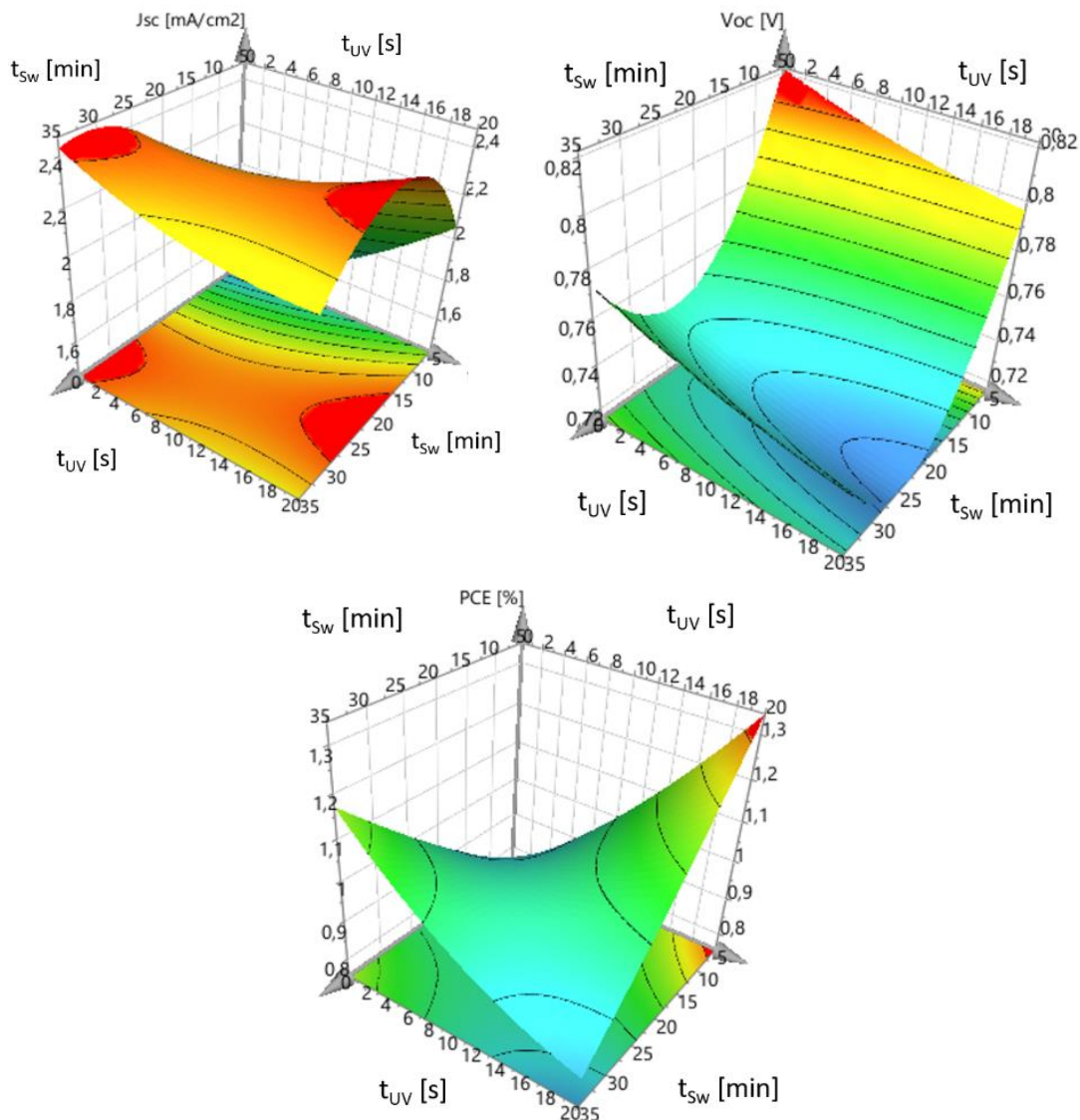


Figura 6.25 Curve di isorisposta per l'individuazione del punto di ottimo.

Passando dalle aree blu a quelle rosse si arriva a un valore sempre più alto per la risposta. La densità di corrente ha due condizioni per le quali raggiunge valori massimi, ossia quando il tempo di *swelling* è molto elevato e il tempo di irraggiamento tendente a zero, e a condizioni intermedie sia di  $t_{sw}$  sia di  $t_{UV}$ . Con il tempo di *swelling*, infatti, aumenta anche la quantità di ioni intrappolati nella rete polimerica e l'efficienza di rigenerazione. Il potenziale è massimo invece per valori molto bassi di entrambi i fattori, mentre il valore più alto di PCE si ha per tempi di *swelling* brevi, ma alti tempi di esposizione alle radiazioni ultraviolette. Probabilmente il potenziale è sfavorito da un aumento del tempo di irraggiamento perché questo potrebbe portare a un avvicinamento della banda di conduzione della titania al potenziale di riduzione della coppia redox.



Questo lavoro di tesi è incentrato sulla caratterizzazione di elettroliti polimerici acquosi per DSSC dal punto di vista della stabilità termica, della conducibilità chimica e delle prestazioni fotovoltaiche. Sono state studiate diverse formulazioni polimeriche al fine di ottenere quella più performante. Dopodiché lo studio ha proseguito con l'ottimizzazione delle membrane fotopolimerizzate, mostrando come uno spessore minore aumenti l'efficienza di conversione. È stata eseguita anche un'analisi sullo spessore dell'anodo di titania, che ha evidenziato la natura interfacciale delle interazioni tra anodo e elettrolita, che non penetra nel *bulk* della struttura porosa di TiO<sub>2</sub>. Inoltre il confronto delle prestazioni ha coinvolto fotopolimerizzazione *ex situ* e *in situ*. Sulla base dei risultati ottenuti, la prima tecnica si è rivelata più promettente e maggiormente riproducibile, in particolare per i sistemi in cui prima di depositare la membrana immersa in elettrolita, si deposita una goccia di formulazione liquida e si procede alla fotoreticolazione una volta chiuso il dispositivo.

Di seguito si riportano le condizioni del sistema più performante:

Formulazione polimerica	75 % PEGMA, 25% BEMA 3.5% del peso totale di fotoinziatore
Spessore membrana polimerizzata	134 μm
Spessore fotoanodo	3 μm
Elettrolita	H <sub>2</sub> O satura di CDCA, NaI 3 M, I <sub>2</sub> 20 mM

*Tabella 7.1 Tabella riassuntiva del sistema migliore*

Una volta definito il sistema migliore, su quest'ultimo è stato effettuato uno studio di disegno sperimentale per valutare come i parametri di cella variano a secondadi variabili quali tempo di *swelling* e tempo di irraggiamento UV.

Il dominio sperimentale è stato definito nel seguente modo, seguendo un disegno a facce centrate:

<b>Variabile</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
t swelling [min]	5	20	35
t UV [s]	0	10	20

*Tabella 7.2 Dominio sperimentale*

Sono stati quindi effettuati 18 esperienze che riportano come risposte del sistema la densità di corrente di cortocircuito, il potenziale a circuito aperto e l'efficienza di conversione.

I risultati hanno dimostrato che  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  hanno andamenti opposti, infatti i valori più alti di densità di corrente si hanno quando il tempo di *swelling* è molto elevato e il tempo di irraggiamento tendente a zero, e a condizioni intermedie sia di  $t_{sw}$  sia di  $t_{UV}$ , il potenziale invece è massimo invece per valori molto bassi di entrambi i fattori. PCE si trova invece in una situazione intermedia dato che si ottiene dal prodotto delle prime due risposte.

- 
- [1] Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G., 2015, Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, **115**, 2136-2173.
- [2] Smalley R.E., 2003, Abstracts of Papers, 226th ACS National Meeting, New York, NY; *Am. Chem. Soc.: Washington, DC*; U24.
- [3] Armaroli N., Balzani V., 2002, The future of energy supply: Challenges and opportunities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2-17.
- [4] Lewis N., Crabtree G., 2005, Basic research needs for solar energy utilization, Office of Science, U.S. Department of Energy.
- [5] BP Statistical review of world energy, 2018.
- [6] Spertino F., 2016, Handbook of photovoltaic power systems, Politecnico di Torino.
- [7] <http://www.alpstechnologyinc.com>, ultima consultazione Luglio 2019.
- [8] Placzek-Popko E., 2017, Top PV Market solar Cells 2016, *Opto-Electronics Review*, **25**, 55-64.
- [9] Coiante D., 2013, Fotovoltaico di prima generazione: il punto.
- [10] Coiante D., 2010, Fotovoltaico di seconda generazione, limiti e possibilità.
- [11] Green M. A., Hishikawa Y., Dunlop E. D., Levi D. H., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie A. W. Y., 2018, Solar cell efficiency tables (version 51), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **26**, 3-12.
- [12] Acevedo-Luna A., Bernal-Correa R., Montes-Monsalve J., Morales-Acevedo A., 2017, Design of thin film solar cells based on a unified simple analytical model, *J. Appl. Res. Technol.*, **15**, 599-608.
- [13] Kartopua G., Oklobiaa O., Turkyayb D., Diercksd D. R., Gormand B. P., Barrioze V., Campbelle S., Majorf J. D., Al Turkestanig M. K., Yercib S., Barnesi T. M., Beattie N. S., Zoppie G., Jones S., Irvine S. J. C., 2019, Study of thin film poly-crystalline CdTe solar cells presenting high acceptor concentrations achieved by in-situ arsenic doping, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **194**, 259-267.
- [14] Romeo N., Bosio A., Menossi D., Romeo A., Aramini M., 2014, Last Progress in CdTe/CdS Thin Film Solar Cell Fabrication Process, *Energy Procedia*, **57**, 65 - 72.
- [15] Govardhan Reddy K., Deepak T. G., Anjusree G. S., Thomas S., Vadukumpully S., Subramanian K. R. V., Nairb S. V., Nair A. S., 2014, On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology, *Phys. Chem.*, **16**, 6838-6858.
- [16] [www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de), ultima consultazione agosto 2019.
- [17] Freitag M., Boschloo G., 2017, The revival of dye-sensitized solar cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2**, 111-119.
- [18] Boschloo G., 2019, Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *Department of Chemistry-Ångström Laboratory*, Uppsala University, Uppsala, Sweden.

- [19] Ye M., Wen X., Wang M., Iocozza J., Zhang N., Lin C., Lin Z., 2015, Recent Advantages in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes, *Mater. Today*, **18**, 155-162.
- [20] Yu Z., Vlachopoulos N., Gorlov M., Kloo L., 2012, Liquid Electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalton Trans.*, **40**, 10289-10303.
- [21] Su'ait M.S., Rahman M.Y.A., Ahmad A., 2015, Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Sol. Energy*, **115**, 452-470
- [22] Wu J., Lan Z., Hao S., Li P., Lin J., Huang M., Fang L., Huang Y., 2008, Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 2241-2258.
- [23] Lee C., Chu T., Chang L., Lin J., Ho K., 2013, Solid-State Ionic Liquid based electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Ionic liquids- New Aspects for the Future*, **10**, 257-276.
- [24] Nazeeruddin K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Mueller E., Liska P., Vlachopoulos N., Gratzel M., 1993, Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382.
- [25] Huang S., Schlichthorl G., Nozik A., Gratzel M., Frank A. J., 1997, Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *Phys. Chem.*, **101**, 2576.
- [26] Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Hao S., Sato T., Yin S., 2007, A Novel Thermosetting Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.*, **19**, 4006.
- [27] Zhang L., Cole J. M., 2017, Dye aggregation in Dye-sensitized Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 19541-19559
- [28] Croce, F., Appetecchi, G., Persi, L., Scrosati B., 1998, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, **394**, 456.
- [29] Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y., 2006, Review of recent progress in solid-statedye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **90**, 549-573.
- [30] Tehfe M. A., Louradour F., Lalevée J., Fouassier J. P., 2013, Photopolymerization reactions: on the way to a green and sustainable chemistry, *Appl. Sci.*, **3**, 490-514.
- [31] Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J., 2003, Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities, *Int. J. Biol. Macromol.*, **43**, 6245-6260.
- [32] Yilmaz F., 2019, Kanari M., Lu D., Paint and Coating, Industry Intech Open.
- [33] Sacco A., 2017, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **79**, 814-829.
- [34] Macdonald R. J., 1992, Impedance Spectroscopy, *Ann. of Biomed. Eng.*, **20**, 289-305.
- [35] Orazem M. E., Tribollet B., Electrochemical Impedance Spectroscopy, Hoboken New Jersey, Wiley, 2017, 2° edizione.
- [36] Wang Q., Moser J. E., Grätzel M., 2005, Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 14945-14953.
- [37] Halme J., Vahermaa P., Miettunen K., Lund P., 2010, Device Physics of Dye Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **22**, 210-234.
- [38] Lindholm F. A., Fossum J. G., Burgess, E. L., 1979, Application of the superposition principle to solar-cell analysis, *IEEE Trans. Electron Devices*, **26**, 165-171.



- [39] Lee S., Ahn K., 2012, Effects of  $\text{TiCl}_4$  Treatment of Nanoporous  $\text{TiO}_2$  Films on Morphology, Light Harvesting, and Charge-Carrier Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem.*, **116**, 21285-21290.
- [40] Choi H., Nahm C., Kim J., Moon J., Nam S., Jung D., Park B., 2011, The effect of  $\text{TiCl}_4$ -treated  $\text{TiO}_2$  compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell, *Current Applied Physics*, **12**, 737-741.
- [41] Su'ait M. S., Rahman M. Y. A., Ahmad A., 2015, Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Solar Energy*, **115**, 452-470.
- [42] Ng H. M., Saidi M. N., Fatin O., Rameshkasi K., Subramaniam R. T., Shahid B., 2018, Thermogravimetric Analysis of Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-29.
- [43] Galliano S., Bella F., Gerbaldi C., Falco M., Viscardi G., Grätzel M. e Barolo C., 2017, Photoanode/electrolyte interface stability in aqueous dye-sensitized solar cells, *Energy Technol.*, **5**, 300-311.
- [44] Germer T. A., Zwinkel J. C., Tsai B. K., Experimental Methods in the Physical Sciences, 2014, I edizione, **46**, 2-533.
- [45] Evan L., Bühlmann A., Bühlmann P., 2016, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ion-Selective Membranes: Artifacts in Two-, Three-, and Four-Electrode Measurements, *Anal. Chem.*, **88**, 9738-9745.
- [46] Lundstedt T., Seifert E., Abramo L., Thelin B., Nystrom A., Pettersen J., Bergman R., 1998, Experimental design and optimization, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **42**, 3-40.
- [47] Leardi R., 2009, Experimental design in chemistry: A tutorial, *Anal. Chim. Acta*, **652**, 161-172.
- [48] MKS Umetrics, 2014, *User Guide to MODDE*, Malmo (Svezia): <https://umetrics.com>. Ultimo accesso: Settembre 2019.



## RINGRAZIAMENTI

*Questo lavoro di tesi rappresenta la conclusione di un percorso di studi, ma non solo, durato cinque anni, durante i quali ho avuto la possibilità di arricchirmi culturalmente e di fare nuove e fantastiche esperienze e amicizie.*

*Ringrazio il Professor Federico Bella per la sua pazienza e disponibilità nel seguirmi in questi mesi di lavoro. Ringrazio Lucia e Matteo che con la loro simpatia e gentilezza mi hanno aiutato nella pratica di laboratorio.*

*Un pensiero speciale va alla mia famiglia, mamma, papi, Chicco, Muffin e nonni, per il loro aiuto e sostegno in tutti i cinque anni qui a Torino.*

*Grazie ai miei splendidi cavalli, Bagheera e Pirite, per essere stati due fantastici anti-stress e per avermi seguito anche lontano da casa.*

*Voglio infine ringraziare i miei amici, Angi, Franci e Ross, gli amici del maneggio e il meraviglioso gruppo DME, che hanno allietato le mie giornate anche nei momenti in difficoltà.*

*Ultimo ma non per importanza ringrazio Alessio, perché mi è stato vicino e mi ha sempre sopportato e supportato a scegliere il meglio per me.*