

POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei
Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Indagine preliminare su strati
compatti di TiO_2 come blocking
layer in celle solari acquose



Relatore:
prof. Federico Bella
Correlatori:
dott.ssa Lucia Fagiolari
dott. Matteo Bonomo

Candidato:
Stefano Primo

Ottobre 2020

Sommario

La crisi energetica sarà uno dei maggiori problemi a cui l'umanità dovrà far fronte; l'incremento demografico, l'aumento dell'industrializzazione, i cambiamenti negli stili di vita delle persone e l'avvento della mobilità elettrica stanno richiedendo una sempre maggiore quantità di energia. La previsione indica che, senza alcun cambiamento nella politica dei consumi, la domanda di energia crescerà del 1.3% per anno fino al 2040 [1].

Oggi, la principale fonte energetica è rappresentata dai combustibili fossili (carbone, petrolio e gas); a questi è imputato il ruolo di essere la principale causa dell'inquinamento urbano, del riscaldamento globale e della fusione dei ghiacci polari. È evidente l'esigenza di un'importante transizione da queste fonti inquinanti verso energie *low carbon* (come il nucleare) o provenienti da fonti rinnovabili, come il solare, l'idroelettrico, il geotermico, l'eolico, le biomasse, i mari e gli oceani. Si definisce energia rinnovabile quella prodotta da fonti che si reintegrano naturalmente e nella pratica risultano inesauribili, l'utilizzo di alcune di esse è limitato nell'unità di tempo, mentre per altre, risulta totalmente illimitato [2].

La quota di energia elettrica prodotta a livello globale da fonti rinnovabili è meno del 30%; tra queste, l'idroelettrico rappresenta la quota maggiore pari al 16.2 %, seguono l'eolico con il 4.8 %, le biomasse con il 2.4 % e poi il solare con 2.1 %; ed infine, vi sono il geotermico ed il marino con meno del 0.6 %. Il nucleare rappresenta il 10% dell'energia elettrica prodotta, mentre la quota maggiore, più del 60%, deriva dai combustibili fossili, denotando ancora una forte dipendenza da questi ultimi. Sono anni che molti autorevoli scienziati chiedono una transizione energetica ed una riduzione delle emissioni inquinanti e climalteranti; ad essi, si sono uniti sempre più persone, attivisti e masse di ragazzi. Tuttavia, le azioni messe in atto dalle *governance* di diversi paesi appaiono ancora inadeguate per supportare una rapida transizione energetica.

Tra tutte le fonti d'energia rinnovabile, il solare rappresenta quella più promettente. Infatti, l'energia solare può essere sfruttata praticamente ovunque e risulta essere quindi una risorsa accessibile; le celle solari ripagano in poco tempo la quota di CO₂ impiegata per la loro produzione e si stanno sviluppando tecnologie sempre più ecosostenibili e meno onerose; infine, il processo di conversione fotovoltaica è sicuro, non produce alcun particolare inquinamento chimico, visivo o sonoro.

Nel *Capitolo 1* di questo lavoro di tesi sono esposte le principali tecnologie fotovoltaiche, con una particolare attenzione al funzionamento ed ai materiali impiegati. Le celle solari sono state classificate in tre differenti generazioni, mettendo in evidenza quelle più innovative, sui cui la comunità scientifica sta concentrando maggiormente la sua attenzione. Una di esse, su cui si concentra il lavoro di tesi, è rappresentata dalla DSSC, *dye-sensitized solar cell* o celle di Grätzel. Nel *Capitolo 2* è descritto attentamente il processo fotoelettrochimico ed il principio di funzionamento di una DSSC, l'architettura ed i materiali impiegati per la sua fabbricazione; infine, sono argomentati i principali metodi impiegati per incrementare l'efficienza di conversione della cella.

Nel *Capitolo 3* è affrontato il problema della presenza d'acqua all'interno delle DSSC a base di solvente organico. Sono quindi presentate le DSSC acquose, le loro peculiarità e le principali caratteristiche di questi dispositivi, che si distinguono da ogni altra tecnologia fotovoltaica per l'elevata ecosostenibilità, pur conservando una buona efficienza di conversione.

Il lavoro di tesi indaga gli effetti e le proprietà del *blocking layer* sulle DSSC acquose. Questo *layer* di materiale compatto di ossido semiconduttore ha lo scopo di ridurre la reazione di ricombinazione degli elettroni con l'accettore dell'elettrolita, che si svolge all'interfaccia tra l'ossido mesoporoso ed il vetro conduttivo.

Nel *Capitolo 4* sono trattate, dapprima, le principali reazioni di ricombinazione caratteristiche delle DSSC, indagando per quali condizioni di funzionamento diventino importanti e non trascurabili. È poi introdotto il *blocking layer*, sono esposte le proprietà ed i suoi effetti sull'elettrochimica del sistema; sono descritte le principali proprietà microstrutturali e le principali tecniche di deposizione impiegate per il suo sviluppo.

Nel *Capitolo 5* è presentato il lavoro sperimentale svolto presso il Gruppo di Elettrochimica del Politecnico di Torino e presso il Gruppo MOF (*Materiali organici funzionali*) dell'Università degli Studi di Torino. È descritto il processo di fabbricazione dei dispositivi e la deposizione del *blocking layer* tramite le tecniche di *spray pyrolysis*, *spin coating* e *doctor blade*. Sono poi raccolti i risultati del lavoro sperimentale: parametri fotovoltaici delle celle prodotte, caratterizzazioni spettroscopiche ad impedenza e test di invecchiamento.

Nel *Capitolo 6* è indicato come sarebbe proseguito il lavoro sperimentale di tesi se non fosse stato interrotto dall'epidemia di Covid-19.

Indice

CAPITOLO 1.....	7
TECNOLOGIE FOTOVOLTAICHE	7
1.1 Cella solare, struttura e funzionamento	8
1.2 Generazioni del fotovoltaico.....	13
1.3 Celle solari perovskite.....	23
1.4 Celle solari DSSC	24
CAPITOLO 2.....	25
DYE-SENSITIZED SOLAR CELL.....	25
2.1 Il processo fotoelettrochimico in una DSSC.....	26
2.2 Principio di funzionamento.....	29
2.3 Tensione e Corrente	34
2.4 Componenti della DSSC	36
2.4.4 Elettrolita	45
2.5 Trattamenti al fotoanodo per incrementare l'efficienza	53
2.6 Caratterizzazione di dispositivi DSSC	55
CAPITOLO 3.....	69
DSSC ACQUOSE	69
3.1 Effetti della contaminazione dell'acqua.....	71
3.2 Componenti per le DSSC acquose.....	79
3.3 Funzionalizzazione superficie del fotoanodo.....	89
3.4 Additivi.....	95
3.5 Surfattanti.....	98
CAPITOLO 4.....	101
BLOCKING LAYER.....	101
4.1 Le reazioni di ricombinazione	102
4.2 Proprietà del blocking layer	107
4.3 Produzione del blocking layer	136

4.4	Tecniche di deposizione di film sottili.....	138
CAPITOLO 5.....		152
LAVORO SPERIMENTALE		152
5.1	Fabbricazione cella	153
5.2	Sviluppo blocking layer	157
5.3	Caratterizzazione della DSSC	158
5.4	Analisi dei dati.....	160
CAPITOLO 6.....		183
COME SAREBBE PROSEGUITO IL LAVORO DI TESI		183
6.1	Ottimizzazione parametri di processo	184
6.2	Analisi XRD	191
6.3	Analisi FESEM.....	192
CONCLUSIONI		194
BIBLIOGRAFIA		198
RINGRAZIAMENTI		207

Capitolo 1

Tecnologie fotovoltaiche

L'energia solare deriva dalle reazioni di fusione nucleare nel nucleo della stella, durante le quali, ogni secondo, circa 6×10^{11} kg di idrogeno sono trasformati in elio, producendo un'energia di 10^{20} J, emessa principalmente come radiazione elettromagnetica. È possibile approssimare il Sole come un emettitore ideale di radiazione, ovvero un corpo nero, di temperatura ≈ 5800 K, con una distribuzione spettrale che va dall'ultravioletto 250 nm fino all'infrarosso 3000 nm e con un massimo di intensità nel campo visibile [3, 4]. In Figura 1.1 sono mostrate due curve relative alla densità spettrale di irraggiamento: quella superiore si riferisce all'irradianza all'esterno dell'atmosfera, mentre quella inferiore rappresenta l'irradianza al livello del mare. La differenza tra le due è causata dall'attenuazione atmosferica, a seguito dell'assorbimento di alcune particolari lunghezze d'onda dalle molecole H_2O , O_2 , N_2 , O_3 , CO_2 , e dello scattering prodotto dal pulviscolo [4].

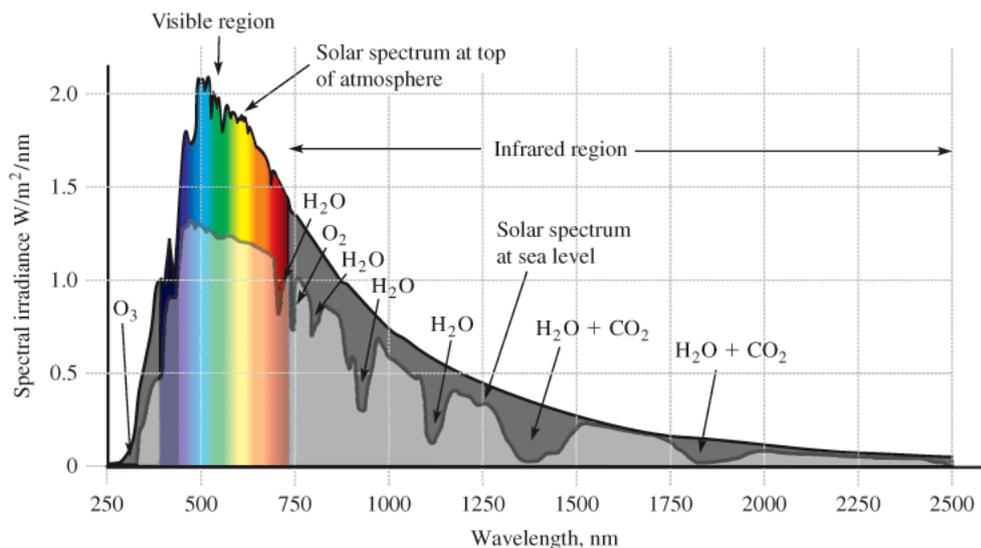


Figura 1.1: Spettro solare all'esterno dell'atmosfera (curva superiore) ed al livello del mare (curva inferiore). I picchi negativi di irradianza sono il risultato dell'assorbimento della radiazione delle molecole in atmosfera (denotate con delle frecce in prossimità di ogni picco negativo) [5].

1.1 Cella solare, struttura e funzionamento

Le celle solari sono dispositivi che convertono l'energia solare in elettricità tramite l'effetto fotovoltaico; si caratterizzano per il fatto di possedere un buon rendimento di conversione, di non impiegare parti meccaniche in movimento, di avere un basso costo di mantenimento e di non produrre alcun particolare inquinamento ambientale. La più importante peculiarità di questi dispositivi è quella di sfruttare una fonte d'energia inesauribile, accessibile a tutti ed equamente distribuita, il sole [4].

L'effetto fotovoltaico è stato osservato per la prima volta nel 1839 da Edmond Becquerel durante degli esperimenti con le celle elettrolitiche [6]: costui osservò delle fluttuazioni di potenziale quando la luce illuminava un foglio di platino rivestito di cloruro d'argento, immerso in una soluzione elettrolitica e collegato ad un controlettrodo [7]. Difatti, l'effetto fotovoltaico non è altro che la generazione di una differenza di potenziale in prossimità di una giunzione di due materiali, comunemente semiconduttori, o all'interfaccia tra un materiale ed una soluzione elettrolitica, sotto l'irradiazione luminosa. Il meccanismo di conversione della luce in elettricità prevede l'assorbimento dei fotoni da parte di un materiale fotoattivo e la generazione di coppie elettrone-lacune, la separazione di queste due cariche di diversa natura, ed infine, la loro raccolta ai due elettrodi [8].

Il processo di assorbimento di un fotone, nel caso specifico di un materiale semiconduttore, provoca la transizione elettronica tra bande di energia. L'elettrone può trovarsi energeticamente in due distinti stati: in banda di valenza quando è legato ad un atomo nel reticolo ed in banda di conduzione quando invece è libero, non vincolato ad alcun legame. La differenza energetica tra le bande è definita *energy gap* E_{gap} e dipende dalla natura del materiale e dalla temperatura; l'elettrone non può trovarsi in una zona energeticamente compresa tra le due bande. Ogni transizione elettronica, dalla banda di valenza a quella di conduzione, richiede l'assorbimento di energia [4].

Un fotone costituisce il quanto di energia della radiazione elettromagnetica, la sua energia è descritta dalla legge di Planck [4]:

$$\epsilon_{ph} = h\nu \quad (1.1)$$

dove ϵ_{ph} rappresenta l'energia del fotone, h la costante di *Planck* e ν è la frequenza della radiazione elettromagnetica. Un fotone di energia ϵ_{ph} può interagire con un atomo di un materiale semiconduttore, promuovendo un elettrone nella banda di conduzione e generando una lacuna, la carica positiva, in banda di valenza [4].

Queste due cariche di opposta natura costituiscono la caratteristica coppia che potrà contribuire alla generazione di energia elettrica.

Tuttavia, affinché sia possibile il processo di interazione tra l'elettrone ed il fotone è necessario che la seguente condizione sia rispettata [4]:

$$\epsilon_{ph} \geq E_{gap} \quad (1.2)$$

Infatti, il fotone deve fornire una quantità di energia sufficiente per promuovere la completa transizione elettronica, dalla banda di valenza fino a quella di conduzione, in quanto l'elettrone non può trovarsi nella zona proibita, tra le due bande.

In Figura 1.2 è rappresentato lo schema energetico caratteristico di un semiconduttore, il processo di assorbimento del fotone e la generazione della coppia elettrone-lacuna.

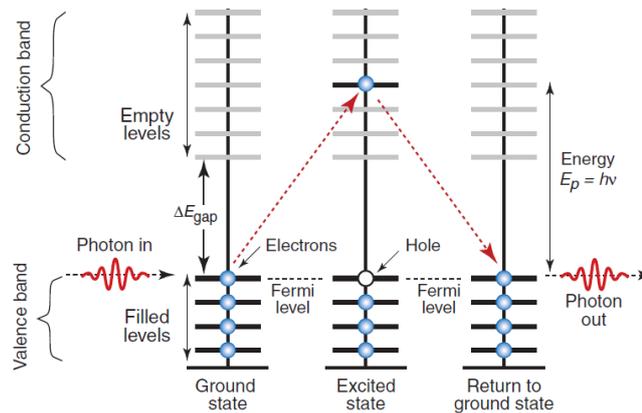


Figura 1.2: Rappresentazione delle bande di energia di un semiconduttore, separate dal gap ΔE_{gap} . A $T=0\text{ K}$ la banda di conduzione risulta vuota, mentre quella di valenza è piena. Un fotone con $\epsilon > \Delta E_{gap}$ promuove la transizione di banda e l'eccitazione dell'atomo, portando l'elettrone in banda di conduzione e generando una lacuna in banda di valenza. Infine, il processo opposto, con l'annichilimento della coppia elettrone-lacuna e l'emissione radiativa (ed eventualmente fononica) [9].

I semiconduttori a stretto *energy gap* potranno assorbire una porzione di spettro solare maggiore rispetto a quelli che possiedono un più ampio *energy gap*; infatti, quest'ultimi risulteranno trasparenti al fotone per una più ampia parte di spettro, ovvero ogni volta che la condizione riportata nell'equazione 1.2 non è rispettata: $\epsilon_{ph} \leq E_{gap}$ [4].

Per le applicazioni fotoniche è fondamentale valutare anche il tipo di *energy gap*, questo può essere diretto o indiretto, ed è legato al momento del reticolo cristallino associato all'elettrone e, analogamente, alla lacuna. L'*energy gap* è detto diretto

quando il minimo della banda di conduzione è allineato con il massimo della banda di valenza e possiedono quindi lo stesso momento cristallino. In questo caso, la transizione elettronica tra le bande per l'assorbimento del fotone avviene direttamente, senza modificare momento del reticolo. Invece, l'*energy gap* è definito indiretto quando il momento del reticolo cristallino tra la banda di valenza e quella di conduzione sono disallineati e, affinché sia possibile una transizione tra le due, l'elettrone deve modificare il suo momento associato [80]. In Figura 1.3 è rappresentata la struttura a bande del silicio, semiconduttore ad *energy gap* indiretto, e dell'arseniuro di gallio, semiconduttore ad *energy gap* indiretto.

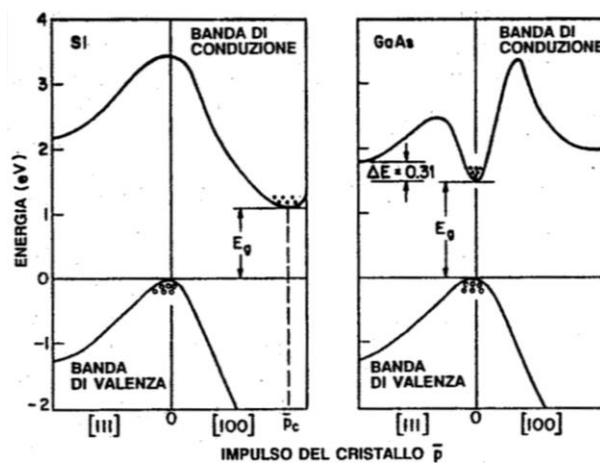


Figura 1.3: Struttura a bande del Si a sinistra e del GaAs a destra [4].

Durante il processo di interazione tra l'atomo del semiconduttore ed il fotone deve essere soddisfatta la conservazione della quantità di moto, intrinsecamente legata ai caratteristici momenti del reticolo cristallino. Quindi, i semiconduttori ad *energy gap* diretto sono più efficienti nell'assorbimento della luce rispetto a quelli con *energy gap* indiretto, poiché il processo di assorbimento è più probabile che si verifichi in un dato intervallo di tempo dato che non è richiesto il cambiamento del momento associato, con il simultaneo assorbimento o emissione di un fonone [4]. Queste differenze degli stati elettronici dei semiconduttori si ripercuotono sulle capacità di assorbimento della radiazione solare, quindi sulla quantità di coppie elettrone-lacuna generate, ed infine sulle proprietà ottiche del materiale. La capacità di assorbire i fotoni si può valutare in base al coefficiente di assorbimento ottico. Sia ϕ_0 il flusso di fotoni incidenti sulla superficie di un semiconduttore; mentre i fotoni attraversano il materiale una parte di questi è assorbita. Quindi, il

flusso dei fotoni decresce esponenzialmente, man mano che penetra lungo la profondità x del materiale [4]:

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha x} \quad 1.3$$

dove $\phi(x)$ è il flusso residuo ad una profondità x , ed α è il coefficiente di assorbimento ottico. Più elevato è il coefficiente di assorbimento più velocemente si esaurisce il flusso dei fotoni, quindi maggiori sono le capacità di assorbimento del materiale e, per estinguere l'intero flusso di fotoni, è richiesta una minore profondità penetrazione. Il coefficiente di assorbimento dipende dalla natura del semiconduttore e dalla frequenza della radiazione elettromagnetica [4]. In Figura 1.4 è riportato il coefficiente di assorbimento ottico per diversi semiconduttori.

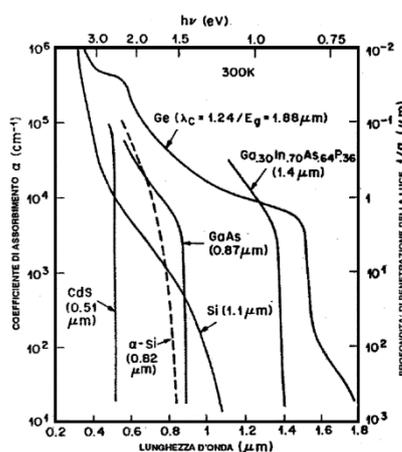


Figura 1.4: Coefficienti di assorbimento ottico per diversi semiconduttori in funzione della lunghezza d'onda. Il coefficiente va a zero più (semiconduttore a gap diretto) o meno (semiconduttore a gap diretto) rapidamente quando l'energia del fotone diventa inferiore all'energy gap del semiconduttore [4].

Nelle convenzionali celle solari la separazione delle cariche avviene grazie al campo elettrico interno generato dalla giunzione p-n; questa consiste nell'accoppiamento di due semiconduttori di differente drogaggio: il semiconduttore di tipo-p, con un'elevata concentrazione di lacune, e quello di tipo-n, con un'elevata concentrazione di elettroni. Un intimo contatto tra i due provoca la diffusione dei portatori di carica nei due differenti lati: questi si ricombinano tra loro, lasciando nel lato di tipo-p gli ioni caricati negativamente e nel lato di tipo-n gli ioni caricati positivamente. Quindi, all'interfaccia si crea una zona di carica spaziale (zona di svuotamento) che sviluppa un campo elettrico interno (a cui è associata la caratteristica tensione, definita di *build in*). La giunzione funziona come un diodo, consente alle cariche di fluire in una sola direzione [4]. In Figura 1.5 è mostrata la

rappresentazione delle bande d'energia della giunzione, con un'attenzione alla condizione di polarizzazione diretta, quella del normale funzionamento di una cella solare, ed alla condizione di polarizzazione inversa.

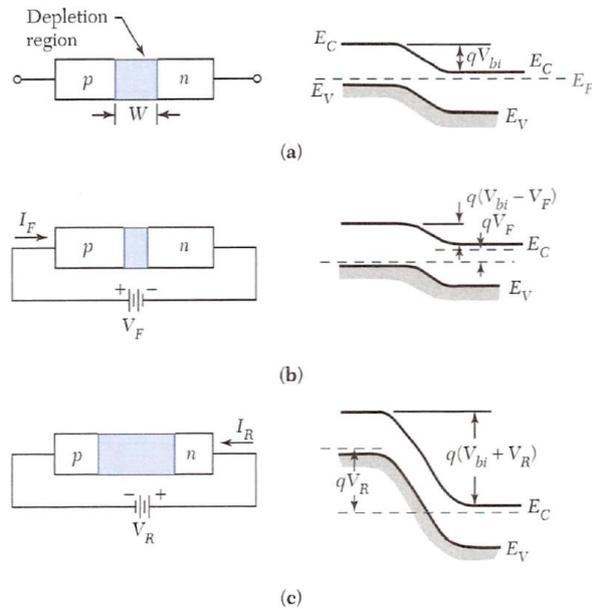


Figura 1.5: Rappresentazione delle bande di energia in prossimità di una giunzione p-n: a) Condizione di equilibrio termodinamico, il flusso netto di carica è nullo; b) Condizione di polarizzazione diretta; c) Condizione di polarizzazione inversa [10].

Solo le coppie elettrone-lacuna generate nella regione di svuotamento contribuiscono alla corrente fotogenerata dal dispositivo, mentre quelle generate nelle zone prive di campo elettrico interno si annichiliscono, ricombinandosi tra loro. In modo analogo, se il campo elettrico interno non fosse in grado di separare le coppie elettrone-lacuna in un tempo minore del tempo vita dell'eccitone, il dispositivo sarebbe affetto da importanti fenomeni ricombinativi [8].

Idealmente, la cella solare può essere descritta elettricamente come un generatore di corrente posto in parallelo ad un diodo p-n. La caratteristica corrente-tensione del dispositivo è descritta dalla seguente equazione [3]:

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (1.4)$$

dove, I è la corrente in uscita ai morsetti del dispositivo e V è la tensione tra i due, I_{ph} è la corrente in uscita dal generatore di corrente; gli altri termini derivano dal diodo p-n, I_s è la corrente di saturazione inversa (fortemente dipendete dalla

temperatura assoluta T), q è la carica dell'elettrone, m è il fattore di qualità della giunzione, k è la costante di Boltzmann [3].

La massima tensione teorica che la cella è in grado di raggiungere è pari all'*energy gap* del semiconduttore, tuttavia, risulta sempre minore poiché all'interno del dispositivo si sviluppano dei fenomeni di perdita di potenza che riducono il potenziale generabile. L'impiego di semiconduttori con elevati *energy gap* permette di raggiungere maggiori tensioni ma a scapito di una ridotta risposta spettrale del materiale e di una minore corrente fotogenerata. Dunque, per raggiungere la massima potenza di conversione, è necessario individuare un compromesso tra la tensione e la fotocorrente [3].

Il semiconduttore risulta essenziale per il funzionamento dei dispositivi fotovoltaici: questo è incaricato all'assorbimento dei fotoni e per la generazione delle coppie elettrone-lacuna, permette la separazione delle cariche mediante il campo elettrico sviluppato dall'accoppiamento con altri semiconduttori e gli si è affidato il compito di condurre le cariche fino agli elettrodi. Come si vedrà nel prossimo paragrafo, esistono differenti configurazioni di celle solari e che si caratterizzano, inoltre, per possedere meccanismi di funzionamento diversi con quanto appena descritto.

1.2 Generazioni del fotovoltaico

Le celle solari si differenziano a seconda dei materiali fotovoltaici impiegati ed in base al loro principio di funzionamento. Si suddividono in tre grosse categorie, definite generazioni [11]:

- Le celle solari di prima generazione sono quelle basate sul silicio, monocristallino, policristallino ed amorfo;
- Le celle solari di seconda generazione impiegano altri materiali semiconduttori inorganici, GaAs, CdTe, CdS, CIGS, CIS;
- Le celle solari di terza generazione impiegano materiali semiconduttori organici, DSSC e celle solari organiche;

A parte, si individua anche una nuova tipologia emergente di celle solari che sono quelle che impiegano come materiale fotoattivo le *perovskiti* [11].

1.2.1 Celle solari di prima generazione

Le celle solari di prima generazione sono quelle basate sul silicio con una microstruttura monocristallina, policristallina ed amorfa. Le prime due tecnologie

si presentano sottoforma di wafer, possiedono le più elevate efficienze di conversione, godono di migliori stabilità nel tempo ed hanno conquistato la più ampia fetta del mercato fotovoltaico. La cella solare in silicio amorfo è impiegata come film sottile, è una tecnologia differente dalle altre due e quindi spesso è inserita nella seconda generazione di celle solari [8, 11].

Il silicio è il secondo materiale più abbondante sulla crosta terrestre, ha un'elevata stabilità chimica e fisica, non è tossico, ha delle buone proprietà elettriche e si classifica come un materiale semiconduttore ad *energy gap* indiretto pari a 1.1 eV [8].

Le celle solari in silicio monocristallino sono le più vecchie e coprono più dell'85% dell'intero mercato fotovoltaico; hanno migliori *performance* fotovoltaiche rispetto a quelle in silicio policristallino, ed un tempo vita superiore ai 25 anni. La più alta efficienza di conversione raggiunta per la cella di silicio monocristallino è del 25.6% [8, 11]. Questa tecnologia fotovoltaica si basa sul concetto di giunzione p-n descritto precedentemente, quindi una faccia del wafer di silicio monocristallino subisce un trattamento di drogaggio tramite diffusione gassosa di un composto tipo-p (comunemente, drogato con boro), ed analogamente sull'altra faccia con uno di tipo-n (comunemente, drogato con fosforo); quindi, il wafer, di spessore di 250-350 μm , è racchiuso tra i due elettrodi per la raccolta delle cariche [3].

Il principale processo produttivo per sviluppare il silicio monocristallino per le celle solari ed altri dispositivi elettronici è quello di Czochralski [11]. La materia prima è silicio policristallino di grado solare, ovvero un materiale già di elevata purezza e caratterizzato quindi da una concentrazione di impurità di 10^{-6} - 10^{-8} . Questo è ottenuto dal silicio metallurgico attraverso differenti step che coinvolgono delle reazioni chimiche in reattore a letto fluido, delle distillazioni frazionarie per purificare la miscela di gas, ed infine una *CVD (Chemical vapor deposition)* nel reattore *Siemens* per ottenere il prodotto [3]. Nel processo Czochralski, si porta a fusione il silicio di grado solare all'interno di un crogiolo tramite delle resistenze in grafite o impiegando dei riscaldatori a radio frequenza. Un germe di cristallizzazione è immerso poco sotto la superficie del bagno fuso e posto in rotazione su sé stesso. Su questo substrato ha inizio il processo di cristallizzazione del monocristallo; molto lentamente, il germe è tirato verso l'alto per dar modo al materiale fuso di solidificarsi continuamente sotto di esso al fine di creare un unico cilindro di silicio monocristallino (diametro di 100-300 mm con massa superiore a 300 kg), privo di difetti dislocativi. Le temperature di processo sono attentamente controllate (superiori a 1414°C) e l'atmosfera è inerte per evitare le contaminazioni [12]. L'impiego di materiali di elevata purezza e l'utilizzo di processi produttivi complessi

ed onerosi rendono la cella solare in silicio monocristallino molto costosa, superiore agli altri dispositivi fotovoltaici [8].

Il silicio policristallino ha una microstruttura caratterizzata da grossi grani colonnari. Questa tecnologia solare è nata come alternativa più economica al silicio monocristallino, poiché il processo produttivo è meno oneroso [11]. La produzione del lingotto, da cui si ottiene il wafer silicio, impiega il processo del *block casting*: il silicio di grado solare fuso e versato in un crogiolo di grafite dove subisce una solidificazione direzionale per ottenere i grani allineati verticalmente [3]. Nella microstruttura sono presenti bordi di grano ed una più alta densità di dislocazioni rispetto al silicio monocristallino; questi difetti ostruiscono il flusso degli elettroni e riducono quindi la potenza fotogenerata dal dispositivo. Le efficienze di conversione delle celle solari commerciali di silicio policristallino sono normalmente inferiori, il massimo di efficienza registrato è 21% [8].

Un problema che interessa le celle solari in silicio cristallino è l'alta sensibilità del materiale alla temperatura: quando il dispositivo si trova a temperature più alte si assiste ad una riduzione di efficienza di conversione [8].

Il silicio amorfo non possiede una struttura ordinata di atomi, ha un *energy gap* diretto di 1.75 eV e possiede un elevato coefficiente di assorbimento, 40 volte superiore rispetto al silicio cristallino [8,11]. Le celle solari in silicio amorfo sono quindi prodotte in film sottili su substrati flessibili e plastici, lo spessore di 1 μm è sufficiente per assorbire l'80% dello spettro solare. Il processo produttivo, che prevede la deposizione chimica del silicio amorfo dal gas silano SiH_4 , risulta semplice e meno oneroso economicamente ed adattabile su larga scala [8]. I fenomeni ricombinativi del silicio amorfo drogato sono importanti e per ridurre le perdite di potenza si equipaggia la cella con una giunzione P-I-N. Quindi, nella grande regione di silicio intrinseco si ha la generazione di coppie elettrone-lacuna, mentre, i due *layer* di silicio drogato di tipo-p e di tipo-n sono impiegati per instaurare il campo elettrico interno. L'efficienza di conversione risulta limitata e nel caso di una cella commerciale è del 10% e risente di un forte calo nel tempo [8, 11].

In Figura 1.6 sono mostrate le tre celle caratteristiche in silicio.

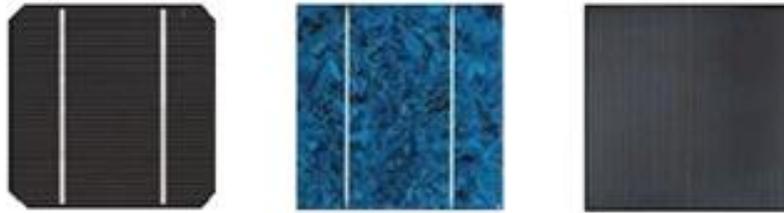


Figura 1.6: Celle solari in silicio. Da sinistra a destra, silicio monocristallino, policristallino e amorfo.

1.2.2 Celle solari di seconda generazione

Le celle solari di prima generazione hanno delle eccellenti efficienze di conversione, tuttavia risultano costose e richiedono materiali di elevata purezza. Le celle solari di seconda generazione superano questi problemi, sono maggiormente adattabili all'integrazione architettonica e risultano compatibili con i substrati flessibili. Però hanno minori efficienze di conversione [8].

Il GaAs è un semiconduttore ad *energy gap* diretto di 1.43 eV, possiede una struttura cristallina tetraedrica, simile al silicio. Questo materiale si adatta per lo sviluppo di celle a film sottile in virtù dell'elevato coefficiente di assorbimento: spessori di pochi micrometri permettono l'assorbimento di un'ampia porzione di spettro solare. Le celle solari in GaAs si distinguono per possedere delle elevate efficienze di conversione di 25-30%, tuttavia hanno anche un elevato costo di produzione per sviluppare il materiale con una struttura monocristallina [11]

Il CdTe è un materiale semiconduttore con un gap diretto di 1.45 eV e possiede un eccellente coefficiente di assorbimento, migliore del silicio. Ha un basso costo ed un'elevata stabilità chimica [8]. Tuttavia, le celle al CdTe non godono di elevate efficienze di conversione, a causa degli importanti fenomeni ricombinativi all'interfaccia della giunzione (in questa regione si localizzano i difetti) e dell'alta resistenza di contatto nel *layer* di tipo-p; le efficienze si aggirano a valori prossimi del 10% e la cella risulta essere instabile nel tempo. Inoltre, un grosso svantaggio di questo materiale è l'intrinseca tossicità del cadmio e dei problemi ambientali legati all'impiego del tellurio [8, 11]. Si sono sviluppate celle solari tandem CdS/CdTe, il primo materiale drogato di tipo-p ed il secondo di tipo-n; queste hanno una più elevata efficienza di conversione, registrando un 16%, [8] e godono di una migliore stabilità [11].

CIGS è un composto semiconduttore a base di rame, indio, gallio e selenio, con struttura chimica $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$, dove x varia da 1 a 0 (per $x = 0$ si parla di CIS, un altro composto con cui si sono fabbricate delle celle solari). L'*energy gap* del CuInSe_2 è pari a 1.0 eV, con l'aggiunta di Ga o S ed a seconda della composizione, il

valore arriva ad essere superiore a 1.68 eV [8, 11]. La struttura cristallina è quella della calcopirite, rappresentata in Figura 1.7.

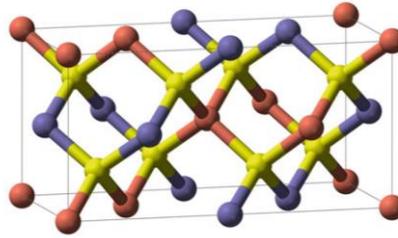


Figura 1.7: Struttura cristallina della calcopirite [11].

Le celle CIGS sono anch'esse a film sottile, si caratterizzano per avere efficienze di conversione superiori al 20%, godono di elevata stabilità e risultano essere poco costose [8, 11]. La struttura di una cella CIGS è riportata in Figura 1.8.

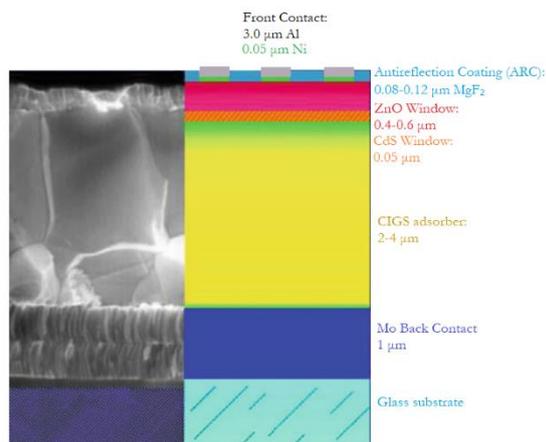


Figura 1.8: Struttura di una cella solare CIGS. Il principale materiale assorbitore è il CIGS, mentre la finestra di CdS (energy gap di 2.42 eV) è impiegata per assorbire la regione di spettro a lunghezze d'onda minori. Il campo elettrico interno è generato dall'eterogiunzione con il ZnO [11].

1.2.3 Celle solari di terza generazione

La terza generazione di celle solari comprende le celle organiche, le celle ibride organiche/inorganiche e le DSSC. Queste tecnologie fotovoltaiche si distinguono per l'impiego di semiconduttori organici per l'assorbimento della luce ed il trasporto di carica, ovvero solidi polimerici o molecole organiche caratterizzate dalla presenza di legami coniugati π [13].

Gli stati energetici caratteristici dei semiconduttori organici sono rappresentati dagli stati elettronici degli orbitali molecolari: *HOMO* (*Highest Occupied Molecular*

Orbitals), l'ultimo livello energetico occupato dagli elettroni descrive lo stato di valenza, *LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)*, il primo livello energetico non occupato dagli elettroni che descrive lo stato di conduzione [14].

I principali vantaggi dei semiconduttori organici sono il basso costo, il ridotto peso, la compatibilità con substrati flessibili, la possibilità di regolare facilmente le caratteristiche chimico-fisiche durante la loro sintesi e l'elevata mobilità dei portatori di carica. Inoltre, questi materiali possiedono elevati coefficienti di assorbimento della luce solare ed un *energy gap* che può essere opportunamente tarato per lo specifico sistema [8].

Le celle solari organiche hanno una struttura a sandwich, il semiconduttore organico agisce da materiale fotoattivo ed è racchiuso tra i due *layer* di materiale conduttivo che fungono da elettrodi (materiali metallici, ossidi conduttivi trasparenti o polimeri conduttivi). Il principio di funzionamento di una cella solare organica segue un processo a step, di cui il primo è l'assorbimento del fotone con la generazione della coppia elettrone-lacuna, segue la dissociazione della coppia e la separazione delle cariche, termina con il trasporto delle due cariche fino ai due elettrodi [8].

Il campo elettrico incaricato alla separazione dei portati di carica è generato dalle eterogiunzioni all'interno della struttura, formate dall'accoppiamento tra i semiconduttori di tipo-p (elettron-donatori) e di tipo-n (elettron-accettori). Si individuano due differenti tipologie di configurazioni: eterogiunzione *bilayer* ed eterogiunzione di *bulk*. La prima è realizzata dal classico accoppiamento delle facce dei due *layer* di semiconduttore organico di tipo-p e di tipo-n; le seconde, possiedono come *layer* fotoattivo un'intima miscela di materiali semiconduttori organici elettrone-accettori ed elettrone-donatori, formando un network continuo e caratterizzato da un'elevata superficie di interfaccia dove si svolgono le reazioni di separazione di carica [8, 11]. In Figura 1.9 sono rappresentate le due differenti configurazioni ad eterogiunzione; in essa è mostrato anche il *layer* in PEDOT:PSS (poli-3,4-etilendioossitiofene:polistirene sulfonato) impiegato per la raccolta delle lacune, ed il catodo metallico in Au per la raccolta degli elettroni [8].

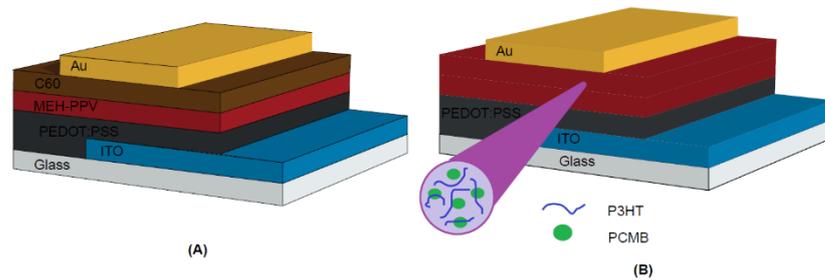


Figura 1.9: Nella Figura (A) è rappresentata una configurazione ad eterogiunzione bilayer, in Figura (B) invece una configurazione ad eterogiunzione bulk. Gli elettrodi sono in Au ed in ITO (ossido di stagno dopato con indio), PEDOT:PSS, MEH-PPV (poli-2metossi-5-(2'-etilenesiossi)-p-fenilvinile), P3HT (poli-3-esiltiofene), PCMB (6,6-fenil-C61-acido butirricometilestere) [8].

In Figura 1.10 è rappresentato il diagramma energetico di una cella solare organica.

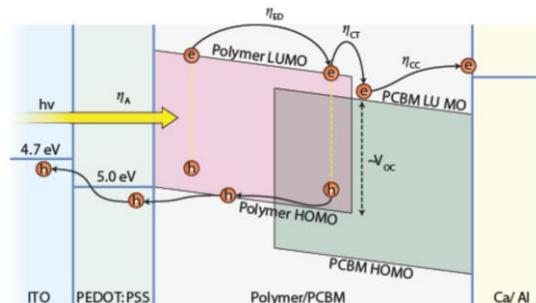


Figura 1.10: La parte fotoattiva della cella è quella denotata con Polymer/PCBM. L'assorbimento del fotone di energia $\epsilon=h\nu$ è pari alla differenza tra il livello HOMO del polimero elettron-donatore con il LUMO del PCBM elettron-accettore. Il PCBM trasporta gli elettroni fino all'elettrodo, invece, il polimero trasporta le lacune fino al PEDT:PSS (materiale con proprietà catalitiche per incrementare l'efficienza di estrazione delle lacune) dove, infine, arrivano all'ITO [15].

I materiali organici semiconduttori elettron-donatori sono generalmente impiegati per l'assorbimento della luce solare e per il trasporto delle lacune. I più comuni utilizzati per tale scopo sono i semiconduttori polimerici e piccole molecole organiche, Figura 1.11 [11].

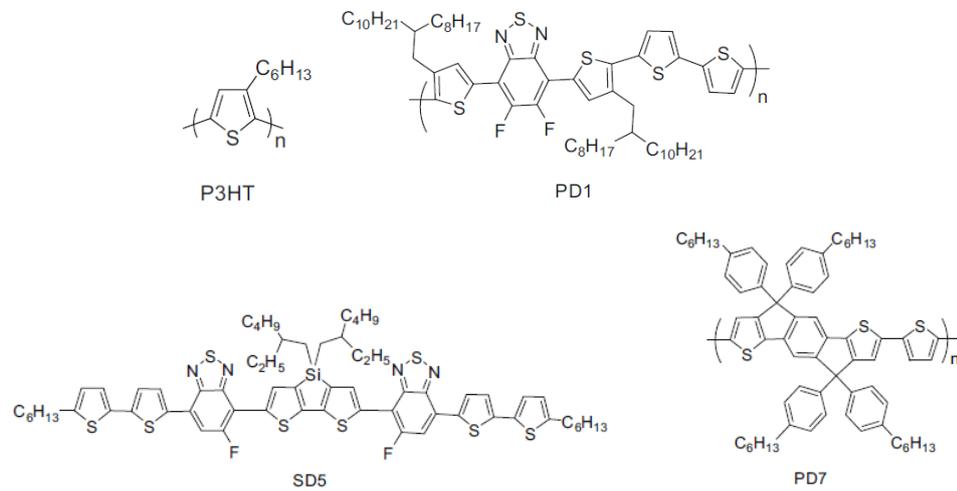


Figura 1.11: Strutture chimiche di alcuni polimeri e molecole organiche elettron-donatori [11].

I materiali organici semiconduttori elettron-accettori sono impiegati per il trasporto degli elettroni. I più comuni sono i derivati del fullerene, in quanto si contraddistinguono per distinti vantaggi: elevata affinità elettronica, *performance* isotrope per il trasporto elettronico e possibilità di essere facilmente dispersi in matrici polimeriche per formare nanocompositi [11]. In Figura 1.12 sono riportate le strutture chimiche dei principali fullereni impiegati come elettron-accettore nelle celle solari organiche.

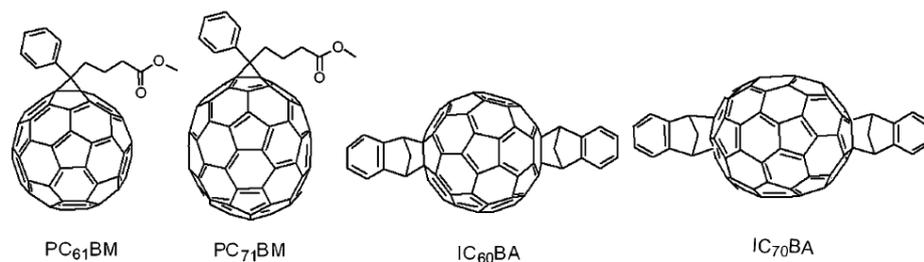


Figura 1.12: Strutture chimiche dei principali fullereni elettron accettori [11].

La massima efficienza di conversione riportata per le celle solari organiche è 6.1%; tuttavia, sono stati sviluppati dei dispositivi che hanno raggiunto delle efficienze dell'8%, grazie ad una modifica che impiegava delle nanoparticelle di oro disperse all'interno del semiconduttore al fine di migliorare la risposta ottica della cella [8]. Un importante efficientamento delle celle organiche è stato portato dallo sviluppo di celle tandem, nelle quale si combinano due o più celle solari con diversa banda

di assorbimento per incrementare la quantità di fotoni raccogliabili dal dispositivo, aumentando la corrente fotogenerata. Gli strati sono composti da semiconduttori organici impilati l'uno sull'altro, in ordine di *energy gap* decrescente: i fotoni a più alta energia sono assorbiti nei primi *layer*, mentre quelli meno energetici oltrepassano gli strati ed arrivando a quelli inferiori. Con le celle solari tandem a base di semiconduttori organici si sono raggiunte efficienze di conversione del 13.2% [8]. In Figura 1.13 è rappresentata la struttura di una cella tandem, costituita da due sub-celle.

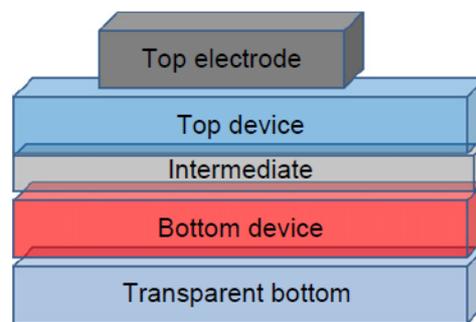


Figura 1.13: Rappresentazione schematica della struttura di una cella organica tandem [8].

Il principale svantaggio delle celle solari organiche è la bassa stabilità della cella a causa dell'importante sensibilità di questi materiali organici nei confronti dell'ossigeno [8].

Un'altra tipologia di celle solari di terza generazione sono quelle ibride, dispositivi costituiti da materiali semiconduttori organici e inorganici. Hanno un principio di funzionamento analogo alle celle descritte in precedenza, con la differenza che il semiconduttore inorganico è impiegato come elettrone-accettore (in virtù delle più elevate affinità elettroniche), mentre quello organico come elettrone-donatore (in virtù delle basse energie di ionizzazione). Affinché ci sia un efficiente trasferimento di carica è necessario che i livelli di valenza e di conduzione del semiconduttore inorganico siano opportunamente bilanciati con i livelli *HOMO* e *LUMO* del semiconduttore organico [8]. Comunemente, la cella solare ibrida è caratterizzata da una configurazione ad eterogiunzione *bulk*, nel quale il *layer* fotoattivo è costituito da nanoparticelle del semiconduttore inorganico disperse in una matrice polimerica del materiale semiconduttore. Questo è racchiuso tra due differenti *layer* che raccolgono le cariche di diversa natura ed evitano che si sviluppino i fenomeni di ricombinazione; infine, su di essi sono collegati i due elettrodi [15]. In Figura 1.14 è presente una comune configurazione di una cella solare ibrida.

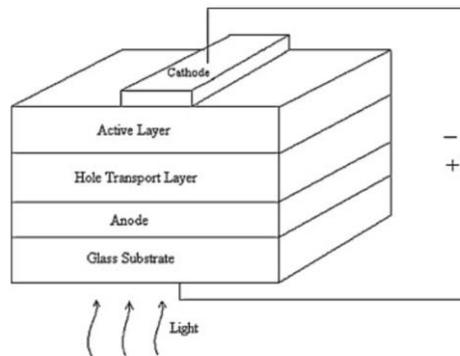


Figura 1.14: Architettura di una cella solare ibrida con una configurazione ad eterogiunzione bulk. Sopra al substrato vetroso è depositato l'anodo, comunemente costituito da ITO. Si individua il layer impiegato per il trasporto delle lacune, solitamente il polimero conduttivo PEDOT:PSS. Poi, è presente il materiale fotoattivo, ed infine, il catodo in materiale metallico, come Al, Ca, Ag, Au [75].

L'interfaccia tra il semiconduttore inorganico con il semiconduttore organico influenza i meccanismi di separazione e trasporto delle cariche, ed incide quindi fortemente sulle caratteristiche fotovoltaiche del dispositivo [16]. In Figura 1.15 sono rappresentate le possibili nanostrutturazioni che si possono trovare in una cella solare ibrida ad eterogiunzione bulk.

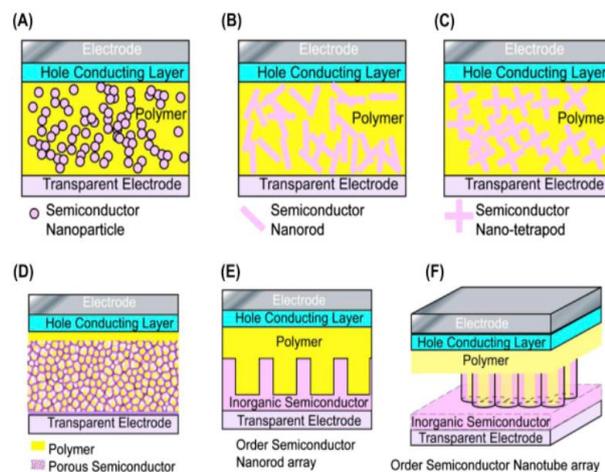


Figura 1.15: Differenti nano-architetture della cella solare ibrida: A) nanoparticelle disperse nella matrice polimerica, B) nanobastoncini disperse nella matrice polimerica, C) nanotetrapodi dispersi nella matrice polimerica, D) nanonetwork impregnato del polimero conduttivo, E) struttura di nanobastoncini dispersa nella matrice polimerica e F) struttura di nanotubi [16];

Nel caso della cella solare ibrida, il più comune semiconduttore organico impiegato come elettrone-donatore è il fullere C_{60} , mentre le più classiche nanoparticelle sono

quelle di CdSe, CdS, CuInS₂, TiO₂, ZnO. Le efficienze di conversione di queste celle sono molto basse e variano tra 0.1-2%.

Per migliorare l'efficienza, si sono sviluppate celle solari ibride con una configurazione ad eterogiunzione *bilayer*, la più comune Si/poli(3-esiltiofene). L'efficienza di conversione raggiunta con questa configurazione è stata del 10%; inoltre, con la sostituzione di questo polimero con il *blend* composto da PEDOT/PSS si sono raggiunte efficienze superiori del 17%. Tuttavia, anche queste tipologie di celle solari possiedono una certa instabilità promossa dall'ossigeno e dall'umidità, capaci di ridurre velocemente le *performance* del dispositivo in condizioni di outdoor [8].

1.3 Celle solari perovskite

Una nuova tecnologia emergente di celle solari sono quelle *perovskite*, ovvero caratterizzate da un semiconduttore fotoattivo con la struttura cristallina del titanato di calcio CaTiO₃. La formula generale delle *perovskiti* è ABX₃, dove A è il catione di grosso raggio atomico, B è un piccolo catione metallico e X può essere O, C, N o un alogeno, in Figura 1.16 è rappresentata la struttura cristallina [11].

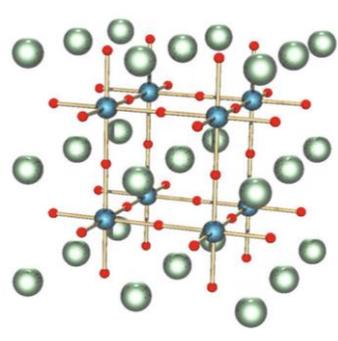


Figura 1.16: Struttura cristallina delle perovskiti [11].

Il *layer* a base *perovskitica* è racchiuso a *sandwich* tra un materiale incaricato al trasporto degli elettroni, un semiconduttore di tipo-n che comunemente è il TiO₂, ed uno per il trasporto delle lacune, comunemente spiro-OMeTAD. Il *layer* di *perovskite* assorbe il fotone, generando la coppia elettrone-lacune; il campo elettrico interno separa tra loro le cariche e gli elettroni sono così raccolti all'anodo e le lacune al catodo [17]. La perovskite CH₃NH₃PbI₃ è un eccellente semiconduttore ibrido organico-inorganico impiegato per le celle solari: possiede un *energy gap* diretto di 1.55 eV, che corrisponde alla lunghezza d'onda di 800 nm e risulta ideale

per assorbire un vasto spettro della radiazione visibile e dell'infrarosso vicino. Inoltre, i portatori di carica godono di un elevato tempo vita e di un importante lunghezza di diffusione (parametro che descrive la distanza di diffusione del portatore di carica prima che intervengano fenomeni di ricombinazione). Il più elevato valore di efficienza di conversione registrato per le celle solari *perovskitiche* è 25.2%. Tuttavia, hanno una ridotta stabilità e dei limiti per la produzione su larga scala legati all'utilizzo dei metalli nobili, Au e Ag, al controlettrodo, nonché nell'utilizzo del piombo [17].

1.4 Celle solari DSSC

Le DSSC, *Dye-sensitized solar cell*, sono celle solari ibride di terza generazione che impiegano un semiconduttore poroso di tipo-n per il trasporto degli elettroni, un sensibilizzante organico incaricato all'assorbimento dei fotoni ed un elettrolita per il trasporto delle lacune, tutti questi racchiusi tra due elettrodi con una struttura a sandwich, uno trasparente posto sopra l'anodo ed uno con delle importanti caratteristiche catalitiche posto al catodo [11, 18].

I principali vantaggi di questa tecnologia fotovoltaica sono le ottime efficienze di conversione, raggiunte con dispositivi semplici, che hanno un ridottissimo costo se confrontanti alle altre tipologie di celle solari. La massima efficienza di conversione raggiunta per questi dispositivi è superiore al 14% [18, 20].

Fondamentale è lo sviluppo di una nuova classe di DSSC, ecosostenibili, sicure e stabili nel tempo, che impiegano elettroliti acquosi e coloranti con un ridotto impatto ambientale. La ricerca scientifica si sta sempre più concentrando su questa tipologia di celle fotovoltaiche e recentemente sono state raggiunte efficienze superiori al 7%. Il meccanismo di funzionamento di una DSSC e l'utilizzo di componenti acquosi richiamano un sistema artificiale di fotosintesi, capace di convertire la luce solare in elettricità [18, 21, 22].

Capitolo 2

Dye-sensitized solar cell

Le celle solari fotoelettrochimiche sono dispositivi in grado di convertire l'energia solare in elettricità, e possiedono un meccanismo di funzionamento diverso dalle comuni celle solari allo stato solido. Il sistema più semplice è composto da un semiconduttore fotoattivo, impiegato come elettrodo, ed un metallo nobile o un altro semiconduttore, impiegato come controelettrodo; questi sono in contatto grazie ad un elettrolita contenente una coppia redox. Quando il sistema è illuminato si formano coppie elettrone-lacuna all'interfaccia tra l'elettrolita ed il semiconduttore per effetto fotoelettrico, i substrati raccolgono le cariche e le inviano al circuito esterno, dove giungono infine al controelettrodo. Qui reagiscono con l'elettrolita che le trasporta nuovamente all'interfaccia chiudendo il circuito. Sono stati impiegati differenti materiali semiconduttori come fotoelettrodo, silicio monocristallino e policristallino, n-GaAs, p-GaAs, n-CdS, p-InP, sviluppando dispositivi capaci di raggiungere efficienze di conversione superiori del 10% [23]. Tuttavia, questi sistemi hanno una scarsa stabilità nel tempo a causa dei fenomeni corrosivi che si sviluppano tra elettrodo ed elettrolita. Inoltre, i materiali utilizzati nel fotovoltaico di prima e seconda generazione presentano problemi relativi al costo e alla manifattura [23].

Per sviluppare dispositivi con più alta stabilità e costo minore si sono sostituiti ai materiali semiconduttori gli ossidi di metalli semiconduttori come TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ecc... caratterizzati da una buona stabilità chimica. Questi non sono efficienti a raccogliere i fotoni per via dell'ampio energy gap: si è incrementato quindi il loro assorbimento nel visibile aggiungendo al sistema un agente sensibilizzante. Questa specie, che d'ora in poi sarà definita colorante, è chemisorbita sulla superficie dell'ossido semiconduttore ed è in grado di assorbire i fotoni che l'ossido non può raccogliere [23].

Tuttavia, i primi dispositivi che si sono sviluppati con questa tecnologia non erano efficienti per la conversione della luce solare in elettricità. Per incrementare l'efficienza sono state seguite quindi due distinte strade: una è stata quella di

sintetizzare coloranti con una banda di assorbimento della luce sempre più ampia, mentre l'altra è stata quella di incrementare l'area superficiale dei fotoelettrodi in modo tale da aumentare la quantità di colorante adsorbito sulla superficie [23]. Inseguendo quest'ultimo approccio, nel 1991 il Prof. Michael Grätzel ed il chimico Brian O'Regan svilupparono delle celle solari con un'efficienza di conversione del 7%, impiegando un fotoelettrodo poroso costituito da nanoparticelle di TiO_2 ed utilizzando come colorante dei complessi del rutenio, capace di assorbire sia nel visibile che nel vicino infrarosso [23].

Il nuovo dispositivo fotovoltaico prese il nome di cella di Grätzel o DSSC, dall'inglese *dye-sensitized solar cell*; la tipica configurazione è mostrata in Figura 2.1. L'elettrodo frontale è costituito da un vetro trasparente su cui è depositato un *coating* di ossido conduttivo, il fotoanodo è un ossido semiconduttore mesoporoso su cui è adsorbito il colorante, l'elettrolita contiene la coppia redox che mette in contatto elettrico i due elettrodi, ed il controelettrodo posto sul retro che è anch'esso un vetro trasparente conduttivo e sui è depositato del platino che funge da catalizzatore.

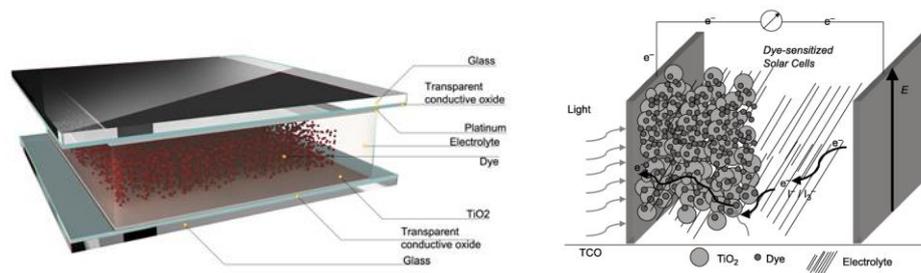


Figura 2.1: Rappresentazioni della tipica configurazione di una DSSC, a sinistra sono messi in evidenza i diversi componenti che assemblano la cella [24], a destra è evidenziato il flusso elettronico attraverso il dispositivo [23].

2.1 Il processo fotoelettrochimico in una DSSC

Quando si espone la DSSC alla luce solare, il colorante assorbe i fotoni e passa in uno stato eccitato in grado di cedere un elettrone; attraverso una serie di trasferimenti elettronici tra i diversi componenti si genera una tensione tra gli elettrodi e, se il dispositivo è collegato al circuito esterno, si sviluppa un flusso di corrente. In Figura 2.2 sono rappresentati i livelli energetici dei singoli componenti e le reazioni di trasferimento elettronico denotate con delle frecce. Accanto ai processi di funzionamento ideale indicati come *Reazioni 0, 2, 3, 4, 7* possono svilupparsi una serie di processi di perdita, segnati come *Reazioni 1, 5, 6*.

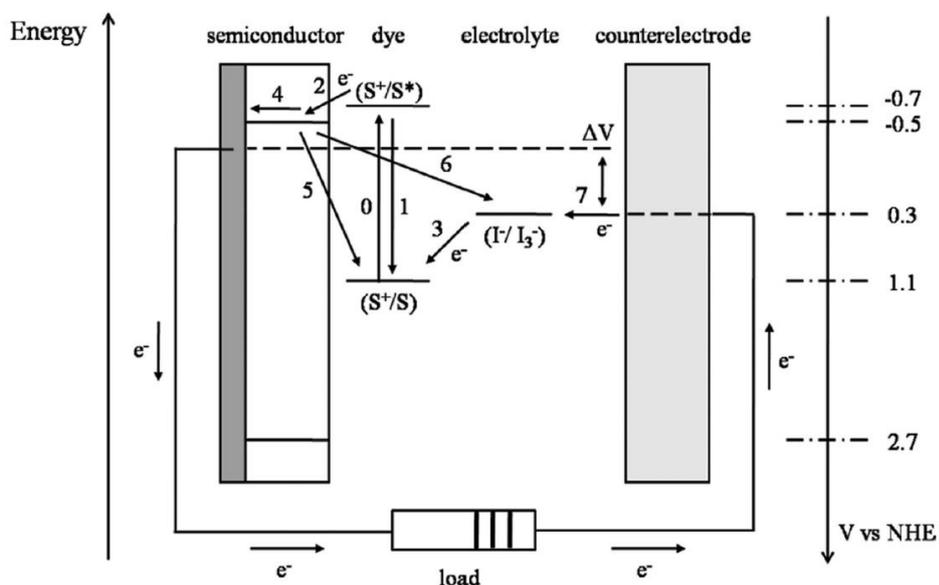
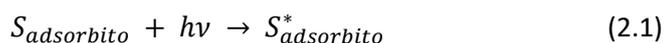
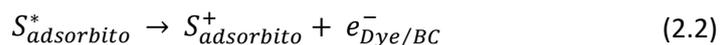


Figura 2.2: Rappresentazione dei trasferimenti elettronici della DSSC che si sviluppano tra i differenti componenti quando sono in contatto elettrico. Ogni componente possiede un caratteristico livello energetico [25].

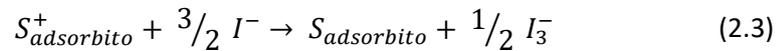
I fotoni incidenti sul dispositivo attraversano il vetro conduttivo, l'ossido semiconduttore e raggiungono il colorante adsorbito sulla superficie. Se il fotone è sufficientemente energetico viene assorbito dal colorante, avviene una transizione di stato ad un livello energetico superiore, in uno stato eccitato. La *Reazione 0* è definita fotoeccitazione del colorante:



Il colorante allo stato eccitato può essere considerato come un eccitone, costituito da uno stato legato di un elettrone ed una lacuna. All'interfaccia tra semiconduttore ed elettrolita avviene la separazione di carica: l'elettrone è trasferito in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore attraverso un processo di iniezione, lasciando la molecola adsorbita in uno stato ossidato, carico positivamente (lacuna). L'iniezione dell'elettrone in banda di conduzione dell'ossido è indicata come *Reazione 2*:



Il colorante ossidato adsorbito sulla superficie dell'ossido semiconduttore è rigenerato tramite la donazione di un elettrone da parte del mediatore redox che lavora come specie riducente. La *Reazione 3* di rigenerazione del colorante, nel caso di una coppia redox I^-/I_3^- , è la seguente:



L'elettrone in banda di conduzione diffonde per gradiente di concentrazione attraverso le interconnessioni dei nanocristalli dell'ossido semiconduttore, attraversando l'intero spessore fino ad essere raccolto dall'elettrodo vetroso conduttivo, *Reazione 4*:



L'elettrone fotogenerato è infine inserito nel circuito esterno ed utilizzato dal carico elettrico.

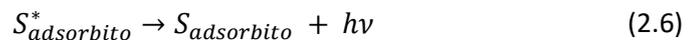
Infine, lo ione I_3^- è trasportato per diffusione fino al controlettrodo dove viene ridotto ricevendo gli elettroni del circuito esterno, chiudendo il circuito. *La reazione 7* di rigenerazione dell'elettrolita della sopracitata coppia redox è la seguente:



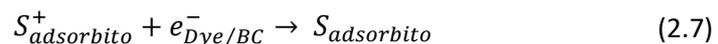
La reazione è catalizzata grazie ad film depositato sul controlettrodo al fine di velocizzare il processo e ridurre incrementi di potenziale.

Parallelamente a queste reazioni di funzionamento si sviluppano delle reazioni parassite che si oppongono ad esse e riducono l'efficienza di conversione della DSSC. Come vedremo in dettaglio nei prossimi capitoli, il corretto funzionamento della DSSC dipende fortemente dalla competizione cinetica tra le reazioni di funzionamento e le reazioni parassite.

La prima reazione di perdita che può verificarsi è il rilassamento del colorante *Reazione 1*, dallo stato eccitato la molecola tende a riportarsi allo stato fondamentale, con un decadimento radiativo con l'emissione di fotoni (luminescenza) o eventualmente non radiativo:

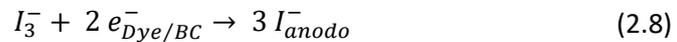


La seconda reazione di perdita avviene durante il lento moto diffusivo degli elettroni nell'ossido semiconduttore dove si ricombinano con il colorante ossidato, *Reazione 5*. In questo caso, il colorante ossidato è rigenerato per effetto dell'elettrone che proviene dal fotoanodo invece che dall'accettore della coppia elettrolitica.



La terza reazione di perdita avviene quando gli elettroni nell'ossido semiconduttore si ricombinano con l'accettore della coppia elettrolitica, *Reazione 6*. Nel caso della

coppia redox I^-/I_3^- , lo ione triioduro è ridotto in ione ioduro all'anodo invece che al catodo:



2.2 Principio di funzionamento

Comunemente i dispositivi fotovoltaici convertono la luce solare in energia elettrica in due fasi: assorbimento della radiazione solare, con generazione di coppie elettrone-lacune, e separazione di queste due cariche di diversa natura. Nelle comuni celle solari al silicio, l'assorbimento e la generazione delle coppie è svolto dal semiconduttore e la separazione di carica avviene grazie al campo elettrico interno generato dalla giunzione p-n. Analogamente accade per celle solari elettrochimiche dove l'assorbimento è promosso dal semiconduttore e all'interfaccia tra semiconduttore-elettrolita si forma un campo elettrico che separa le cariche tra loro: nel caso di un semiconduttore di tipo-n, le lacune sono indirizzate verso la superficie dove reagiscono con l'elettrolita, mentre gli elettroni sono indirizzati nel bulk del semiconduttore [7].

Nel caso delle DSSC il processo di assorbimento è svolto dal colorante, ma la separazione della carica non si realizza instaurando un campo elettrico interno. Infatti, l'ossido semiconduttore è costituito da nanoparticelle che hanno una dimensione tale da non permette che si sviluppi un campo elettrico sufficiente che permetta la separazione delle cariche; inoltre, attorno alle nanoparticelle si forma un guscio di cationi provenienti dall'elettrolita che hanno un effetto schermante nei confronti degli elettroni nel fotoelettrodo ed impediscono la nascita di un campo elettrico [23].

La separazione di carica avviene in prossimità dell'interfaccia ossido semiconduttore-elettrolita tramite diffusione: se il sistema è in grado rimuovere rapidamente almeno un tipo di portatore di carica si impediscono i processi di ricombinazione, così gli elettroni possono essere iniettati nella banda di conduzione dell'ossido semiconduttore lasciando che le lacune reagiscano con l'elettrolita. Tuttavia, affinché si sviluppi un processo efficace, la cinetica di trasferimento dei portatori di carica dall'interfaccia deve essere più rapida dei processi di ricombinazione [7].

Quindi, l'interfaccia tra l'ossido semiconduttore-elettrolita è uno degli elementi fondamentali nelle DSSC, dove nascono le coppie elettrone-lacuna e dove avvengono i fenomeni di separazione di queste. Grätzel intuì questo aspetto chiave

e sviluppò dei dispositivi che avevano come anodo una struttura mesoporosa caratterizzata da un'elevata superficie specifica, estendendo così l'interfaccia attiva smisuratamente e permettendo di raggiungere delle discrete *performance* fotovoltaiche.

La DSSC converte l'energia solare in corrente elettrica solo se i diversi componenti, elettrolita, colorante ed ossido semiconduttore, hanno i caratteristici livelli energetici opportunamente collocati tra loro. Inoltre, la conversione avviene in modo efficiente solo se le reazioni di trasferimento elettronico sono cinematicamente più rapide delle reazioni di ricombinazione. Coloranti ed elettroliti sono quindi progettati e sintetizzati per ottenere la giusta corrispondenza energetica tra loro e con l'ossido semiconduttore, cercando di massimizzare le cinetiche di trasferimento [7].

In Figura 2.3 sono rappresentate le reazioni di trasferimento elettronico con i caratteristici tempi di reazione che si sviluppano in un dispositivo DSSC composto dall'ossido semiconduttore in TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I^-/I_3^- e colorante N3.

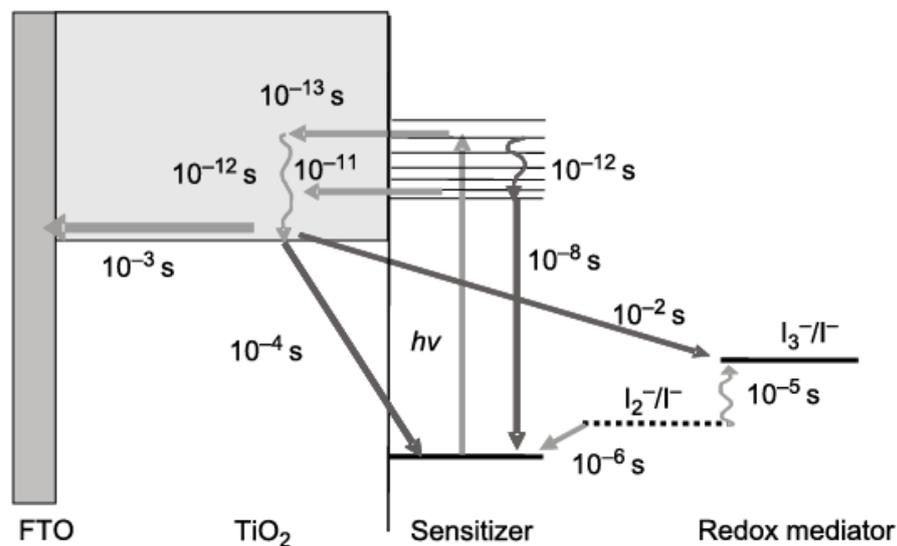


Figura 2.3: Processi di trasferimento elettronico con i caratteristici tempi di una DSSC. Anodo TiO_2 , colorante N3, elettrolita liquido I^-/I_3^- [30].

La fotoeccitazione del colorante (*Reazione 0*) avviene solo quando un fotone ha energia uguale o superiore alla differenza tra l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) e l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (LUMO) [23].

Dallo stato eccitato il colorante trasferisce l'elettrone in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore tramite il processo di iniezione (*Reazione 2*), che si distingue per essere molto veloce, con un tempo caratteristico dell'ordine dei fs-ps [7]. La *driving force* della reazione è la differenza energetica tra il livello dello stato LUMO del colorante con la banda di conduzione E_{cb} dell'ossido semiconduttore [23].

Il processo di iniezione è in competizione con la reazione di rilassamento del colorante eccitato dal suo stato LUMO allo stato di carica neutra HOMO (*Reazione 1*). Il tempo caratteristico di rilassamento dei complessi del rutenio (comunemente utilizzati come colorante) è dell'ordine dei 30-60 ns, mentre per alcuni coloranti organici è inferiore al nanosecondo [7].

Per sviluppare un dispositivo con una buona efficienza, lo stato LUMO del colorante deve essere energeticamente superiore della banda di conduzione E_{cb} [23] ed il processo di iniezione deve essere più rapido del tempo di rilassamento del colorante [23].

L'elettrone nell'ossido semiconduttore è trasportato per moto diffusivo, promosso dalla differente concentrazione di carica tra l'interfaccia ed il bulk; si sviluppa un flusso ordinato di carica attraverso le interconnessioni dei nanocristalli fino al substrato vetroso. Il trasporto degli elettroni all'interno del materiale mesoporoso dipende dalla cristallinità, dalla composizione delle fasi cristalline e dal grado di sinterizzazione delle nanoparticelle. Tuttavia, la cinetica del moto diffusivo mostra delle peculiarità rispetto al materiale compatto, la velocità con la quale gli elettroni diffondono dipende anche dall'intensità della luce incidente ed il processo è tanto più rapido tanto più è elevata l'intensità [23]. Questa dipendenza è spiegata con un modello che ipotizza la presenza di stati trappola nell'ossido semiconduttore: un elettrone di conduzione può cadere in questi siti trappola posti ad un livello energetico poco minore del livello della banda di conduzione, non partecipando più alla conduzione elettronica. Una maggiore intensità di luce incidente sulla cella incrementa la quantità di elettroni nella banda di conduzione dell'ossido semiconduttore e riempiendo quindi un maggior numero di stati trappola. I restanti elettroni fotogenerati possono allora diffondere con una minore possibilità di essere intrappolati, dato che il numero di stati trappola liberi è minore, e macroscopicamente il coefficiente di diffusione cresce [26]. Un'altra dipendenza del coefficiente di diffusione è di natura termica, incrementando la temperatura si favorisce l'uscita dell'elettrone dallo stato trappola e quindi si favorisce il processo diffusivo [23].

Gli stati trappola derivano dai difetti nella struttura cristallina dell'ossido semiconduttore, dall'interfaccia TiO_2 /elettrolita e dalle interazioni elettrostatiche che si sviluppano tra gli elettroni e gli ioni dell'elettrolita che causano la diffusione ambipolare [25]. L'immagine della Figura 2.4 è la rappresentazione schematica dei processi che rallentano la diffusione elettronica attraverso gli stati trappola.

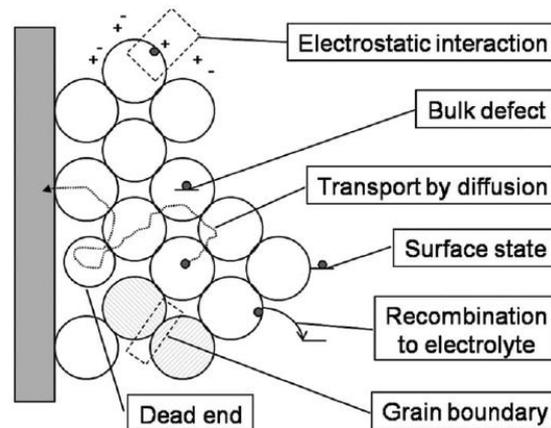


Figura 2.4: Possibili stati trappola nel layer di ossido semiconduttore [25].

Durante il trasporto diffusivo dell'elettrone all'interno dell'ossido semiconduttore possono svilupparsi due principali processi ricombinativi, tra gli elettroni con il colorante ossidato oppure tra gli elettroni con l'accettore della coppia redox dell'elettrolita [27].

Si consideri il processo di perdita a seguito della ricombinazione tra gli elettroni iniettati nel semiconduttore con lo stato ossidato del colorante (*Reazione 5*). Il tempo caratteristico di questa reazione di ricombinazione è dell'ordine dei ms- μ s ed è strettamente legato dal numero di elettroni nel semiconduttore e quindi dall'intensità luminosa incidente [7]. Questa reazione di ricombinazione è in competizione con la rigenerazione del colorante ossidato con l'accettore dell'elettrolita (*Reazione 7*). La *driving force* del processo di rigenerazione è data dalla differenza energetica tra il livello dello stato HOMO del colorante con il potenziale redox dell'elettrolita E_{redox} . Per il corretto funzionamento della cella il potenziale redox dell'elettrolita deve essere energeticamente superiore dello stato HOMO del colorante [23]. Ogni colorante ha la propria cinetica di rigenerazione ed è strettamente dipendente dalla coppia redox e dallo stato fisico dell'elettrolita: la reazione può impiegare tempi maggiori di 100 μ s fino a pochi μ s quando si utilizzano elettroliti liquidi, mentre nel caso di elettroliti a stato solido si osservano

tempi di rigenerazione più rapidi, con tempi caratteristici dell'ordine di pico-nano secondi [7].

Per basse intensità di illuminazione la concentrazione degli elettroni nell'ossido semiconduttore è molto bassa e la tendenza alla ricombinazione è quasi nulla. Tuttavia, durante le normali condizioni di lavoro, la densità degli elettroni in banda di conduzione è piuttosto elevata così che la reazione di ricombinazione diventa rilevante, rendendo questo meccanismo di perdita importante [28].

L'altro meccanismo di perdita è la ricombinazione degli elettroni con l'accettore dell'elettrolita (*Reazione 6*). La reazione si svolge principalmente in prossimità dell'estesa interfaccia di contatto tra l'ossido semiconduttore ed elettrolita (TiO_2 /elettrolita), ma può svilupparsi anche all'interfaccia tra l'ossido semiconduttore ed il substrato vetroso (TiO_2 /FTO) [28], come rappresentato in Figura 2.5.

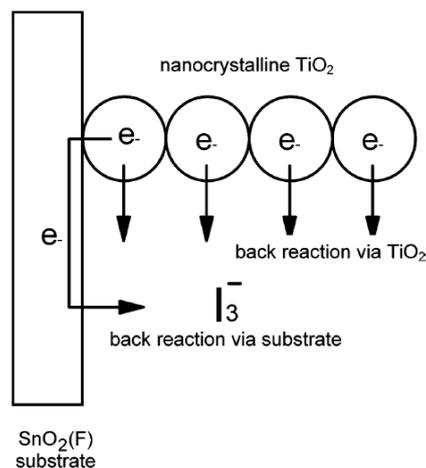


Figura 2.5: Rappresentazione delle possibili vie di ricombinazione degli elettroni con l'accettore della coppia redox I_3^- : la back reaction via TiO_2 indica quella che si svolge all'interfaccia TiO_2 /elettrolita, mentre la back reaction via substrate indica quella che si svolge all'interfaccia TiO_2 /FTO [26].

La cinetica della reazione di ricombinazione si valuta mediante il tempo vita dell'elettrone τ_n all'interno dell'ossido semiconduttore. I tipici tempi vita nel caso di DSSC che utilizzano elettrolita liquido con coppia redox I^-/I_3^- sono 1-20 ms [7]. Per sviluppare un dispositivo con una buona efficienza, il tempo che impiega l'elettrone ad attraversare l'intero spessore di ossido semiconduttore fino ad essere raccolto dall'elettrodo τ_t deve essere minore del tempo vita dell'elettrone [29].

Le proprietà di trasporto elettronico attraverso l'ossido semiconduttore è possibile descriverle utilizzando il parametro Lunghezza di Diffusione, L_n :

$$L_n = \sqrt{\tau_n D_n} \quad (2.9)$$

dove D_n è il coefficiente di diffusione nell'ossido semiconduttore e τ_n è il tempo vita dell'elettrone. Per realizzare un dispositivo capace di raccogliere tutti i fotoelettroni generati, L_n deve essere maggiore dello spessore del film di ossido semiconduttore [5]. Per le DSSC ad elettrolita liquido L_n è dell'ordine di decine di μm , mentre per le DSSC ad elettrolita solido L_n è minore (i fenomeni ricombinativi sono quindi più accentuati) [7].

2.3 Tensione e Corrente

La tensione di circuito aperto V_{oc} è la caratteristica elettrica del dispositivo in una situazione in cui non c'è flusso di corrente attraverso gli elettrodi, è determinata dalla differenza tra l'energia del livello di Fermi E_f dell'ossido semiconduttore e il potenziale redox dell'elettrolita E_{redox} [23].

Il livello di Fermi dipende dalla concentrazione degli elettroni presenti in banda di conduzione ed è quindi influenzato dall'intensità luminosa e dalle reazioni di ricombinazione degli elettroni. In condizioni di buio il livello di Fermi dell'ossido semiconduttore è energeticamente allo stesso livello del potenziale della coppia redox, la tensione che si genera è nulla e la densità elettronica nella banda di conduzione è praticamente trascurabile. In condizioni di illuminazione il colorante si fotoeccita ed inietta gli elettroni in banda di conduzione portando il livello di Fermi vicino alla banda di conduzione E_{cb} e generando il fotovoltaggio della DSSC [30]. Il livello della banda di conduzione dell'ossido semiconduttore dipende dalla natura del materiale ma è influenzato dalle molecole adsorbite sulla superficie che ne possono causare uno spostamento energetico positivo o negativo. Il potenziale redox è determinato dalla legge di Nernst, dipende dalla concentrazione degli ioni in soluzione ed è influenzato dalla natura del solvente dell'elettrolita. Tutti questi fenomeni capaci di modificare i livelli energetici caratteristici del sistema influenzano la V_{oc} del dispositivo [31].

Una cella DSSC illuminata costituita da un fotoanodo in TiO_2 e con coppia redox I^-/I_3^- , il valore termodinamicamente atteso di V_{oc} è approssimativamente di 0.9 V [29], tuttavia i valori che si ottengono comunemente sono inferiori e variano tra 0.75-0.85V [23]. Infatti, durante il funzionamento reale si sviluppano i fenomeni di perdita, come le ricombinazioni elettroniche, che influenzano le *performance* del dispositivo abbassando la V_{oc} dal valore atteso [31].

In condizioni stazionarie è valida la seguente relazione che consente di determinare il valore della tensione di circuito aperto:

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{J_{inj}}{K_{rec} n_{bc} [I_3^-]} \right) \quad (2.10)$$

dove J_{inj} è il flusso degli elettroni iniettati dal colorante nell'ossido semiconduttore, K_{rec} è la costante cinetica della reazione di ricombinazione (*Reazione 6*), $[I_3^-]$ la concentrazione dello ione triioduro ed n_{bc} è il numero di elettroni in banda di conduzione al buio. Come indicato, per far crescere la V_{oc} è necessario incrementare J_{inj} aumentando l'intensità luminosa o l'efficienza del processo di iniezione degli elettroni, oppure ridurre la cinetica delle reazioni di ricombinazione K_{rec} [28].

Il massimo valore di V_{oc} ottenuto nel campo delle DSSC è stato di 1.4 V: la cella è stata sviluppata utilizzando come ossido semiconduttore TiO_2 dopato con Mg e provvisto di uno strato ultrasottile a base di MgO e Al_2O_3 (illustrato nel *paragrafo 2.5 Trattamenti al fotoanodo per incrementare l'efficienza*), impiegando la cumarina come colorante e Br_3^-/Br^- come coppia redox [29].

La densità di corrente di corto circuito J_{sc} è la caratteristica elettrica in cui la differenza di potenziale agli elettrodi è nulla (il livello di Fermi è allo stesso livello del potenziale redox dell'elettrolita), dipende dalle differenti efficienze di trasferimento elettronico all'interno della cella e dalla capacità del colorante di convertire i fotoni in coppie elettrone-lacuna. Il valore è proporzionale al prodotto di tre efficienze:

$$J_{sc} \propto \eta_{slh} \times \eta_G \times \eta_{CC} \quad (2.11)$$

dove η_{slh} è l'efficienza di raccolta dei fotoni dello spettro solare, η_G è l'efficienza di generazione degli elettroni di conduzione e η_{CC} è l'efficienza di raccolta cariche [31].

Il valore dell'efficienza η_{slh} misura la capacità del colorante ad assorbire i fotoni che incidono sulla cella. Questo parametro dipende sia dal gap energetico tra HOMO e LUMO del colorante, che pone un limite allo spettro di sensibilità (attualmente non esistono coloranti capaci di assorbire lunghezze d'onda maggiori di 1100 nm), sia dalla quantità di colorante adsorbito sulla superficie dell'ossido semiconduttore [31].

L'efficienza di generazione degli elettroni di conduzione η_G indica la propensione del sistema a portare la carica negativa dal colorante eccitato in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore, oltre l'interfaccia con il colorante. Questa

dipende sia dall'efficienza di iniezione degli elettroni η_{inj} che dall'efficienza di rigenerazione del colorante da parte dell'elettrolita η_{reg} [31].

$$\eta_G = \eta_{inj} \times \eta_{reg} \quad (2.12)$$

L'efficienza di iniezione η_{inj} valuta la capacità del colorante di trasferire gli elettroni dal suo stato eccitato in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore. La differenza energetica tra il livello dello stato LUMO del colorante con la banda di conduzione E_{cb} dell'ossido semiconduttore costituisce la *driving force* del processo di iniezione degli elettroni [23]; un'elevata *driving force* è una condizione necessaria ma non sufficiente per ottenere un'elevata efficienza di iniezione. Ci sono differenti fattori che influiscono sul processo, come la geometria di adsorbimento del colorante, gli effetti degli additivi [31] ed in particolare il tempo vita allo stato eccitato del colorante [19].

L'efficienza di rigenerazione del colorante η_{reg} descrive la competizione che si sviluppa tra la reazione di rigenerazione del colorante da parte dell'accettore dell'elettrolita (*Reazione 3*) con la ricombinazione tra l'elettrone ed il colorante eccitato (*Reazione 5*). La differenza energetica tra il livello dello stato HOMO del colorante con il potenziale redox dell'elettrolita E_{redox} costituisce la *driving force* del processo di rigenerazione [21]; sistemi che possiedono alti valori di efficienza η_{reg} si caratterizzano per elevate *driving force* del processo di rigenerazione e lente cinetiche di ricombinazione elettrone-colorante ossidato [31].

L'efficienza di raccolta delle cariche η_{CC} indica la quantità di cariche iniettate in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore che raggiungono l'elettrodo. Durante il trasporto diffusivo gli elettroni tendono a ricombinarsi con l'accettore dell'elettrolita, e, affinché η_{CC} sia elevata, il tempo di diffusione della carica attraverso l'ossido semiconduttore deve essere minore del tempo vita dell'elettrone, e lo spessore dell'ossido quindi deve essere minore della lunghezza di diffusione, L_n [29].

2.4 Componenti della DSSC

2.4.1 Elettrodo

Gli elettrodi hanno il compito di raccogliere le cariche e trasferirle al circuito esterno. Sono materiali vetrosi su cui è depositato un sottile film per renderli elettricamente conduttivi, il TCO (*transparent conductive oxide*). L'elettrodo frontale esposto alla luce deve essere trasparente in modo tale da massimizzare la

quantità di fotoni che raggiungono il colorante, deve avere una bassa resistenza elettrica, essere chimicamente inerte nei confronti degli altri elementi della cella con cui è in contatto, ed è necessario che abbia una certa stabilità termica tale da evitare rotture o compromettere la conducibilità elettrica (durante lo sviluppo della cella gli elettrodi sono esposti a temperature che raggiungono i 450 °C) [23]. Comunemente vengono impiegati l'ossido di stagno dopato con fluoro (FTO) e l'ossido di stagno dopato con indio (ITO); tuttavia, è impiegato maggiormente l'FTO dato che ha una più alta stabilità termica. Vengono anche utilizzati substrati polimerici come ITO-PET (polietilentereftalato) o ITO-PEN (polietilenaftalato) per sviluppare DSSC flessibili [23].

2.4.2 Fotoanodo

Il fotoanodo supporta il colorante, riceve gli elettroni fotogenerati e li trasporta fino all'elettrodo sottostante [32]. È costituito da uno sottile strato di ossido semiconduttore ad ampio *energy gap* con una struttura porosa ad elevata area superficiale, Figura 2.6, formata da nanoparticelle parzialmente sinterizzate attorno alle quale l'elettrolita si infila [23].

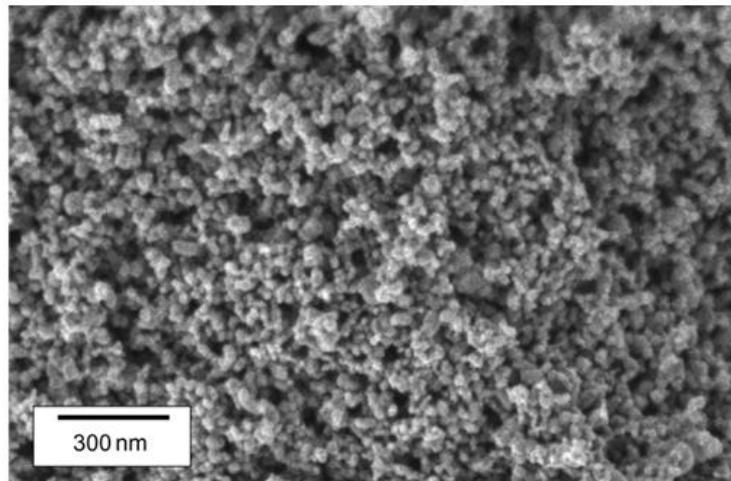


Figura 2.6: Immagine SEM della superficie del layer mesoporosa in TiO_2 [7].

I più comuni ossidi semiconduttori usati nelle DSSC sono TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 [33]; in Figura 2.7 sono presenti i loro livelli energetici caratteristici. È fondamentale ricercare un ossido semiconduttore ad ampio *energy gap*, che sia trasparente nella regione del visibile e dell'infrarosso per evitare la competizione con il colorante nell'assorbimento della radiazione. Inoltre, con l'assorbimento dei fotoni

dall'ossido semiconduttore si ha la generazione di coppie elettrone-lacune, con quest'ultime destinate alla ricombinazione con gli elettroni, e lo svilupparsi di reazioni di ossidazione con il colorante adsorbito o con il solvente dell'elettrolita, compromettendone l'integrità di questi [19].

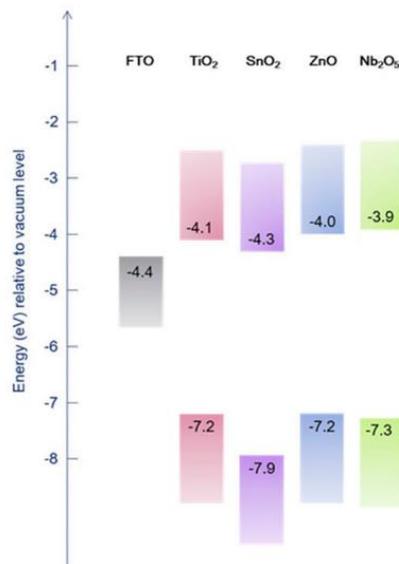


Figura 2.7: Diagramma dei livelli energetici dei più comuni ossidi semiconduttori utilizzati come fotoanodo nelle DSSC. La differenza tra il livello di valenza, in basso, ed il livello di conduzione, in alto, definisce l'energy gap del materiale [24].

TiO₂ è l'ossido semiconduttore più spesso utilizzato per realizzare gli anodi per le DSSC e con cui si ottengono le migliori prestazioni fotovoltaiche; ha il vantaggio di essere termodinamicamente stabile, economico, abbondante, non tossico e biocompatibile [27]. Il TiO₂ può presentarsi sottoforma di differenti strutture cristalline e generalmente la più utilizzata per le DSSC è l'anatasio che possiede una buona trasparenza, un ampio *energy gap* di 3.2 eV [27] ed un elevato livello energetico della banda di conduzione che permette di raggiungere un alto valore di V_{oc} [23]. Lo spessore dei fotoanodi in TiO₂ varia comunemente tra i 10 e i 20 μm , il *layer* mesoporoso è invece costituito da nanoparticelle di dimensione di 10-30 nm [23]. La porosità è fondamentale per permettere all'elettrolita di permeare in esso e raggiungere il colorante adsorbito; un livello appropriato di porosità è di 50-70% [23]. Lo svantaggio degli elettrodi in TiO₂ deriva dalle sue proprietà fotocatalitiche: in presenza luce UV può sviluppare delle reazioni chimiche con il colorante e con l'elettrolita che riducono la vita della DSSC (un modo per ridurre questa degenerazione del dispositivo è quello di impiegare uno strato compatto sulla

superficie del materiale poroso, illustrato nel paragrafo *Trattamenti al fotoanodo per incrementare l'efficienza*) [27].

SnO_2 è un altro ossido semiconduttore comunemente utilizzato per le DSSC. Possiede un *energy gap* più ampio rispetto al TiO_2 , 3.8 eV. Di conseguenza, i fenomeni indesiderati di assorbimento dello spettro luminoso sono ridotti, tuttavia, il livello della banda di conduzione è ad un livello energetico inferiore e quindi la tensione che la cella può generare è minore [27].

ZnO è ampiamente utilizzato per realizzare anodi mesoporosi per le DSSC, possiede *energy gap* e livello della banda di conduzione simili all'anatasio. Ha un'elevata mobilità elettronica, tuttavia, i dispositivi a base di questo materiale non hanno restituito *performance* più alte, in quanto il trasporto di carica non è un fattore fortemente limitante al funzionamento della cella [27]. L'interesse nei confronti di questo materiale deriva dalla possibilità di poterlo sintetizzare con molteplici tecniche ed ottenendo differenti nanostrutture caratterizzate da un'elevata cristallinità [25]. Il limite di questo materiale risiede nella scarsa stabilità chimica in condizioni acide e basiche, che richiede una particolare attenzione alle condizioni di adsorbimento del colorante ed alla scelta delle soluzioni utilizzate. Infatti, spesso i gruppi di ancoraggio del colorante sono carbossilici (di natura acida) e reagiscono con l'ossido causandone la dissoluzione; lo ione Zn^{2+} che si libera in soluzione forma dei complessi insolubili con i coloranti a base di rutenio N3 e N719 i quali precipitano nelle porosità dell'anodo. Questo fenomeno riduce la quantità di colorante attivo e diminuisce l'efficienza di iniezione delle cariche, portando ad un calo complessivo di efficienza [25].

2.4.2.1 Preparazione di elettrodi in TiO_2

Le caratteristiche microstrutturali, taglia e distribuzione delle particelle e livello di porosità influiscono fortemente sulle prestazioni fotovoltaiche; la qualità ed il tipo di fabbricazione degli anodi della DSSC è un aspetto centrale al fine di sviluppare un buon dispositivo [27].

Comunemente le nanoparticelle di TiO_2 sono preparate attraverso un processo di idrolisi dei precursori del titanio (per esempio, gli alcossidi di titanio) seguito dalla crescita dei cristalli idrotermale. La forma, le proprietà e la taglia delle particelle sono regolate attraverso le condizioni di processo [25]. Le nanoparticelle sono poi unite a solventi ed additivi per ottenere una pasta con proprietà reologiche tali da poter essere depositate uniformemente sul substrato vetroso attraverso *screen printing* o *doctor blading*. Incrementando lo spessore del fotoanodo aumenta la quantità di colorante assorbito e quindi la fotocorrente generata I_{sc} , tuttavia anche

i fenomeni di ricombinazione sono più marcati e quindi si assiste ad una riduzione della V_{oc} . La dimensione delle particelle influisce in modo analogo sulle caratteristiche fotovoltaiche, tanto più piccole quanto cresce la quantità di colorante adsorbito, ma crescono anche i fenomeni di ricombinazione che si sviluppano all'interfaccia con l'elettrolita. Infine, il *layer* è sinterizzato ad una temperatura di 450-550 °C per 60-90 min. Il processo di sinterizzazione influenza la percentuale di cristallinità e le interconnessioni tra le particelle: una temperatura maggiore di sinterizzazione incrementa la cristallinità e quindi l'efficienza di conversione grazie al più agevolato trasporto elettronico, tuttavia riduce anche la quantità di colorante adsorbito [27]. Gli additivi contenuti nella pasta o nello *slurry* di titania regolano le porosità che si ottengono al termine del processo di sinterizzazione, vengono utilizzati a tale scopo polimeri come il PEG (polietilenglicole) o l'etil-cellulosa [23].

Sono stati anche sviluppati anodi nanostrutturati per DSSC, utilizzando nanotubi di ossido semiconduttore, altamente ordinati ed orientati verticalmente, Figura 2.8. Questi elementi si caratterizzano per un'elevata capacità di trasporto elettronico, che limita i fenomeni di ricombinazione, ed un'elevata area superficiale che incrementa la quantità di colorante adsorbito [27]. Nanotubi in TiO_2 utilizzati come anodi nelle DSSC sono preparati per anodizzazione potenziostatica di un foglio di titanio metallico, sviluppando strutture con lunghezza inferiore ai 1000 μm , spessore 5-34 nm, diametro 23-340 nm e spazio tra tubi adiacenti 0-10 nm; tutte le dimensioni sono regolate dalle condizioni del processo [25]. Un'altra tecnica per ottenere nanotubi in TiO_2 prevede di utilizzare l'allumina come agente templante (preparato tramite anodizzazione di un foglio di alluminio) sul quale si deposita il precursore dell'ossido di titanio immergendo in un'opportuna soluzione. Tramite sinterizzazione si converte il precursore e per attacco chimico si elimina l'agente templante [25].

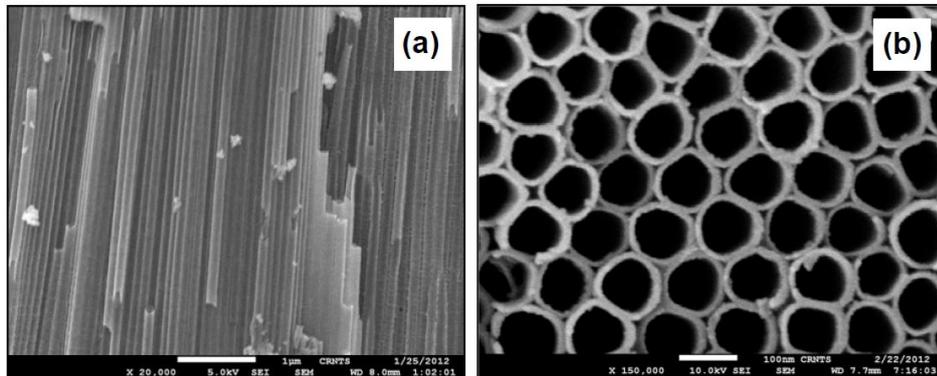


Figura 2.8: Anodo costituito da nanotubi in carbonio, a) vista frontale, b) vista trasversale [25].

Strutture mesoporose in TiO_2 con una stretta ed ordinata porosità si possono ottenere con una sintesi che utilizza un agente templante, come il Pluronic (copolimero anfifilico). Mediante *atomic layer deposition* (ALD) ed agente templante (nanoparticelle o *nanorod*) si preparano nanostrutture di ossidi metallici altamente ordinate, con un controllo dello spessore delle varie nanostrutture di precisione sub-nanometrica [25].

2.4.3 Colorante

Il colorante è la specie chimica che sensibilizza la superficie dell'anodo, interagisce con il fascio luminoso passando dal suo stato fondamentale con carica neutra ad uno stato eccitato e genera le coppie elettrone-lacuna. Il sensibilizzante organico è il principale elemento chiave da cui derivano le *performance* del dispositivo; i requisiti che deve soddisfare sono [11]:

- Assorbire efficacemente la luce solare, in particolare nelle frequenze del vicino-IR;
- Adsorbirsi saldamente alla superficie dell'ossido semiconduttore senza formare aggregati. Solitamente i gruppi chimici che permettono al colorante di legarsi alla superficie sono quelli carbossilici $-\text{COOH}$, solfonati $-\text{SO}_3$ e fosfonati $-\text{PO}(\text{OH})_2$;
- Possedere stati HOMO e LUMO con opportuni livelli energetici, come illustrato nel *paragrafo 2.3 Tensione e Corrente*;
- Essere stabile chimicamente e termicamente nel tempo.

Solo il primo *layer* di colorante adsorbito sull'ossido semiconduttore è in grado di iniettare efficacemente gli elettroni nel semiconduttore, i restanti *layer* sono

indesiderati e determinano una fonte di perdita (interagiscono con i fotoni, ma non sono in grado di portare l'elettrone in banda di conduzione). Per incrementare la quantità di colorante adsorbito al fine di aumentare le *performance* fotovoltaiche è necessario intervenire sulla struttura mesoporosa dell'ossido semiconduttore, estendendo la superficie attiva dove il colorante può adsorbirsi. Il tempo vita richiesto ad una DSSC è almeno di 15 anni durante il quale il colorante deve rimanere adsorbito alla superficie dell'ossido, restare chimicamente inalterato e continuando ad ossidarsi e ridursi per 10^8 cicli [23].

Sono stati sviluppati differenti tipi di colorante per le DSSC, i principali sono i complessi dei metalli ed i coloranti organici.

2.4.3.1 Complessi dei metalli

Questa classe di coloranti si caratterizza per l'ampio spettro di assorbimento della radiazione solare e per le buone proprietà fotovoltaiche che forniscono alla DSSC. Questi specie chimiche sono costituite da uno ione metallico centrale che lega gruppi ligandi come bipyridine o terpyridine, eventualmente sostituite con gruppi alchilici, arilici ed eterocicli per modificare le proprietà fotochimiche ed elettrochimiche al fine di incrementare le proprietà fotovoltaiche del dispositivo. I leganti contengono i gruppi ancoranti per l'adsorbimento sulla superficie dell'ossido e permettono la fotoeccitazione della molecola grazie a dei processi di trasferimento elettronico con il metallo. L'ancoraggio alla superficie dell'ossido semiconduttore influisce sull'efficienza di iniezione delle cariche in banda di conduzione, la natura dei gruppi leganti si ripercuote sullo spettro di assorbimento e sulla cinetica di rigenerazione; inoltre, impedisce l'aggregazione delle molecole di colorante sulla superficie del semiconduttore e regola i potenziali redox [25].

I complessi del rutenio sono i coloranti più comuni utilizzati per gli anodi in TiO_2 , con essi si sono sviluppati dispositivi con efficienze superiori al 10%; hanno un ampio spettro di assorbimento, opportuni livelli energetici, lungo tempo vita dello stato eccitato e buona stabilità elettrochimica [19]. La struttura chimica dei tipici complessi del rutenio sviluppati da Grätzel ed altri gruppi di ricerca sono mostrati in Figura 2.9.

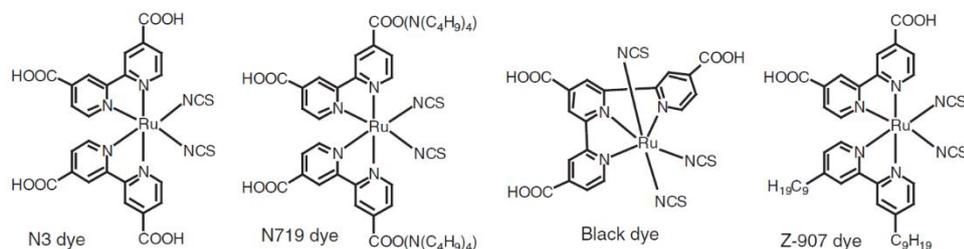


Figura 2.9: Struttura chimica dei coloranti per DSSC a base dei complessi del rutenio [23].

Il colorante denominato N3 è sensibile a gran parte dello spettro visibile, possiede la banda di assorbimento compresa tra 400-800 nm [7] ed ha tempo vita allo stato eccitato ≈ 20 ns [19]. Di successivo sviluppo sono i coloranti Black Dye ed N719 che possiedono uno spettro di assorbimento più ampio rispetto al colorante N3 e sono sensibili anche nella regione del vicino infrarosso, fino a 900 nm [23]. Come è possibile osservare in Tabella 2.1, il colorante influisce fortemente sulle *performance* fotovoltaiche delle DSSC.

Tabella 2.1: Performance fotovoltaiche di DSSC preparate con alcuni coloranti a base dei complessi del rutenio. AM 1.5, elettrodo in TiO_2 ed elettrolita a base iodio in solvente organico [23].

Colorante	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
N3	19.1	0.66	0.72	9.1
N719	17.7	0.85	0.75	11.2
Black Dye	20.9	0.74	0.72	11.1
Z-910	17.2	0.78	0.76	10.2

Sono stati sviluppati coloranti di altri complessi metallici a base di Re, Pt, Os, Cu e Fe [23], alcuni di essi rappresentati in Figura 2.10. Sono sensibili ad un più ampio spettro solare rispetto ai complessi del rutenio (per i complessi dell'osmio il range di sensibilità è 400-1100 nm), tuttavia i livelli energetici HOMO e LUMO non si accoppiano perfettamente con quelli degli altri componenti della DSSC e non si ottengono *performance* più elevate sostituendoli ai complessi del Ru [23].

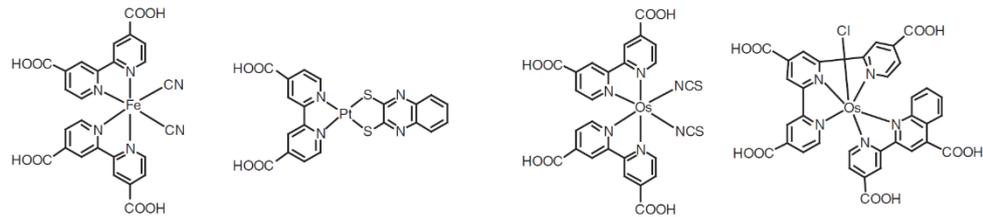


Figura 2.10: Strutture chimiche dei coloranti per DSSC a base dei complessi del Fe, Pt ed Os [23].

2.4.3.2 Coloranti organici

Il maggior svantaggio dei coloranti metallorganici è che non risultano adatti alla commercializzazione su larga scala per via dell'elevato costo ed alla limitata disponibilità dei metalli nobili come Ru, Pt e Os, allora come alternativa ad essi sono stati sviluppati i coloranti organici [23].

I coloranti organici possono essere sintetizzati con diverse strutture chimiche, il che permette di poter facilmente regolare i livelli energetici ed ottimizzando così le *performance* della DSSC. Sono ecocompatibili, possiedono ampi spettri di assorbimento ed hanno elevati coefficienti di estinzione molare [25], tuttavia hanno un'elevata tendenza all'aggregazione sulla superficie dell'ossido semiconduttore (fenomeno che può ridurre l'efficienza) [34]. Le DSSC basate su questa classe di coloranti hanno ottenuto efficienze superiori del 9% [25]. In Figura 2.11 sono presenti le strutture chimiche di alcuni coloranti organici.

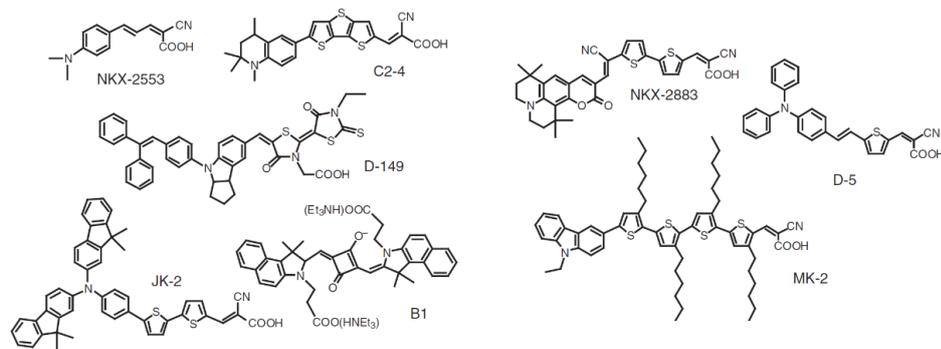


Figura 2.11: Strutture chimiche dei coloranti organici per DSSC [23].

Il processo di sensibilizzazione si svolge dopo la preparazione del *layer* di ossido semiconduttore sul substrato vetroso. Si prepara una soluzione di colorante e si immerge al suo interno l'anodo in modo tale da permettere l'adsorbimento di un *monolayer* di colorante sulla sua superficie. La soluzione ed il tempo di immersione dipendono dalle caratteristiche del colorante; per esempio, nel caso dei complessi

del rutenio la soluzione è preparata dissolvendo il colorante in concentrazione 0.2-0.3 mM in una miscela etanolo o ter-butanolo-acetonitrile 1:1 [23].

Per realizzare DSSC ad elevata efficienza è possibile eseguire delle co-sensibilizzazioni dell'ossido semiconduttore, utilizzando più coloranti con diversa banda di assorbimento al fine di incrementare la risposta spettrale. Un esempio è la co-sensibilizzazione utilizzando il Black Dye e il D131 che ha permesso di raggiungere efficienze dell'11% [27]. Si possono anche utilizzare più coloranti che hanno gruppi leganti che non competono per lo stesso sito di legame sulla superficie per incrementare la quantità di colorante capace di adsorbirsi sulla superficie, migliorando le *performance* del dispositivo [27].

2.4.4 Elettrolita

L'elettrolita è la specie chimica che riempie lo spazio tra gli elettrodi, contiene la coppia redox incaricata al trasporto di carica e della rigenerazione del colorante. Questo componente è quello che influenza in modo più significativo le *performance* e la stabilità della cella [18].

I requisiti che l'elettrolita deve soddisfare sono i seguenti [27]:

- Avere un'elevata conducibilità ionica ($>10^{-3}$ S/cm);
- Stabilire un buon contatto tra gli elettrodi. A tal fine deve essere capace di infiltrarsi nelle porosità del fotoanodo;
- Non causare il desorbimento del colorante;
- Non degradare o corrodere gli altri elementi della cella;
- Minimizzare l'assorbimento di luce nello stesso spettro di sensibilità del colorante;
- Essere stabile chimicamente e termicamente nel tempo;
- Possedere un opportuno potenziale redox, come illustrato nel paragrafo *2.3 Tensione e Corrente*;
- Rigenerare efficacemente il colorante [27] e possedere una bassa cinetica di ricombinazione con gli elettroni fotogenerati nell'ossido semiconduttore [28].

A seconda dello stato fisico dell'elettrolita possiamo distinguere tre tipologie di DSSC: liquide, quasi solide e solide [27].

2.4.4.1 DSSC a elettrolita liquido

Le DSSC liquide sono considerate le più valide e raggiungono le più elevate efficienze di conversione [36]. La soluzione liquida di elettrolita è costituita da un solvente organico nel quale sono disciolte le specie chimiche che forniscono la coppia redox con eventuali additivi per modificare le caratteristiche fotovoltaiche della cella [27].

Il solvente dell'elettrolita influenza le *performance* della cella nonostante non partecipi direttamente alle reazioni di ossidoriduzione caratteristiche del funzionamento della DSSC. Sono ricercati solventi con un' elevata costante dielettrica, una bassa viscosità ed un opportuno numero di donatore (l'entalpia di reazione con un forte accettore di elettroni, una sorta di basicità); incrementando il numero di donatore del solvente la cella sviluppa potenziali più alti e correnti più basse [18]. I solventi più comuni e le loro principali caratteristiche sono riportati in Tabella 2.2.

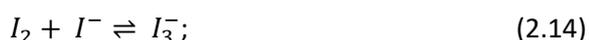
Tabella 2.2: Solventi organici utilizzati per le DSSC liquide e le loro principali caratteristiche [27].

Solvente	Viscosità a 25°C [cp]	Numero donatore	Costante dielettrica
Acetonitrile	0.37	14.1	35.9
3-metossipropionitrile	1.1	16.1	36.0
Carbonato di etilene	90.0	16.4	90.0
Carbonato di propilene	2.51	15.1	65.0
Γ-butilrolattone	1.73	18.0	42.0
N,N'-dimetilacetammide	0.90	27.8	37.8
N,N'-dimetilformammide	0.79	26.6	36.1
Dimetilsolfossido	2.00	29.8	46.5

Specie chimiche con diverso stato di ossidazione costituiscono la coppia redox. Le caratteristiche fotovoltaiche della cella sono influenzate dalla concentrazione degli ioni della coppia e dalla natura dei loro controioni [27], i quali influiscono fortemente sulla solubilità nei solventi, sulle cinetiche di rigenerazione [18] e, adsorbendosi sulla superficie dell'ossido semiconduttore, modificano il livello della banda di conduzione (in generale, incrementando il raggio del controione il livello E_{cb} trasla positivamente, aumenta il potenziale e diminuisce l'efficienza di iniezione) [18].

Ogni coppia redox possiede caratteristiche termodinamiche e cinetiche di reazione proprie. Sono state sviluppate coppie redox a base di complessi di cobalto, I^-/I_3^- o $SCN^-/(SCN)_3^-$, $SeCN^-/(SeCN)_3^-$, Br^-/Br_3^- , sistemi a base di zolfo, complessi del rame, ferrocene e derivati, radicali nitrossidi stabili [18].

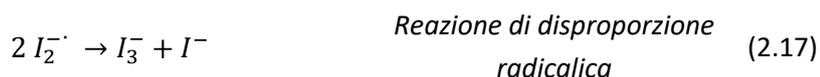
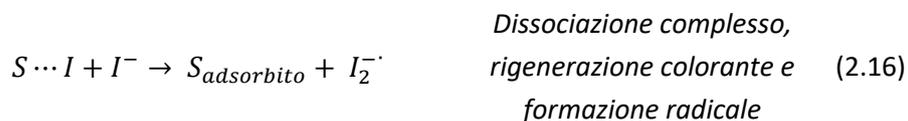
La più comune coppia redox utilizzata nelle DSSC è quella I^-/I_3^- , ha una buona solubilità nel solvente organico, non ha un elevato coefficiente di assorbimento, genera un buon potenziale, rigenera efficacemente il colorante e gode di una lenta cinetica di ricombinazione con l'elettrone fotogenerato [28]. La coppia redox è ottenuta miscelando iodio molecolare (I_2) con un suo sale ioduro [27], come per esempio NaI, KI o ioduro 1-propil-3-metilimidazolo (PMII) [18]. In soluzione il sale si dissocia in ioni, lo iodio reagisce con lo ione ioduro producendo lo ione triioduro I_3^- :



In presenza di solventi organici la *Reazione (2.14)* è spostata verso destra portando ad un'elevata concentrazione dello ione triioduro. La concentrazione degli ioni della coppia redox influisce direttamente sulle *performance* della DSSC dato che il potenziale redox è legato ad esse tramite la legge di Nernst [28]. La rigenerazione del colorante, *Reazione (2.3)*, descritta all'inizio del capitolo:



è il risultato di più sub-reazioni che coinvolgono anche il radicale I_2^- [28]:



In Figura 2.12 è rappresentato il diagramma energetico della DSSC, questa volta con particolare attenzione alla reazione di rigenerazione del colorante, che coinvolge anche il livello energetico del potenziale redox della coppia I_2^-/I^- .

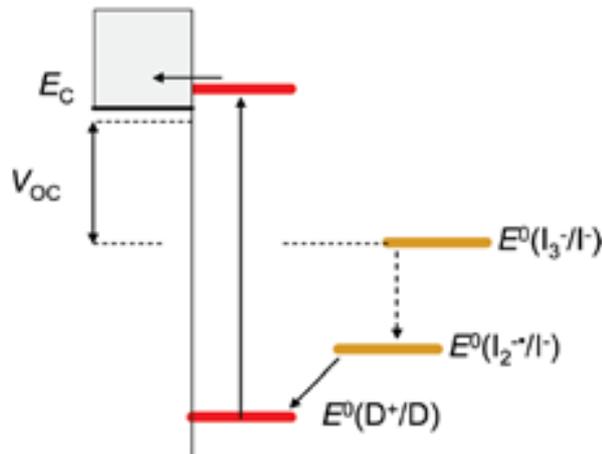


Figura 2.12: Diagramma energetico di una DSSC che utilizza come coppia redox I^-/I_3^- [27].

$E^0(I^-/I_3^-)$ è il potenziale redox della coppia I^-/I_3^- , pari a 0.25 V, $E^0(D^+/D)$ è il potenziale di ossidazione del colorante N3, pari a 1.1 V; la differenza di potenziale ≈ 0.75 V costituisce la *driving force* del processo di rigenerazione del colorante ossidato ed è una quota di energia spesa per il funzionamento della cella, che si sottrae al bilancio complessivo. Questo gap energetico nel caso della coppia redox I^-/I_3^- è considerato elevato, il che rende meno appetibile l'utilizzo di questa coppia rispetto ad altre comunemente utilizzate per lo sviluppo delle DSSC [27]. Un altro svantaggio della coppia redox a base iodio è legato alla sua natura corrosiva nei confronti del controelettrodo che limita la stabilità del dispositivo.

Un'altra comune coppia redox è Co^{3+}/Co^{2+} , che possiede il potenziale redox ad un livello energetico più basso e quindi un minore *gap* di rigenerazione del colorante [36], portando così ad una più elevata V_{OC} , come rappresentato in Figura 2.13.

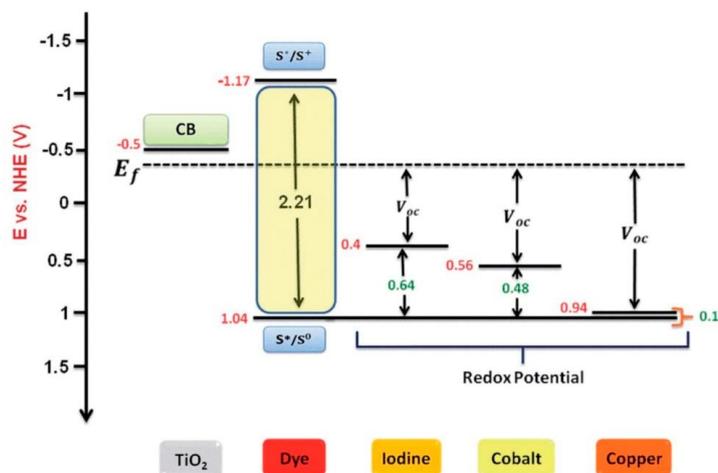


Figura 2.13: Rappresentazione dei livelli energetici del fotoanodo in TiO_2 , del colorante LEG4 e di diverse coppie redox, I^-/I_3^- , $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ e $\text{Cu}(\text{dpm})_2^{1+/2+}$ [36].

La coppia redox a base di cobalto si caratterizza per avere delle basse cinetiche di trasferimento elettronico: se la lenta reazione di riduzione della specie Co^{3+} riduce le reazioni di ricombinazione tra l'accettore della coppia redox e l'elettrone fotogenerato, la lenta reazione di rigenerazione del colorante limita le *performance* e favorisce le reazioni di ricombinazione tra il colorante ossidato e l'elettrone fotogenerato [19]. Per ottenere delle buone *performance* utilizzando questa coppia redox si richiede l'aggiunta di specie elettron-donatori, come la trifenilammina: questa specie reagisce velocemente con il colorante allo stato ossidato, bloccando le reazioni di ricombinazione, e successivamente reagisce con Co^{2+} completando la rigenerazione. Con questa coppia redox si sono sviluppati dispositivi con efficienze del 12.3% [27].

I solventi organici utilizzati per le DSSC liquide hanno alta pressione di vapore, alta volatilità ed elevata reattività nei confronti del colorante e del controlettrodo; di conseguenza, la stabilità della cella rischia di essere compromessa [8]. Si sono dunque sviluppate DSSC utilizzando i liquidi ionici, sali che si presentano allo stato liquido anche a temperatura ambiente e forniscono sia la coppia redox che il mezzo con cui le cariche sono trasportate [27], non sono volatili e tantomeno infiammabili [18]. Nonostante questi materiali possiedano un'alta viscosità, sono in grado di condurre efficacemente le cariche attraverso gli elettrodi, senza limitare la corrente. Il modo con cui trasportano la carica avviene attraverso il meccanismo di Grotthius: all'interno dell'elettrolita si genera un reticolo formato dall'alternanza di ioni ioduro/triioduro (nel caso di coppie redox a base di iodio) dove può avvenire un agevole passaggio di carica [27].

2.4.4.2 DSSC a elettrolita quasi solido

Per ridurre i problemi che derivano dalla fuoriuscita o dall'evaporazione del solvente, minando la stabilità dei dispositivi nel tempo, sono stati sviluppati elettroliti quasi-solidi, considerati come un ottimo compromesso tra efficienza e durabilità [18]. Queste specie chimiche si presentano con un reticolo tridimensionale, formatosi attraverso una reazione di gelazione, il quale intrappola al suo interno volumi di elettrolita liquido, contenenti sia la coppia redox che il solvente. Per produrre elettroliti quasi-solidi si utilizzano comunemente i materiali polimerici, termoplastici o termoindurenti [27].

Nel caso di elettroliti quasi-solidi a base di polimeri termoplastici si parte da una soluzione omogenea composta da polimero ed elettrolita liquido, ottenuta miscelando tra loro e scaldando opportunamente i reagenti; durante il raffreddamento il polimero indurisce intrappolando nella sua struttura l'elettrolita. Un esempio di agente gelificante è il copolimero vinilidenefluoruro-perfluoropropene [27]. Nel caso di elettroliti a base di polimeri termoindurenti, l'elettrolita liquido è intrappolato in una struttura tridimensionale formata attraverso legami chimici irreversibili, promossi da un riscaldamento e/o da specifici agenti reticolanti. Un esempio di agente gelificante è il copolimero dell'acido acrilico-glicole etilenico [27].

Si sono sviluppati anche elettroliti quasi-solidi aggiungendo all'elettrolita liquido delle nanoparticelle di silice, zirconia, allumina e titania (materiali non-conduttivi) o nanotubi di carbonio (materiali conduttivi). Le particelle conduttive trasportano con facilità la carica sulla loro superficie, mentre nel caso dei materiali non-conduttivi il trasporto di carica avviene attraverso un particolare fenomeno elettrochimico. Infatti, in questi ultimi sistemi i cationi dell'elettrolita sono adsorbiti sulla superficie delle nanoparticelle mentre gli anioni sono disposti attorno ad essere a causa delle forze elettrostatiche che si sviluppano tra ioni di carica opposta. Grazie a questa disposizione ordinata, mostrata in Figura 2.14, si instaura un meccanismo di trasporto Grotthius permettendo all'elettrolita di attraversare l'intero reticolo [27].

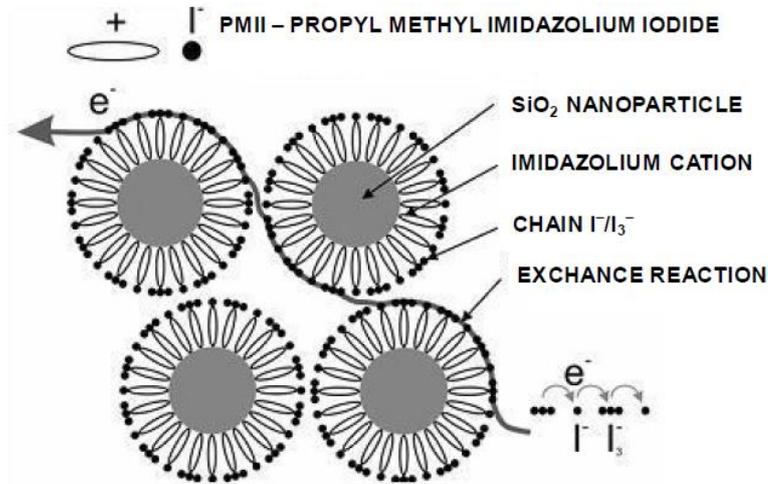


Figura 2.14: Illustrazione del meccanismo di Grotthuss di trasporto della carica in un elettrolita quasi-solido composto da nanoparticelle non conduttive [27].

2.4.4.3 DSSC a elettrolita solido

Nelle DSSC a stato solido si è sostituito l'elettrolita con un materiale solido conduttivo in grado di trasportare le cariche positive dal colorante al controelettrodo. Le principali caratteristiche del semiconduttore sono [27]:

- Elevata mobilità delle lacune;
- Trasparenza con una struttura amorfa;
- Buona permeabilità al fine di formare un contatto effettivo tra gli elettrodi;
- Il livello di valenza ad un potenziale maggiore del livello HOMO del colorante al fine di garantire una sua corretta rigenerazione.

Tipici materiali utilizzati come elettroliti a stato solido sono i semiconduttori di tipo-p come CuI, CuSCN, NiO e CuAlO₂, polimeri conduttivi con un'elevata capacità di trasporto delle lacune [27]. Un altro materiale utilizzato per sviluppare le DSSC solide è un composto polimerico contenente la coppia redox: aggiungendo il sale al materiale polimerico nascono delle interazioni acido/base tra i gruppi elettron-donatori della catena polimerica con i cationi del sale provocando la dissociazione in ioni. Il trasporto di carica si sviluppa attraverso il movimento degli ioni lungo il reticolo polimerico [27].

Il grande vantaggio delle DSSC a stato solido deriva dall'elevata stabilità nel tempo, tuttavia questi dispositivi hanno limitate efficienze di conversione (<5%) [8] a causa dello scarso contatto con gli elettrodi, dell'elevata cinetica delle reazioni di ricombinazione e della bassa mobilità della carica [27].

2.4.5 Controelettrodo

Il contro elettrodo è posto sul retro della cella ed ha la funzione di raccolta delle cariche, di chiusura del circuito elettrico e di rigenerazione dell'elettrolita. All'interfaccia catodo-elettrolita si svolge la reazione di riduzione dell'accettore della coppia redox (nel caso della coppia redox a base iodio, lo ione I_3^-) e a tal fine l'elettrodo deve possedere dell'elevate attività elettrocatalitiche. Quindi, al fine di incrementare la cinetica di reazione, permettere di raggiungere un'elevata efficienza di trasferimento di carica e ridurre le sovratensioni all'interfaccia [28], il substrato in TCO è ricoperto da un sottile *layer* di platino, grafite o polimeri conduttivi [33].

Per le DSSC si utilizza comunemente il Pt che possiede le migliori caratteristiche elettrochimiche, nonostante il costo sia maggiore rispetto agli altri materiali; uno spessore metallico di 2 nm risulta sufficiente per garantire le proprietà catalitiche del contro elettrodo [27]. Sono stati impiegati anche rivestimenti costituiti da nanoparticelle in Pt o nanotubi di carbonio, in grado di offrire una maggiore area superficiale rispetto ad un normale *layer*, incrementando la cinetica della reazione di riduzione dell'elettrolita e le *performance* del dispositivo [27].

2.4.6 Materiali sigillanti

Per chiudere la cella prevenendo la fuoriuscita dell'elettrolita, l'evaporazione del solvente ed evitare la contaminazione da parte di agenti esterni, si fa comunemente uso di materiali sigillanti termoplastici e/o resine termoindurenti [23].

Il Surlyn è il nome commerciale di una famiglia di resine ionomeriche termoplastiche prodotte da Du Pont; nello specifico, è un copolimero di etilene ed acido metacrilico. Questi materiali sono comunemente utilizzati come sigillanti per le DSSC e garantiscono una buona durabilità al dispositivo: possiedono un'elevata resistenza chimica e meccanica, e sono facilmente formabili anche a basse temperature [37, 38].

2.5 Trattamenti al fotoanodo per incrementare l'efficienza

2.5.1 Light scattering layer

Un modo per incrementare l'efficienza di conversione della DSSC è quello di accrescere la quantità di luce che il dispositivo è capace di raccogliere. A tal fine si ricopre il fotoanodo nanoporoso con un *layer* di particelle di più grossa dimensione per generare dei fenomeni di *scattering* che intrappolano il fascio luminoso all'interno del materiale, aumentando così l'assorbimento della luce [39], come mostrato in Figura 2.15.

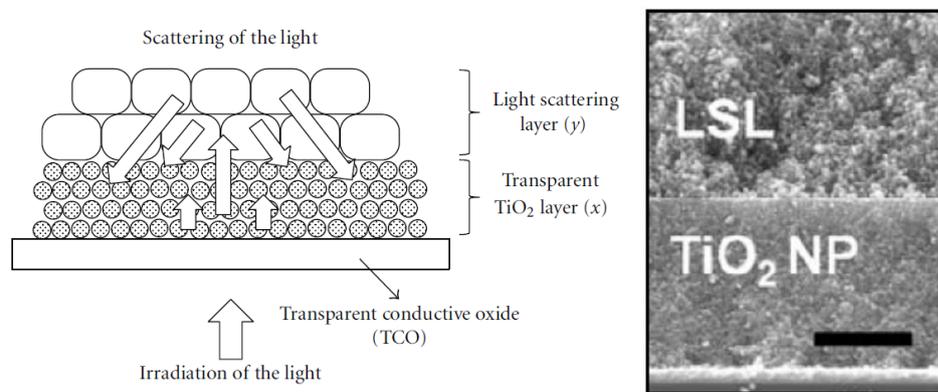


Figura 2.15: A sinistra è rappresentata la struttura del fotoanodo e l'effetto di scattering promosso dal layer, a destra è mostrata l'immagine SEM del doppio layer: LSL = light scattering layer, TiO_2 NP = nanoparticelle del layer mesoporoso [13].

La luce che non è assorbita dal fotoanodo colpisce lo *scattering layer*, dove viene diffusa dalle particelle, così parte di essa ritorna indietro dove può essere raccolta ed assorbita. Questa è una tecnologia introdotta da Usami e collaboratori nel 1997 ed oggi giorno è ampiamente utilizzata per incrementare le *performance* delle celle DSSC; un tipico *scattering layer* ha spessore di 9 μm ed è costituito da nanoparticelle di 100-400 nm [39].

Lo *scattering layer* può essere realizzato con differenti strutture e materiali: TiO_2 -anatasio, mix di TiO_2 -rutilo con ZrO_2 , particelle submicrometriche di TiO_2 , sfere cave di TiO_2 , strutture porose (vuoti) o strutture quasi-esagonali, porosità lamellari. I parametri che regolano il fenomeno dipendono dalla taglia delle particelle, dalla morfologia del *layer* e dallo spessore del fotoanodo [39].

Lo spessore dello *scattering layer* deve essere ottimizzato considerando che aumentando lo spessore:

- Crescono i fenomeni di scattering ed aumenta la quantità di colorante adsorbito sulla superficie dell'ossido: il fotoanodo è capace di assorbire una più elevata quantità di luce, in particolare per lunghezze d'onda elevate (400-600 nm), incrementando l'efficienza di raccolta luce LHE (illustrato nel *paragrafo 2.6 Caratterizzazione di dispositivi DSSC*).
- Si riduce il coefficiente di diffusione dell'elettrone (secondo il modello degli strati trappola) ed aumenta l'interfaccia ossido semiconduttore-elettrolita. Il tempo vita dell'elettrone τ_n diminuisce e così aumentano i fenomeni ricombinativi.

2.5.2 Ultrathin overcoating layer

Nel 1993 Nazeeruddin e collaboratori introdussero una modifica superficiale dell'anodo al fine di incrementare le *performance* del dispositivo mediante la deposizione di un sottile *layer* di TiO_2 tramite *chemical bath deposition* in una soluzione acquosa di TiCl_4 , seguita da un trattamento di sinterizzazione. Il processo lascia un guscio di TiO_2 -rutile ultra puro di spessore di 1 nm sulla superficie mesoporosa dell'anodo che aumenta la quantità di colorante adsorbito a seguito l'incremento della rugosità superficiale. Inoltre, il *layer* modifica i caratteristici livelli energetici dell'anodo, influenzando le caratteristiche fotovoltaiche del dispositivo: ricoprendo l'anodo in TiO_2 -anatase con il *layer* in TiO_2 -rutile il livello della banda di conduzione si sposta ad energie più basse migliorando l'efficienza di iniezione [25].

In generale, tale modifica si può eseguire ricoprendo la superficie dell'anodo con un sottile *layer* di un altro ossido semiconduttore (ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 e Y_2O_3) che possiede livello della banda di conduzione ad un livello energetico minore [40].

Il guscio può agire anche da barriera contro i processi ricombinati degli elettroni con il colorante e con l'elettrolita che si sviluppano lungo l'interfaccia dell'ossido semiconduttore. Quindi, un secondo effetto dell'*ultrathin overcoating layer* è quello di aumentare il tempo vita dell'elettrone e la densità elettronica in banda di conduzione, facendo crescere il coefficiente di diffusività e spostando il livello di Fermi ad un livello energetico più positivo. In questo modo il dispositivo è capace di generare una maggiore tensione [40].

L'*ultrathin layer* a base Al_2O_3 o MgO riduce inoltre l'attività fotocatalitica del TiO_2 in presenza luce UV ed aumenta quindi la stabilità della cella [27].

2.5.3 Light adsorption layer

Per incrementare la quantità di colorante adsorbito si può ricoprire la superficie dell'anodo con il *light adsorption layer*, un *layer* mesoporoso ad elevata superficie specifica che ha uno spessore di $\approx 10 \mu\text{m}$ costituito da particelle di dimensione di $\approx 20 \text{nm}$. Un aumento della quantità di colorante adsorbito all'anodo permette di incrementare la corrente che il dispositivo può generare [25].

2.5.4 Blocking layer

Il *blocking layer* è uno strato di materiale compatto in ossido semiconduttore ad ampio *energy gap*, come TiO_2 , ZnO , NbO , CaCO_3 , BaCO_3 , con uno spessore inferiore al μm , che ricopre il substrato di FTO ponendosi al di sotto del *layer* mesoporoso del fotoanodo [33].

Principalmente, il *layer* è impiegato per sopprimere i fenomeni ricombinativi all'interfaccia TiO_2/FTO , riducendo le perdite di potenza del dispositivo; inoltre, incrementa l'adesione del *layer* mesoporoso del fotoanodo con il vetro FTO, migliorando l'efficienza di iniezione delle cariche e quindi la fotocorrente prodotta [36]. In letteratura sono indicati anche altri meccanismi con cui esso interviene sul funzionamento della DSSC; tuttavia, le molteplici peculiarità, le caratteristiche, gli effetti e le differenti tecniche di deposizione del *blocking layer* impiegato come tecnologia al fine di incrementare le *performance* delle DSSC sono trattate approfonditamente nell'apposito *Capitolo 4 Blocking Layer*.

2.6 Caratterizzazione di dispositivi DSSC

Le *performance* di una DSSC si determinano valutando l'efficienza conversione dell'energia solare in elettricità, la stabilità nel tempo ed il costo complessivo che richiede lo sviluppo del dispositivo [27].

2.6.1 Misurazioni fotovoltaiche

I principali parametri elettrici della cella sono valutati attraverso delle misurazioni corrente-tensione sotto illuminazione di una lampada con uno spettro standardizzato: AM 1.5 ed irradianza 1000W/m^2 . L'analisi prevede la misurazione della corrente generata dal dispositivo attraverso un multimetro, variando la

tensione applicata tra gli elettrodi della DSSC. Si ottiene così la caratteristica curva corrente-tensione J-V, riportata in Figura 2.16:

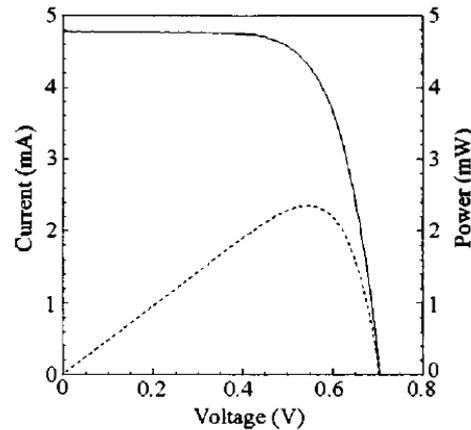


Figura 2.16: Curva corrente-tensione di una DSSC (linea continua) e potenza erogata (linea tratteggiata) [19].

I principali parametri fotovoltaici:

- V_{oc} [V]: massima tensione generata, in condizioni di circuito aperto;
- J_{sc} [A/m^2]: massima densità di corrente generata, in condizioni di cortocircuito;
- P_{max} [W/m^2]: massima potenza generata, al punto di massimo della curva dove si individuano anche J_{max} e V_{max} ;
- FF: fill factor;
- η : efficienza di conversione;

L'efficienza di conversione della cella solare è definita come il rapporto tra la massima potenza generata e la potenza solare incidente:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}} \quad (2.18)$$

La potenza massima si ottiene come prodotto tra fotocorrente e fotovoltaggio nel punto di massima potenza erogata in uscita. Viene descritta combinando il parametro FF ed i valori elettrici di J_{sc} e V_{oc} .

Il FF è una misura della qualità della cella solare, descrive l'effetto delle resistenze e del diodo sulla curva caratteristica J-V; può variare da 0 a 1, tanto più il valore si avvicina all'unità, tanto più la curva assume una forma rettangolare. I fenomeni parassiti come le resistenze ai contatti, l'energia per il trasporto di carica o le correnti di dispersione all'interno del dispositivo riducono il valore del FF.

Il FF è definito come:

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.19)$$

Dunque, l'efficienza di conversione è più comunemente definita come:

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.20)$$

2.6.2 Misurazione IPCE

L'efficienza di conversione dei fotoni incidenti in corrente elettrica *IPCE* (dall'inglese, *incident photon-to-current efficiency*), definita anche come efficienza quantica esterna della cella solare, descrive quanti fotoni sono convertiti in elettroni in funzione della lunghezza d'onda del fascio luminoso incidente in condizioni di cortocircuito, determinando la risposta spettrale del colorante. *IPCE* è definito dalla seguente equazione:

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{Elettroni fotogenerati}}{\text{Fotoni incidenti}} = 1240 \frac{J_{sc}}{\lambda \times P_{in}} \quad (2.21)$$

L'analisi dell' *IPCE* utilizza una lampada accoppiata ad un monocromatore, si interroga nell'intervallo di spettro desiderato (solitamente da 400 nm fino alla soglia di assorbimento del colorante) e si misura la corrente di cortocircuito, costruendo uno spettro come mostrato in Figura 2.17.

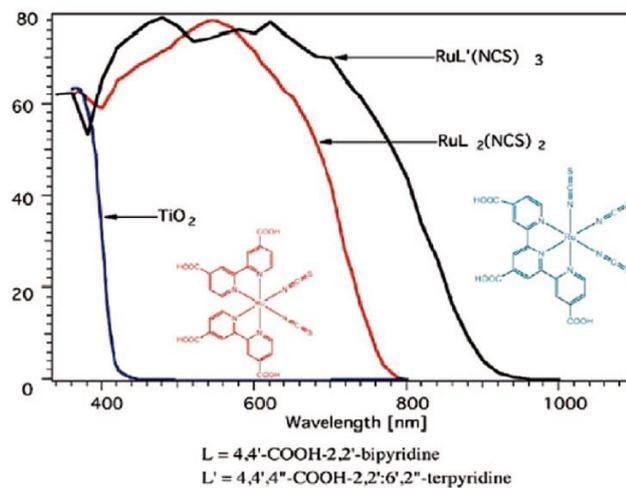


Figura 2.17: Spettro IPCE dei coloranti a base rutenio N3 (in rosso) ed N749 (in nero), e di un campione di TiO_2 nanocristallino. Nell'inserto è rappresentata la struttura chimica dei due coloranti [25]

IPCE dipende dall'efficienza di raccolta della luce LHE , dall'efficienza di iniezione degli elettroni dal colorante all'ossido semiconduttore η_{inj} , e dall'efficienza di raccolta cariche al controelettrodo η_{coll} . Quindi, è possibile esprimere l'IPCE anche come:

$$IPCE = LHE \times \eta_{inj} \times \eta_{coll} \quad (2.22)$$

L'efficienza di raccolta luce LHE è un parametro che descrive la capacità del colorante di assorbire i fotoni in funzione della lunghezza d'onda, è definita:

$$LHE(\lambda) = 1 - T = 1 - 10^{-A} \quad (2.23)$$

dove T è la trasmittanza ed A è l'assorbanza del fotoanodo. L'assorbanza dipende dal tipo di colorante adsorbito, dalla sua concentrazione, dal coefficiente di estinzione e dallo spessore dell'anodo.

2.6.3 Circuito elettrico DSSC

Il circuito elettrico che modella il funzionamento di una DSSC è stato sviluppato dai gruppi di ricerca di Bisquert e Grätzel utilizzando un modello di trasmissione lineare (TLM) [5]. Il circuito equivalente è rappresentato in Figura 2.18:

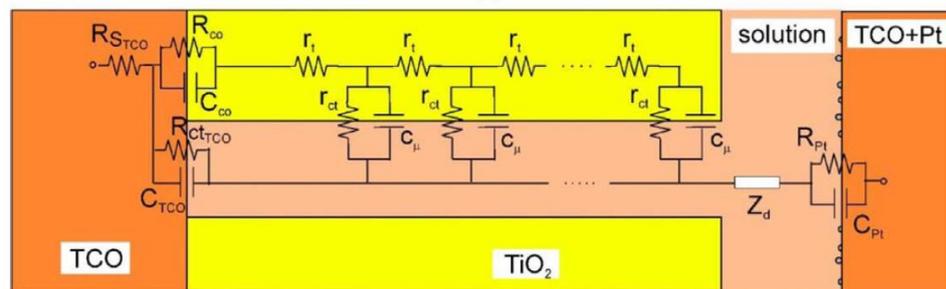


Figura 2.18: Circuito equivalente di una DSSC [27].

Il comportamento elettrico dello strato mesoporoso intriso della soluzione elettrolitica dove avvengono le ricombinazioni elettroniche è rappresentato da una serie infinita di piccoli circuiti elettrici elementari posti in parallelo tra loro. Ogni interfaccia di trasferimento elettronico corrisponde elettricamente ad un singolo circuito composto da una resistenza ed una capacità in parallelo, poste in contatto da una resistenza [6]:

- r_{ct} [Ωm]: resistenza della ricombinazione all'interfaccia TiO_2 /elettrolita;
- c_{μ} [F/m]: capacità chimica del fotoanodo;
- r_t [Ωm]: resistenza del trasporto elettronico nell'ossido semiconduttore;

Questa porzione centrale del circuito può essere descritta in una forma semplificata quando il potenziale applicato alla cella è vicino al valore di cortocircuito V_{oc} : in questa situazione l'ossido semiconduttore si trova in uno stato altamente conduttivo, tale da poter trascurare la resistenza al trasporto elettronico r_t al suo interno [6]. Il circuito equivalente semplificato è mostrato in Figura 2.19:

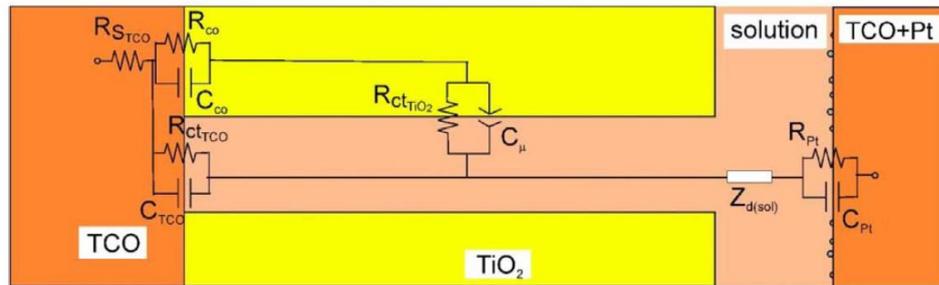


Figura 2.19: Circuito equivalente di una DSSC in uno stato altamente conduttivo [6].

Gli elementi elettrici che descrivono il circuito elettrico sono [6]:

- R_{ctTiO_2} [Ω]: resistenza totale della ricombinazione all'interfaccia TiO_2 /elettrolita;
- C_{μ} [F]: capacità chimica totale del fotoanodo;
- R_{STCO} [Ω]: resistenza in serie della cella, considera la resistenza del vetro e dei cavi elettrici;
- R_{co} [Ω]: resistenza di contatto all'interfaccia TiO_2 /FTO;
- C_{co} [F]: capacità di contatto all'interfaccia TiO_2 /FTO;
- R_{ctTCO} [Ω]: resistenza della ricombinazione all'interfaccia FTO/ TiO_2 , nel caso di un FTO nudo;
- C_{TCO} [F]: capacità del doppio strato all'anodo, all'interfaccia TCO/ TiO_2 ;
- Z_d [Ω]: impedenza di diffusione dell'elettrolita, tiene conto del trasporto di massa delle specie redox nella soluzione;
- R_{Pt} [Ω]: resistenza al trasferimento di carica al contro elettrodo, all'interfaccia Pt/elettrolita;
- C_{Pt} [F]: capacità del doppio strato al contro elettrodo, all'interfaccia Pt/elettrolita.

Si possono ulteriormente fare due semplificazioni al circuito equivalente [6]:

1. Le ricombinazioni all'interfaccia TiO_2/FTO possono essere considerate trascurabili rispetto alle ricombinazioni che avvengono all'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{elettrolita}$, e quindi il valore di R_{ctTCO} è irrilevante al calcolo dell'impedenza totale della cella;
2. La resistenza di contatto all'interfaccia TiO_2/FTO è molto piccola, tale da poter trascurare R_{co} .

Queste due semplificazioni sono in genere corrette, tuttavia dipendendo fortemente dalle condizioni di illuminazione, della presenza o meno e dalla natura del *Blocking Layer* [6].

Affinché siano chiari i concetti presentanti nei paragrafi che seguono sono richiamati alcuni fondamenti di elettrotecnica a cui sono aggiunte alcune nozioni necessarie per la descrizione di un sistema elettrochimico. L'impedenza di un generico elemento elettrico $Z(\omega, t)$ è calcolata attraverso la legge di Ohm, come rapporto tra tensione applicati ai capi $V(\omega, t)$ e corrente che fluisce al suo interno $I(\omega, t)$:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{i\vartheta} = |Z(\omega)| e^{i\vartheta} \quad (2.24)$$

dove, $|Z(\omega)|$ è il modulo dell'impedenza complessiva del sistema e ϑ è la sua fase. L'impedenza è scomponibile in due parti secondo la formula di Eulero, corrispondenti alla parte reale $Z'(\omega)$ ed alla parte immaginaria $Z''(\omega)$:

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)| (\cos\vartheta + j \sin\vartheta) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (2.25)$$

Il modulo e la fase dell'impedenza sono calcolate tramite:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (2.26)$$

$$\vartheta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right); \quad (2.27)$$

A seconda della natura elettrica possiamo suddividere tra loro elementi resistori, capacitori ed induttori che sono i componenti passivi basilari. Per descrivere i sistemi elettrochimici, come le DSSC, si utilizzano altri elementi quali gli elementi a fase costante CPE, l'elemento di Warburg e l'elemento corto di Warburg [6].

- Elementi resistori: applicando una tensione sinusoidale al resistore la corrente che fluisce al suo interno ha la stessa fase. Il valore dell'impedenza di un resistore è espresso dalla resistenza R :

$$Z_R(\omega, t) = R \quad (2.26)$$

- Elementi capacitivi: applicando una tensione sinusoidale al capacitore la corrente che fluisce al suo interno è pari a $I(t) = C (dV/dt)$, ed è sfasata di $-\pi/2$. L'impedenza di un capacitore è:

$$Z_C(\omega, t) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.27)$$

dove C è la capacità dell'elemento.

- Elementi induttivi: la relazione che lega la tensione sinusoidale applicata all'induttore con la corrente che fluisce al suo interno è $V(\omega, t) = L(dI/dt)$, in questo caso lo sfasamento tra i due è $+\pi/2$. L'impedenza di un induttore è:

$$Z_L(\omega, t) = j\omega L \quad (2.28)$$

dove L è l'induttanza dell'elemento.

- Gli elementi a fase costante CPE sono una generalizzazione della capacità convenzionale, in particolare vengono utilizzati in presenza di interfacce porose. L'impedenza dei CPE è:

$$Z_Q(\omega, t) = \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (2.29)$$

dove Q è il prefattore e β è l'indice del CPE. Quest'ultimo può variare da 0 ad 1 e rappresenta la deviazione dal comportamento capacitivo ideale. L'angolo di sfasamento è pari a $-\beta \pi/2$.

- L'elemento di Warburg rappresenta l'impedenza del processo di diffusione di un portatore di carica attraverso l'elettrolita, in uno spazio semi-infinito. L'impedenza di Warburg è:

$$Z_W(\omega, t) = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.30)$$

dove W è il parametro di Warburg. L'angolo di sfasamento è $-\pi/4$.

- L'elemento corto di Warburg rappresenta l'impedenza di un processo di diffusione di un portatore di carica attraverso l'elettrolita, in uno spazio finito. L'impedenza dell'elemento corto di Warburg è:

$$Z_{Ws}(\omega, t) = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\frac{j\omega}{\omega_d}\right) \quad (2.31)$$

dove R_d è la resistenza di diffusione e ω_d è la caratteristica frequenza di diffusione.

Riprendendo il circuito in Figura 2.19, l'impedenza totale della DSSC può essere dunque scritta come [5]:

$$Z = R_{STCO} + Z_{ph} + Z_d + Z_{CE} \quad (2.32)$$

dove R_{STCO} è la resistenza in serie, Z_{ph} è l'impedenza del fotoanodo, Z_d è l'impedenza di diffusione e Z_{CE} è l'impedenza del controlettrodo.

La resistenza in serie R_{STCO} considera le resistenze in serie dei cavi e sul piano dell'FTO; quest'ultimo contributo non può essere ridotto completamente poiché significherebbe utilizzare un materiale metallico al posto del vetro conduttivo, che porterebbe ad una riduzione della trasmittanza e della efficienza d'assorbimento della luce [27]. La resistenza in serie assume un valore costante per ogni condizione di lavoro [6].

L'impedenza del fotoanodo Z_{ph} si riferisce alle proprietà del trasporto di carica attraverso il semiconduttore (espresso dalla resistenza al trasporto elettronico r_t) e considera i fenomeni di ricombinazione all'interfaccia con l'elettrolita (espresso dalla resistenza totale della ricombinazione all'interfaccia TiO_2 /elettrolita R_{ct}). Il valore dell'impedenza del fotoanodo dipende fortemente dalle condizioni di lavoro, dall'illuminazione e potenziale applicato [6].

Come è stato già indicato, incrementando il potenziale applicato ed in condizioni di illuminazione la concentrazione degli elettroni in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore cresce, aumentando la conducibilità e potendo trascurare r_t . Anche la resistenza della ricombinazione R_{ct} dipende dal potenziale e dal livello di irradianza. In condizioni di illuminazione i fenomeni di ricombinazione sono favoriti ed il valore di resistenza diminuisce; questo fenomeno è conseguenza del fatto che in queste condizioni è presente un'elevata quantità di ioni I_3^- vicini all'interfaccia dell'ossido semiconduttore/elettrolita (che possono ricombinarsi con gli elettroni), che sono il prodotto della reazione di rigenerazione del colorante ossidato. Al contrario, in condizioni di buio i fenomeni di ricombinazione sono sfavoriti dato che gli ioni I_3^- si formano al controlettrodo, e per poter sviluppare dei fenomeni di

ricombinazione all'anodo è necessario che attraversino prima l'intera zona di diffusione [6].

La forma generale dell'impedenza al fotoanodo è descritta utilizzando gli elementi a fase costante CPE [6]:

$$Z_{ph} = \sqrt{\frac{R_{ct}R_t}{1 + (j\omega/\omega_n)^\beta}} \coth \left[\left(\frac{\omega_t}{\omega_n} \right)^{\beta/2} \sqrt{1 + (j\omega/\omega_n)^\beta} \right] \quad (2.33)$$

dove ω_t è la frequenza di diffusione nell'ossido semiconduttore mentre ω_n è la caratteristica frequenza di ricombinazione. L'inverso del loro valore corrisponde rispettivamente al tempo caratteristico di trasporto nell'ossido semiconduttore τ_t ed al tempo di ricombinazione τ_n :

$$\tau_t = \frac{1}{\omega_t} = (R_t Q)^{1/\beta} \quad (2.34)$$

$$\tau_n = \frac{1}{\omega_n} = (R_{ct} Q)^{1/\beta} \quad (2.35)$$

L'impedenza di diffusione dell'elettrolita Z_d considera la resistenza che la coppia redox incontra durante il moto diffusivo tra gli elettrodi. La formula utilizza gli elementi d'impedenza corti di Warburg:

$$Z_d = \frac{k_B T \delta}{N^2 e^2 C_{I_3^-} D_{I_3^-}} \quad (2.36)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, N è il numero degli elettroni trasferiti durante la reazione al contro elettrodo, δ è lo spessore del *layer* di diffusione, $C_{I_3^-}$ è la concentrazione dello ione I_3^- nel bulk e $D_{I_3^-}$ è il coefficiente di diffusione. Lo ione I^- non compare nella formula in quanto la sua concentrazione è maggiore rispetto allo ione I_3^- e si considera quindi quest'ultimo come elemento limitante del processo [6].

La caratteristica frequenza di diffusione ω_d è data da:

$$\omega_d = \frac{D_{I_3^-}}{\delta^2} \quad (2.37)$$

Incrementando lo spessore del *layer* di diffusione aumenta il valore di resistenza di diffusione, come si vede in Figura 2.20. All'intercetta, $\delta = 0$, il valore di impedenza non va a zero ma assume il valore di resistenza che l'elettrolita incontra al trasporto di carica all'interno delle porosità dell'anodo [27].

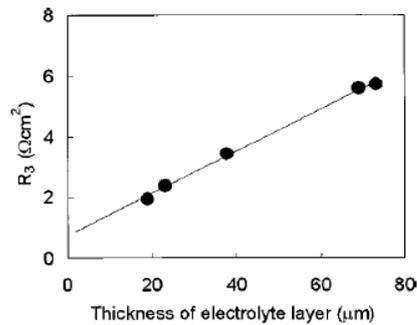


Figura 2.20: Dipendenza tra Z_d e spessore della zona di diffusione [27].

L'impedenza al contro elettrodo Z_{CE} si riferisce ai fenomeni di resistenza associati al trasferimento della carica all'interfaccia Pt/elettrolita; è data dalla formula [6]:

$$Z_{CE} = \frac{R_{Pt}}{1 + j\omega\tau_{Pt}} \quad (2.38)$$

dove R_{Pt} è la resistenza al trasferimento di carica, mentre τ_{Pt} è il tempo caratteristico di trasferimento. La resistenza al trasferimento di carica è descritta dall'equazione di Butler-Volmer [6]:

$$R_{Pt} = \frac{RT}{NF i^0} \quad (2.39)$$

dove R è la costante molare dei gas, F è la costante di Faraday e i^0 è la densità di corrente di scambio della reazione.

L'impedenza al contro elettrodo dipende dalle caratteristiche catalitiche dell'interfaccia e dalla rugosità della superficie dell'elettrodo: aumentando la rugosità aumenta la superficie esposta all'elettrolita così i fenomeni di trasferimento della carica sono accelerati, la resistenza diminuisce ed aumenta la corrente di cortocircuito della cella [27], come mostrato in Figura 2.21.

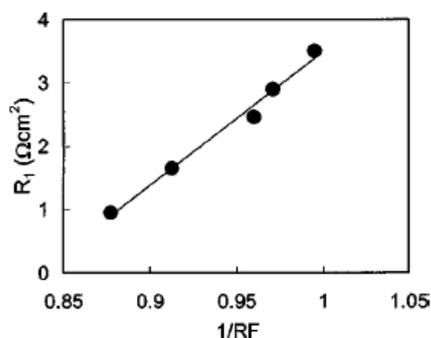


Figura 2.21: Dipendenza tra Z_{CE} e rugosità superficiale dell'elettrodo [27].

2.6.4 Analisi elettrochimica spettroscopica ad impedenza EIS

L'analisi elettrochimica spettroscopica ad impedenza EIS permette di valutare alcune proprietà dei sistemi elettrochimici ed i loro processi di scambio elettronico all'interfaccia; nella valutazione di una DSSC si studiano [6]:

- I fenomeni di trasferimento di carica al contro elettrodo;
- Il trasporto della carica attraverso il *layer* mesoporoso;
- I fenomeni di ricombinazione degli elettroni fotogenerati con l'accettore dell'elettrolita;
- Il trasporto di carica nell'elettrolita.

La misura spettroscopica ad impedenza è svolta applicando al sistema uno stimolo esterno composto da un potenziale alternato con forma sinusoidale $V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t)$, con ampiezza V_0 e frequenza $f = \omega/2\pi$, ed analizzando la risposta sottoforma di corrente elettrica $I(\omega, t)$, indagando uno spettro di frequenza che di solito è varia dal MHz fino a pochi mHz [6].

Il setup è composto da un potenziostato e di un analizzatore di risposta. La risposta del sistema elettrochimico deve essere contenuta in campo pseudolineare e per questa ragione l'ampiezza dello stimolo è molto piccola, di pochi mV. Altre condizioni da rispettare affinché l'analisi sia corretta sono i principi di causalità, stabilità e finitezza. Causalità significa che la risposta del sistema deve dipendere solo ed esclusivamente dal segnale di stimolazione (il potenziale applicato). Stabilità significa che il sistema rimane in uno stato stazionario fin quando avviene un'eccitazione esterna (il potenziale applicato) per poi ritornare quando l'eccitazione cessa. Finitezza significa che sia la parte immaginaria che quella reale dell'impedenza devono assumere dei valori finiti in tutto il range di frequenza d'analisi [6].

Comunemente l'EIS di una DSSC si svolge applicando al sistema il potenziale sinusoidale con un'ampiezza di pochi mV (10 mV) e potenziale fisso pari alla V_{oc} della cella ed indagando uno spettro di frequenza di $10^5 - 0.1$ Hz. Combinando la tensione applicata e misurando la risposta del sistema in corrente $I(\omega, t)$, si valuta il valore d'impedenza $Z(\omega, t)$ [6]. I risultati dell'analisi spettroscopica d'impedenza sono rappresentati utilizzando due differenti spettri, lo spettro di Nyquist in Figura 2.22 e lo spettro di Bode in Figura 2.23.

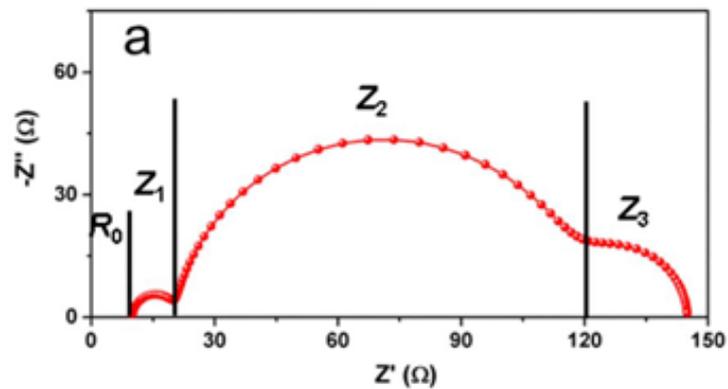


Figura 2.22: Spettro di Nyquist, rappresenta la parte immaginaria dell'impedenza $-Z''(\omega)$ in funzione di quella reale $Z'(\omega)$ [6].

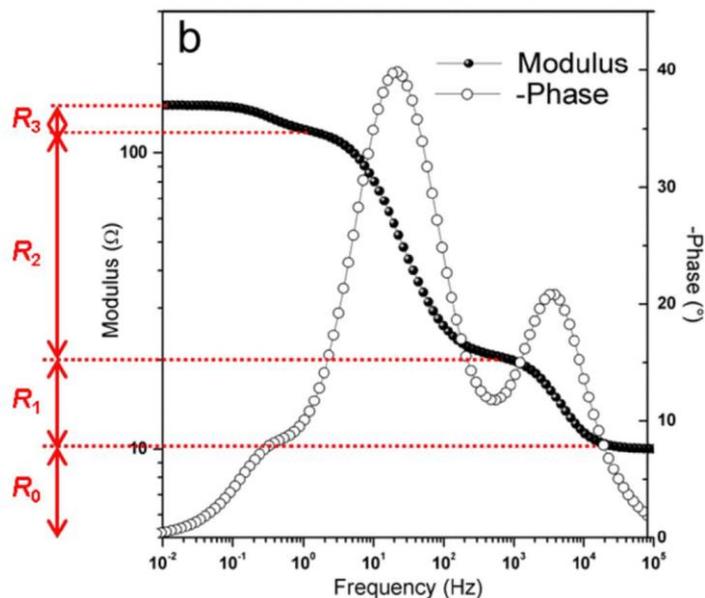


Figura 2.23: Spettro di Bode, rappresenta il modulo dell'impedenza $|Z(\omega)|$ e la fase $\vartheta(\omega)$ in funzione del logaritmo della frequenza [6].

Interrogando la DSSC nello spettro della frequenza si studiano i singoli processi ed i fenomeni che normalmente avvengono contemporaneamente durante il funzionamento. Infatti, come è già stato mostrato nei paragrafi precedenti, ogni fenomeno (trasferimento di carica al controlettrodo, trasporto di carica nell'ossido semiconduttore e ricombinazioni all'interfaccia, trasporto di carica nell'elettrolita) ha il tempo caratteristico di evoluzione diverso dagli altri. Quando l'analizzatore forza il sistema a lavorare alla particolare frequenza tale per cui la sua cinetica diventa predominante su tutte le altre sviluppa un segnale d'impedenza distinto [5]. I principali segnali d'impedenza degli spettri di Nyquist e Bode di una DSSC sono il risultato di quattro distinti fenomeni [6]:

1. Trasporto di carica al controlettrodo, ad alte frequenze ≈ 1 kHz. Nello spettro di Nyquist è indicato come l'arco Z_1 , mentre nello spettro di Bode è il primo picco R_1 .
2. Trasporto di carica all'interno dell'ossido semiconduttore mesoporoso e fenomeni di ricombinazione, nell'intervallo di medie frequenze compreso tra 1 Hz - 1 kHz. Nello spettro di Nyquist è indicato come l'ampio arco centrale Z_2 , mentre nello spettro di Bode è il picco R_2 .
3. Trasporto di carica attraverso l'elettrolita, a basse frequenze < 1 Hz. Nello spettro di Nyquist è indicato come l'arco finale Z_3 , mentre nello spettro di Bode è il picco R_3 .
4. Resistenze in serie dei cavi e sul piano dell'FTO. Nello spettro di Nyquist è indicato come R_0 pari alla distanza dall'origine e l'intercetta della curva ad alte frequenze.

Il diametro degli archi d'impedenza nello spettro di Nyquist è una stima del valore di resistenza di ogni singolo fenomeno.

2.6.5 Misure di invecchiamento

Una cella DSSC è progettata al fine di convertire energia solare in elettricità ed è necessario che mantenga nel tempo una sufficiente efficienza di conversione tale da rendere conveniente, economicamente ed energeticamente, l'investimento richiesto per lo sviluppo. Per permettere l'inserimento nel mercato fotovoltaico di questa nuova tecnologia non sono necessarie unicamente delle elevate prestazioni fotovoltaiche, ma è necessaria anche una buona stabilità nel tempo [41].

L'invecchiamento delle DSSC è fortemente dipendete dalle condizioni di carico, dalle condizioni ambientali (temperatura, umidità) e dall'irradianza: l'invecchiamento in condizioni *outdoor* può risultare molto differente da un

invecchiamento accelerato in laboratorio. Una sigillatura di bassa qualità nelle DSSC ad elettrolita liquido porta ad un rapido calo delle *performance* per l'evaporazione del solvente; comunemente, invece, l'invecchiamento di una DSSC che opera *outdoor* è attribuito ad un cambiamento composizionale nell'elettrolita (nel caso di elettroliti a base di iodio si osservano dei fenomeni di cristallizzazione) [6].

L'invecchiamento della cella è monitorato tramite misure fotovoltaiche di corrente-tensione che esaminano la variazione nel tempo dei principali parametri elettrici, come J_{sc} , V_{oc} , FF, η . Un'altra analisi con cui si valuta la stabilità nel tempo è la spettroscopia ad impedenza con la quale si monitorano come varino le resistenze e le capacità dei diversi elementi della cella e delle loro interfacce. Analisi qualitative sono svolte studiando le immagini ottenute tramite luminescenza, con le quali si può osservare l'eventuale presenza di *black spot* che segnano le zone di non-funzionamento o l'evoluzione dei fenomeni di cristallizzazione nell'elettrolita [41].

Capitolo 3

DSSC acquose

Lo sviluppo delle DSSC è stato promosso dall'intenzione di realizzare dei sistemi fotovoltaici elettrochimici che impiegassero materiali a basso impatto ambientale ed a costi contenuti. Le prime ricerche di Grätzel e dalla maggior parte della comunità scientifica che si occupavano del tema, si concentravano unicamente sull'utilizzo di coloranti ed elettroliti a base acquosa per lo sviluppo delle DSSC [18]. Purtroppo, le prestazioni fotovoltaiche e i valori di IPCE di questi prototipi non erano sufficienti (le massime efficienze di conversione erano del 2% a 0.07 sun) da essere considerati credibili ed in grado di resistere al successivo confronto con le DSSC basate su solventi aprotici (in grado di raggiungere *performance* ben superiori) [42]. Infatti, le DSSC più efficienti sono quelle a base di elettroliti liquidi che utilizzano come solvente una componente organica; la massima efficienza di conversione registrata è 14.3% (AM 1.5, 1000 W/m²), raggiunta con una cella che impiegava come solvente l'acetonitrile, come coppia redox Co(phen)₃^{3+/2+} (phen: 1,10-fenantrolina), co-sensibilizzata con i coloranti ADEKA-1 e LEG 4 ed equipaggiata con una barriera Schottky sopra al fotoanodo in TiO₂ [20].

Nonostante le DSSC *standard* (saranno definite in questo modo i dispositivi che impiegano come solvente una componente organica) vantino le più elevate prestazioni, oggi sono messe in discussione proprio per l'utilizzo del solvente organico, che ha un impatto ambientale non trascurabile, molto spesso è tossico e/o esplosivo e limita la stabilità della cella per la sua elevata tensione di vapore (può evaporare attraverso le sigillature). Inoltre, un ulteriore problema che si incontra nelle DSSC *standard* è la presenza di acqua o di umidità all'interno della cella, che ne riduce la stabilità e ne influenza le caratteristiche fotovoltaiche, ed è considerata come un elemento indesiderato quando si considerano sistemi che impiegano come solvente una componente organica. Comunemente, all'interno dei dispositivi si riscontrano tracce d'acqua, dato che permea facilmente attraverso la sigillatura polimerica, può entrarvi durante le operazioni di assemblaggio della

cella, essere già presente nelle porosità dell'ossido semiconduttore come specie adsorbita oppure essere nella soluzione elettrolitica e/o del colorante [18]. Recentemente, la comunità scientifica si è quindi nuovamente interessata all'impiego di elettroliti acquosi per lo sviluppo della DSSC. Come è presentato nei prossimi paragrafi, si sono dapprima dovuti individuare meccanismi con i quali l'acqua influisce sul funzionamento della cella e si sono ricercati nuovi coloranti idonei al sistema acquoso, in grado di evitare il desorbimento dalla superficie e permettere la permeazione dell'elettrolita all'interno delle porosità. Inoltre, sono state proposte delle modifiche superficiali all'anodo e sviluppati dei nuovi additivi affinché fosse possibile sviluppare dispositivi 100% acquosi con delle discrete efficienze e stabilità. Oggigiorno le DSSC che utilizzano unicamente l'acqua come solvente sono una realtà; nel 2015 Lin e collaboratori hanno registrato il raggiungimento di un'efficienza di conversione di 5.97% per una DSSC 100% acquosa che impiegava un colorante organico EO3 e come coppia redox TEMPO/ioduro [43], rappresentati in Figura 3.1.

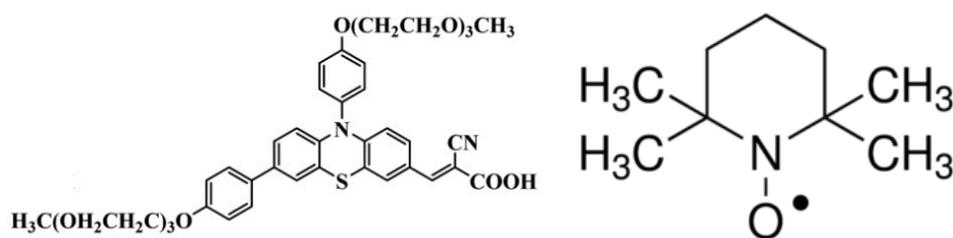


Figura 3.1: A sinistra è rappresentata la struttura chimica del mediatore redox TEMPO (cioè il radicale 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-ossido) [44]. A destra è rappresentata la struttura chimica del colorante EO3 [45].

Il più alto valore di efficienza di conversione di una DSSC 100% acquosa è di 7.02%, ottenuto a fine del 2019 dal gruppo di Bella. Il dispositivo impiega come colorante il D149 e come coppia redox I_3^-/I^- ; tuttavia, si distingue dai molti altri per possedere un catodo costituito da un vetro FTO ricoperto da un *layer* di polimero conduttivo, il cPEDOT, in Figura 3.2 [22].

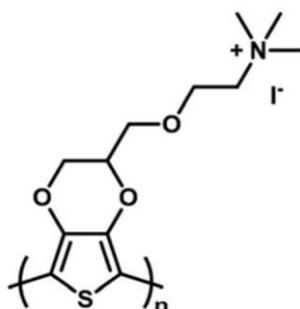


Figura 3.2: Struttura chimica del cPEDTO, cioè il poli(3,4-etilendiossiofene-iodurotrimetiletilammonio) [22].

3.1 Effetti della contaminazione dell'acqua

Nel 1998 Lindquist e collaboratori svolsero un primo studio sugli effetti della contaminazione d'acqua nelle DSSC, valutando come le *performance* del dispositivo ne venissero influenzate. Alla soluzione elettrolitica, a base di solvente organico aprotico LiI 0.10 M e I₂ 10 mM in MAN/H₂O (MAN = metossiacetonitrile), erano aggiunti diversi quantitativi di acqua al fine di osservare il cambiamento nelle caratteristiche elettriche. I risultati hanno mostrato che incrementando il contenuto di acqua la tensione di circuito aperto V_{oc} cresceva e la corrente di cortocircuito I_{sc} diminuiva [18].

L'incremento del V_{oc} è stato spiegato con la riduzione delle reazioni di ricombinazione degli elettroni fotogenerati con la specie I₃⁻ dell'elettrolita. Infatti, le molecole d'acqua tendono a chemisorbirsi sulla superficie dell'TiO₂ bloccando la reazione di ricombinazione. Tanto più è elevata la quantità di acqua tanto più è accentuata la riduzione delle reazioni di ricombinazione, e quindi maggiore la tensione di circuito aperto V_{oc} [18]. Come è mostrato in Figura 3.3, aumentando la concentrazione di acqua all'interno della soluzione elettrolitica aumenta il valore di V_{oc} .

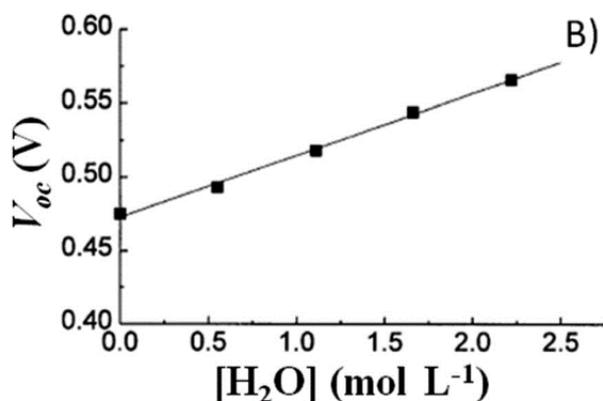


Figura 3.3: Variazione della tensione di circuito aperto V_{oc} a causa dell'aggiunto di acqua, misurata a 0.82 sun. Elettrolita: LiI 0.10 M, I₂ 10 mM in MAN/H₂O. Colorante: N3 [18].

Sono state formulate diverse ipotesi per spiegare la riduzione della I_{sc} a seguito dell'aggiunta d'acqua: l'acqua indebolisce le interazioni TiO₂-colorante favorendo il desorbimento del colorante dalla superficie dell'ossido semiconduttore, reagisce con il colorante sostituendosi al gruppo -NCS del ligando e cambia le proprietà di adsorbimento del colorante a seguito della variazione della polarità del solvente [18]. In Figura 3.4 è mostrata la riduzione della corrente di cortocircuito in funzione del contenuto d'acqua nella soluzione elettrolitica.

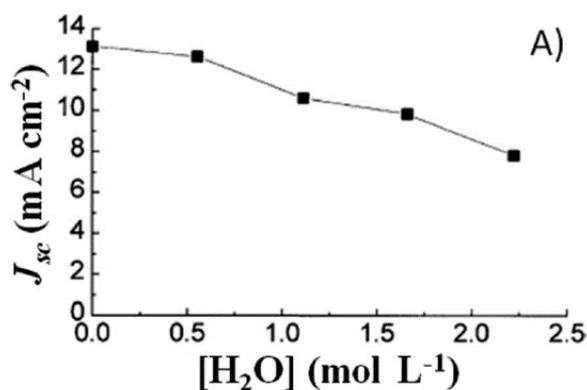


Figura 3.4: Variazione della tensione di circuito aperto I_{sc} a causa dell'aggiunto di acqua, misurata a 0.82 sun. Elettrolita: LiI 0.10 M, I₂ 10 mM in MAN/H₂O. Colorante: N3 [18].

Hagfeldt e collaboratori indagarono attraverso misure spettroscopiche come l'inquinamento d'acqua nella soluzione elettrolitica influenzasse la chimica del colorante N719; utilizzando un elettrolita con LiI 0.50 M e I₂ 50 mM in MPN (3-metossipropinitrile) con il 5 vol% di H₂O. Confrontando gli spettri FT-IR

(spettroscopia IR a trasformata di Fourier) del sistema incontaminato con quello inquinato dall'acqua, si è rilevata la diminuzione e l'allargamento del picco di assorbimento posto a 2100 cm^{-1} del ligando -NCS, e la nascita di un picco posto a 1575 cm^{-1} che deriva dalla deformazione simmetrica dell'angolo di legame della molecola H_2O legata chimicamente al colorante o alla superficie dell'ossido (Figura 3.5). L'analisi UV-VIS mostra un cambiamento delle proprietà di assorbimento del colorante, il picco di massimo assorbimento risulta spostato verso frequenze maggiori, da $\lambda_{\text{max}} = 551\text{ nm}$ del valore di riferimento a $\lambda_{\text{max}} = 529\text{ nm}$ (celle tenute sotto illuminazione) e $\lambda_{\text{max}} = 500\text{ nm}$ (celle tenute al buio), come riportato in Figura 3.5. Il team ha interpretato i risultati spettroscopici come la sostituzione del gruppo ligando -NCS del colorante con la molecola d'acqua o con l'anione OH^- [18].

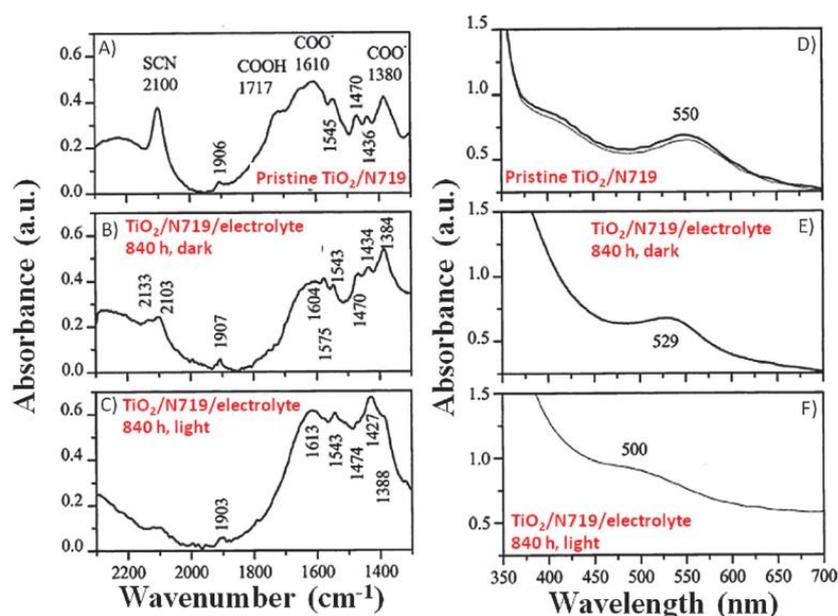


Figura 3.5: A sinistra sono presenti gli spettri FTIR mentre a destra gli spettri UV-VIS. Gli spettri in Figura A) e D) si riferiscono agli elettrodi di riferimento, non immersi in soluzione elettrolitica. Quelli B) e E) si riferiscono ai campioni immersi nella soluzione elettrolitica (LiI 0.50 M e I_2 50 mM in MPN, 5 vol% di H_2O) in condizioni di buio per 840 h. C) e F) si riferiscono ai campioni immersi nella medesima soluzione elettrolitica in condizioni di illuminazione per 840 h [18].

L'analisi DRIFT (spettroscopia IR a trasformata di Fourier a riflettanza diffusa) ha mostrato che l'intensità del picco di assorbimento del gruppo -NCS del colorante diminuisce con maggiore rapidità aumentando il contenuto d'acqua nella soluzione elettrolitica, LiI 0.50 M, I_2 50 mM, TBP 0.50 M in ACN (ACN = acetonitrile) [18], come è mostrato in Figura 3.6.

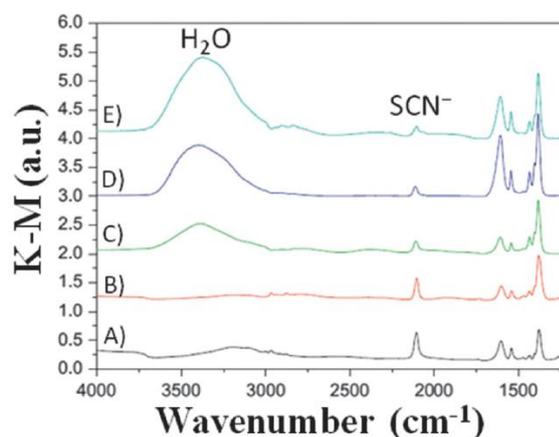


Figura 3.6: Spettri DRIFT dell'interfaccia N719/TiO₂ dei campioni immersi nella soluzione elettrolitica (LiI 0.50 M, I₂ 50 mM, TBP 0.50 M in ACN:H₂O) a diverso contenuto d'acqua per 192 h. A) Riferimento prima dell'immersione, B) 0%, C) 1%, D) 2%, E) 5% di H₂O [18].

Questi studi hanno evidenziato alcuni dei meccanismi con cui le molecole d'acqua interagiscono con il colorante compromettendo il funzionamento della cella, modificando le sue proprietà chimico-fisiche e di assorbimento della radiazione luminosa. Tuttavia, altri studi hanno evidenziato che il colorante non è il solo componente che ne è influenzato, ma anche la coppia redox dell'elettrolita può risentire della presenza di acqua.

Tributsch e collaboratori osservarono che le celle DSSC contaminate dall'acqua mostrano un impoverimento dello ione I₃⁻ nella soluzione elettrolitica (solvente: ACN). L'acqua può interagire con il TBP presente nell'elettrolita come additivo, incrementando la basicità della soluzione: lo ione I₃⁻ diventa instabile quando la soluzione è a pH 8-10, reagisce con le molecole d'acqua formando lo ione iodato IO₃⁻, che si lega alla superficie dell'ossido semiconduttore [18].

O'Regan e collaboratori indagarono nuovi elettroliti e coloranti al fine di migliorare le *performance* delle DSSC a base acquosa rispetto alle prime sviluppate all'inizio degli anni 90'. Il team utilizzò dei coloranti idrofobici TG6 e TS4, rappresentati in Figura 3.7, e come elettrolita una miscela di PMII (ioduro 1-propiril-3-metilimidazolo) 2 M, I₂ 0.05 M, GuSCN 0.1 M, TBP 0.5 in MPN; per valutare gli effetti della presenza d'acqua furono preparate sei soluzioni elettrolitiche con diversa frazione relativa H₂O:MPPM. Il team aggiunse il Triton X-100 come agente surfattante al fine di evitare la separazione di fase nella soluzione elettrolitica [42]

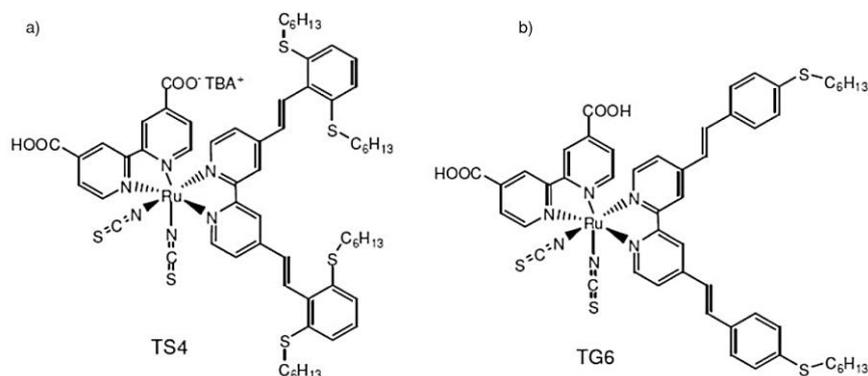


Figura 3.7: Struttura chimica dei coloranti idrofobici TS4 e TG6 utilizzati per l'esperimento [42].

In Tabella 3.1 sono schematizzate le caratteristiche fotovoltaiche delle celle preparate con diversa quantità d'acqua ed il potenziale redox dell'elettrolita (l'aggiunta di acqua provoca un incremento del potenziale a causa del cambiamento della concentrazione del solvente e quindi della solubilità della coppia redox) [42], ed in Figura 3.8 sono rappresentate le relative curve I-V.

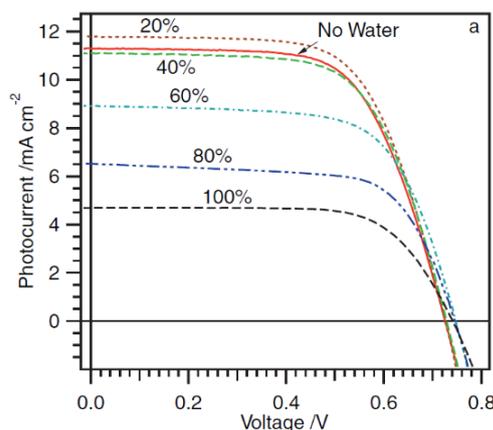


Figura 3.8: Curve tensione-corrente delle DSSC preparate con colorante TG6 e diverse quantità d'acqua nell'elettrolita, illuminazione AM 1.5 a 100 mW/cm² [42].

In generale, l'incremento della percentuale d'acqua nella soluzione elettrolitica diminuisce l'efficienza della cella, limitando la corrente che è in grado di generare; tuttavia, le celle con un contenuto d'acqua fino al 40% non mostrano una forte differenza di *performance* rispetto a quelle *standard*. Inoltre, l'impiego di coloranti idrofobici ha permesso di evitare il desorbimento dalla superficie dell'ossido, anche per le celle con un contenuto d'acqua del 100% [42].

Tabella 3.1: Caratteristiche fotovoltaiche delle DSSC preparate con il colorante TG6 e con elettrolita PMII 2 M, I₂ 0.05 M, GuSCN 0.1 M, TBP 0.5 in MPN:H₂O a diverse frazioni relative, ad 1 sun [42].

Contenuto d'acqua [%]	Potenziale redox [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF	Efficienza [%]
0	58	11.3	730	0.67	5.5
20	77	11.8	730	0.67	5.7
40	103	11.1	730	0.68	5.5
60	117	8.9	750	0.67	4.5
80	129	6.5	750	0.68	3.3
100	136	4.7	740	0.69	2.4

Confrontando il valore della corrente di cortocircuito J_{sc} con l'intensità luminosa incidente si evidenzia che il crollo della fotocorrente (per le celle che possiedono contenuti d'acqua superiori del 40%) non è riscontrabile a basse intensità luminose, fino a valori di illuminazione di 0.60 sun, Figura 3.9. Questo dimostra che il processo di iniezione degli elettroni fotogenerati, di rigenerazione del colorante e di diffusione della carica sono svolti efficacemente anche per le celle acquose per basse intensità di illuminazione. Ciò nonostante, per intensità luminose più elevate si assiste alla saturazione della corrente fotogenerata, impedendo che questa continui a crescere con l'illuminazione [42].

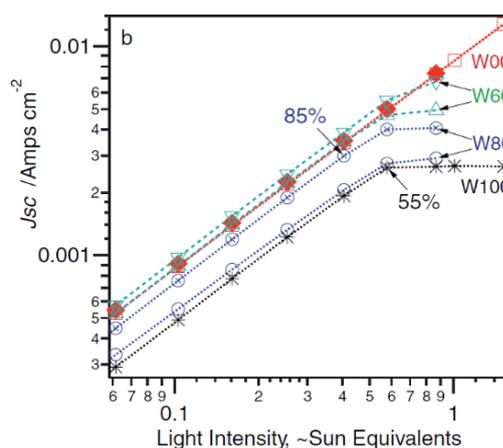


Figura 3.9: Confronto tra la corrente di cortocircuito J_{sc} con l'intensità luminosa. Le percentuali indicano la differenza relativa tra la cella standard priva di acqua (W00) con la cella di riferimento alla stessa intensità luminosa [42].

Il team individuò che nelle celle con un elevato contenuto d'acqua si sviluppano dei fenomeni di segregazione di fase dell'elettrolita che ostacolano la diffusione della coppia redox attraverso le porosità dell'anodo, e quindi limitano la corrente. Naturalmente, la segregazione si sviluppa solo nelle celle con elevati contenuti d'acqua, dove la tendenza alla separazione di fase è termodinamicamente favorita. Lo studio valutò anche la stabilità nel tempo delle DSSC, mostrando che l'efficienza di conversione resta abbastanza stabile anche per le celle che utilizzano un elettrolita acquoso [42], come mostrato in Figura 3.10.

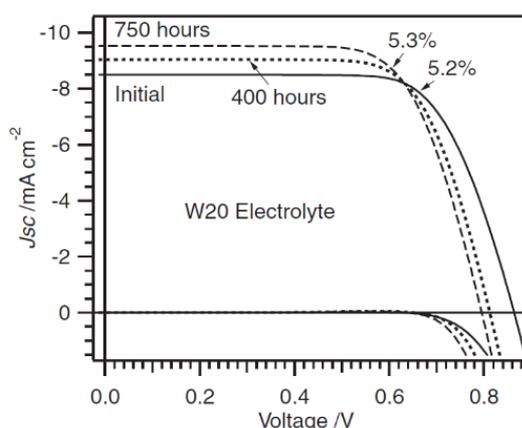


Figura 3.10: Curva J-V della cella con il 20% di contenuto d'acqua nella soluzione elettrolitica, tenuta sotto illuminazione continua ad 1 sun (filtro anti UV) dopo 400 h e dopo 750 h, in condizioni di cortocircuito [42].

Dunque, O'Regan e collaboratori mostrarono che la presenza d'acqua non altera i principali meccanismi di funzionamento, non rende inefficiente il dispositivo o instabile nel tempo. Rilevarono tuttavia che un elettrolita misto poteva limitare la corrente ad elevate intensità luminose, attraverso un meccanismo di segregazione nelle porosità dell'anodo; ciò può essere risolvibile con una più attenta progettazione della soluzione elettrolitica [42], o impiegando, per esempio, agenti surfattanti.

Frank e collaboratori valutarono come l'aggiunta di 10 vol% di H_2O nella soluzione elettrolitica influenzasse le prestazioni fotovoltaiche di DSSC *standard* con colorante Z907. Per l'esperimento sono state considerate due differenti soluzioni elettrolitiche, una che utilizzava come solvente il MPN, mentre l'altra utilizzava un mix di ACN:VAN (VAN = valeronitrile); la coppia redox era preparata con PMII 1.0 M e I_2 0.15 M, aggiungendo come additivi il GuSCN 0.10 M ed il NBBI 0.50 M (N-butilbenzimidazolo) [18].

I risultati sono schematizzati nella Tabella 3.2; in generale, l'aggiunta d'acqua in questo particolare sistema incrementa le *performance* fotovoltaiche, migliorando sia la corrente di cortocircuito J_{sc} e sia la tensione di circuito aperto V_{oc} . Infatti, le celle con il 10 vol% d'acqua registrano una maggiore concertazione di protoni interagenti con la superficie dell'ossido semiconduttore; questi permettono la formazione di molteplici gruppi idrossido -Ti-O-H. I protoni hanno l'effetto di spostare negativamente il livello della banda di conduzione, incrementando l'efficienza di iniezione e quindi la fotocorrente, e di ridurre i fenomeni di ricombinazione, aumentando quindi anche la fototensione [18].

Tabella 3.2: Confronto dei parametri fotovoltaici delle DSSC prive di acqua con quelle con il 10% di H_2O . Elettrolita: PMII 1.0 M, I_2 0.15 M, GuSCN 0.10 M, NBBI 0.50 M in MPN/ACN:VAN. Colorante: Z907 [18].

Solvente organico	H_2O [vol%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
MPN	0	15.77	0.647	0.658	6.72
MPN	10	16.15	0.662	0.643	6.87
ACN:VAN	0	14.63	0.661	0.725	7.01
ACN:VAN	10	15.67	0.680	0.706	7.52

Come conclusione, l'acqua può avere degli effetti deleteri sulle *performance* e sulla stabilità delle classiche DSSC ed è stata considerata per molti anni come un elemento inquinante, da evitare al fine di sviluppare dei dispositivi di qualità. Tuttavia, i più recenti studi hanno mostrato come contenute aggiunte d'acqua nella soluzione elettrolitica, accompagnate da attente ed opportune progettazioni dei componenti del sistema (per esempio la natura idrofobica/idrofilica del colorante), siano accettabili per il funzionamento della cella o addirittura possano migliorarne le *performance* senza ridurne la stabilità. I meccanismi con i quali l'acqua influisce sul sistema tuttavia sono vari e strettamente legati al sistema in questione e dipendono dalla quantità di acqua in soluzione, dalla natura e dal tipo di colorante ed elettrolita [18].

3.2 Componenti per le DSSC acquose

3.2.1 Elettroliti per DSSC acquose

Le prime coppie redox utilizzate per le DSSC acquose sono state I^-/I_3^- e Co_3^{3+}/Co_2^{2+} , esibendo le più elevate stabilità e *performance*. Comunemente, la coppia redox a base di iodio per DSSC acquose è preparata unendo in soluzione I_2 con lo ioduro di 1-propiril-3-metilimidazolo (PMII); quest'ultimo agisce anche come agente surfattante. Tuttavia, i principali svantaggi dell'utilizzo della coppia redox basata sullo iodio sono il non-trascurabile assorbimento della luce nel campo del visibile, alcuni fenomeni corrosivi che possono compromettere la funzionalità della cella e la formazione di IO_3^- quando in presenza di elettroliti acquosi [18].

Nel 2008 Teoh e collaboratori svilupparono delle DSSC acquose che utilizzano come coppia redox Ce^{3+}/Ce^{4+} accoppiata a differenti coloranti commerciali e naturali; la soluzione era preparata con $Ce(NO_3)_3$ 0.10 M e $Ce(NO_3)_4$ 50 mM in 35:65 EtOH:H₂O. Le DSSC sono state inoltre equipaggiate con la barriera di Schottky al fotoanodo al fine di incrementare l'efficienza di iniezione degli elettroni (la barriera Schottky ed i suoi effetti sulla DSSC sono illustrati nel paragrafo 3.3.2 *Funzionalizzazione superficie fotoanodo*). La migliore efficienza di conversione di 1.49% è stata raggiunta impiegando il colorante *Rhoeo spathace* [18].

Nel 2012 Spiccia e collaboratori introdussero per le DSSC acquose la coppia redox $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ che lavorava accoppiata al colorante MK-2; la soluzione era preparata con $K_4Fe(CN)_6$ 0.40 M, $K_3Fe(CN)_6$ 40 mM, KCl 0.10 M in H₂O, aggiungendo il Tween-20 (Polisorbato 20) 0.1 vol% come agente surfattante. Le DSSC hanno raggiunto delle alte efficienze di conversione, fino a 4.10%; tuttavia questi sistemi non possiedono un'elevata stabilità del tempo: le celle preparate mostravano un tenue desorbimento del colorante dalla superficie dell'ossido, ed erano affette da un calo di *performance* a causa della decomposizione del gruppo $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ per scissione di legame dovuto all'assorbimento di raggi UV, processo fotocatalizzato dal substrato in TiO₂ [18].

Sun e collaboratori svilupparono delle DSSC totalmente acquose con coppie redox a base tioli/di-solfuro accoppiate con il colorante D51, raggiungendo delle efficienze di conversione pari a 3.5%; tuttavia, anche per questo sistema, la stabilità è molto bassa e già dopo poche ore di illuminazione si può assistere ad un calo di efficienza fino al 63% rispetto al valore iniziale. La soluzione elettrolitica era preparata con TT-EMI⁺ 0.20 M, DTT 0.20 M, TBP 0.50, Triton X-100 1%vol in H₂O; in

Figura 3.11 sono mostrate le strutture chimiche della coppia redox e del colorante utilizzati dal team [18].

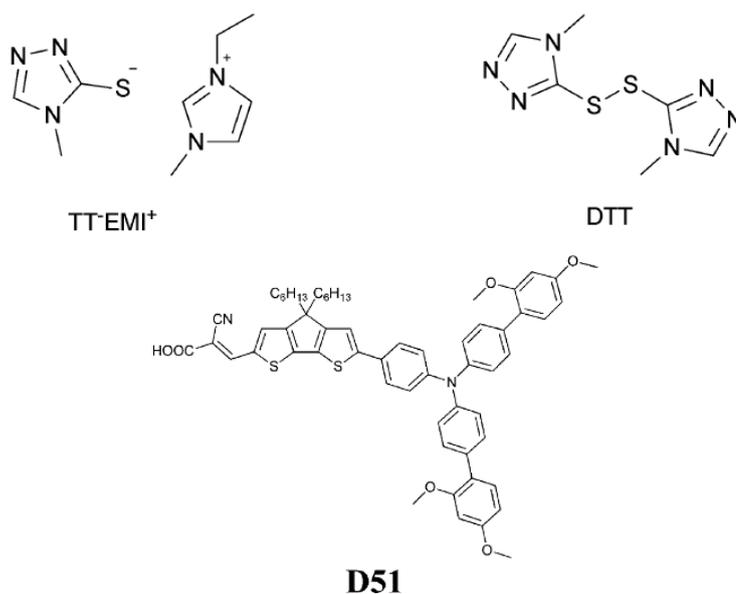


Figura 3.11: Strutture chimiche della coppia redox TT-EMI/DTT e del colorante D51 utilizzati da Sun e collaboratori [18].

Nel 2013 Spiccia e collaboratori svilupparono delle DSSC acquose utilizzando come coppia redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (tris2,2'-bipiridina), mostrata in Figura 3.12, che lavorava accoppiata al colorante MK-2. La soluzione elettrolitica era composta da $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 0.20 M, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 0.040 M, NMBI (N-metilbenzimidazolo) 0.70 M in H_2O ed aggiungendo 1 wt% di PEG 300 (polietilenglicole) come agente surfattante. L'efficienza di conversione raggiunta è stata di 4.2%, che risultava la più elevata mai registrata per una DSSC acquosa (fino all'anno in cui fu pubblicato l'articolo) [46].

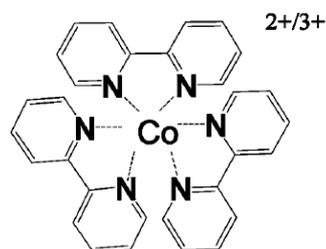


Figura 3.12: Struttura chimica del mediatore redox a base dei complessi del cobalto utilizzata dal team di Spiccia [46].

Il team valutò la stabilità delle DSSC acquose preparate con questa coppia redox a base di complessi del cobalto attraverso delle misurazioni fotovoltaiche condotte nel tempo. I risultati mostrano che questo sistema possiede un'elevata stabilità, capace di mantenere il 90% dell'efficienza iniziale anche dopo più di tre mesi (conservazione in condizioni di buio) [46]. In Figura 3.13 è mostrato un confronto di *performance* tra DSSC analoghe (medesimo colorante ed additivi) che impiegano però differenti coppie redox, a base $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ e a base $\text{Co}^{2+/3+}$ (tris2,2'-bipiridina).

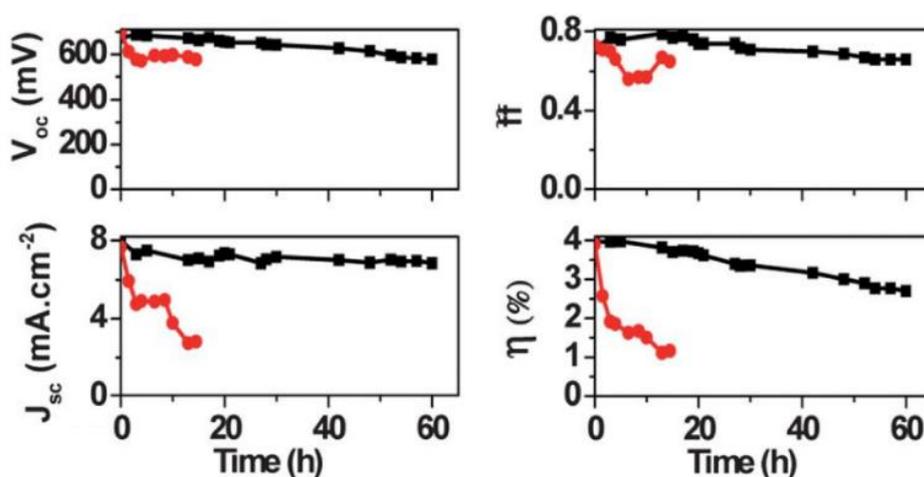


Figura 3.13: Risultati del test di stabilità delle celle DSSC acquose, illuminazione di $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. In nero: dispositivi con elettrolita a base cobalto, in rosso elettrolita a base di ferrocene [46].

3.2.2 Coloranti per DSSC acquose

I primi coloranti utilizzati per le DSSC acquose furono gli stessi utilizzati nei dispositivi tradizionali e non si mostrarono adatti a lavorare nei nuovi sistemi acquosi. Infatti, queste specie chimiche a base organica o organometallica comunemente hanno una natura idrofila che, in contatto con la soluzione acquosa dell'elettrolita, ne provoca il desorbimento dalla superficie dell'ossido semiconduttore, compromettendo la stabilità della DSSC. Tuttavia, l'utilizzo di un composto totalmente idrofobo non risulta essere una scelta corretta: se a seguito dell'adsorbimento del colorante l'anodo sviluppasse una forte idrofobicità, l'elettrolita non bagnerebbe efficacemente la superficie dell'ossido semiconduttore e non sarebbe in grado di permeare all'interno delle porosità, riducendo l'interfaccia attiva e limitando le efficienze di conversione [18].

Grätzel e collaboratori proposero di sintetizzare dei coloranti che avessero lunghe catene apolari, con delle caratteristiche, in grado di impedire il desorbimento dall'ossido semiconduttore, ma permettere comunque di far avvicinare l'elettrolita

alla superficie e farlo permeare all'interno delle porosità. Uno dei nuovi coloranti sviluppati dal team è un complesso a base di rutenio [Ru(4,4'-dicarbossi-2,2'-bipiridina) (4-metil-4'-esadecil-2,2'-bipiridina)], che si distingue appunto per possedere delle porzioni alifatiche che incrementano l'idrofobicità del composto. Il team confrontò le caratteristiche fotovoltaiche e la stabilità delle DSSC che impiegavano questo nuovo colorante con quelle che utilizzano il colorante N3 e valutarono il comportamento con diversi contenuti di acqua [18]. I risultati sono rappresentati in Figura 3.14, ed è evidente come il colorante idrofobico sviluppato dal team (Figura 3.14 B) mostri delle migliori *performance* ed una maggiore stabilità rispetto al colorante N3 (Figura 3.14 A).

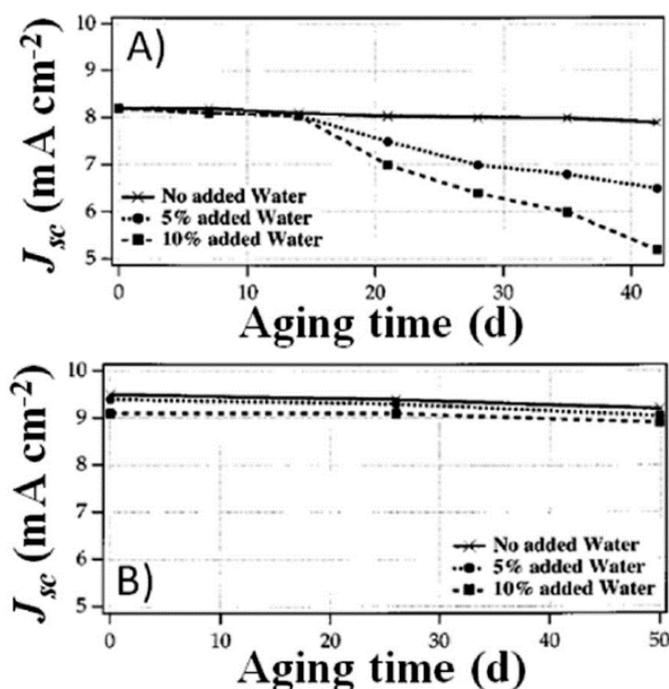


Figura 3.14: Analisi delle stabilità delle DSSC, in A) è rappresentata la corrente di cortocircuito della cella assemblata con il colorante N3, invece in B) della cella con il colorante [Ru(4,4'-dicarbossi-2,2'-bipiridina) (4-metil-4'-esadecil-2,2'-bipiridina)]. Elettrolita: I_2 10 mM in HMII (ioduro di 1-esil-3-metilimidazolio). Si valutano le performance con diverse aggiunte di acqua [18].

Galliano e collaboratori esaminarono il comportamento di nove coloranti selezionati in base alle loro differenti proprietà di assorbimento della luce, struttura chimica e natura idrofobica/idrofilica, al fine di individuare quali siano le caratteristiche del colorante che lo rendano idoneo per essere efficacemente impiegato per le DSSC acquose [21]. In Figura 3.15, 3.16, 3.17 sono rappresentate

le strutture chimiche dei coloranti: in giallo è evidenziato il gruppo funzionale principale, in azzurro il gruppo ancorante, in verde le catene laterali.

Attraverso delle misure spettroscopiche UV/Vis, il team valutò la resistenza al desorbimento dalla superficie dell'ossido semiconduttore e la variazione dello spettro di assorbimento della luce dopo un certo tempo di immersione in una acqua (condizioni di buio) [21].

I coloranti D35, D131, D205, D149 e MK2 si caratterizzano per avere una natura idrofoba ed hanno come elementi ancoranti il gruppo cianoacrilato -CN-COOH (D131, D35, MK2) e il gruppo carbossilico -COOH (D149, D205). Dopo essere stati a contatto con una soluzione acquosa, tutti questi coloranti non mostrano alcun cambiamento nello spettro d'assorbimento ed hanno la migliore resistenza al desorbimento dalla superficie dell'ossido semiconduttore. Questo comportamento è dovuto alla loro elevata idrofobicità (gli angoli di contatto con la superficie di TiO₂ sono i più elevati, superando i 90° nell'istante in cui è depositata la goccia) che limita le interazioni con l'acqua [21].

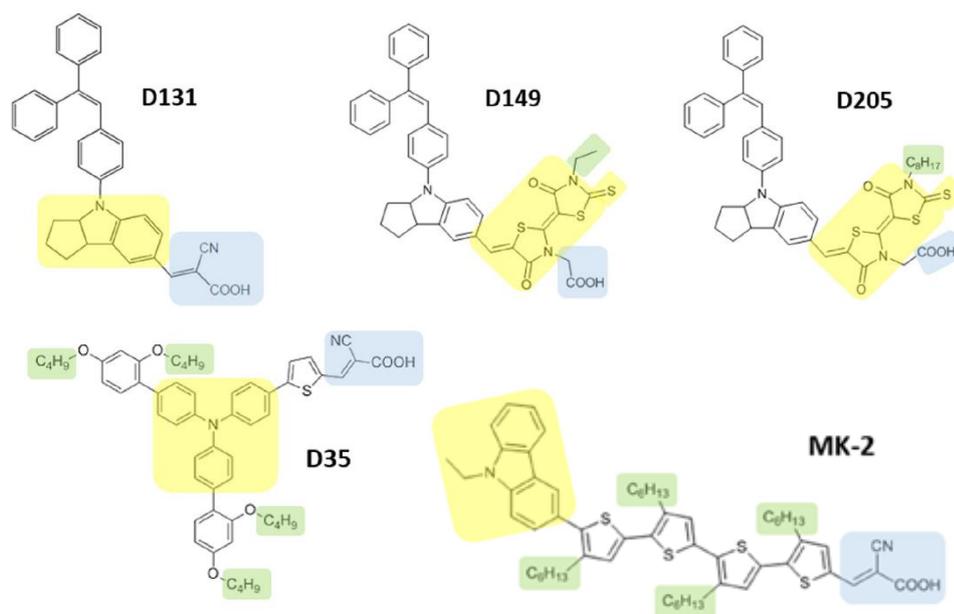


Figura 3.15: Struttura chimica dei coloranti idrofobici [21].

I coloranti VG10-C8 e VG11-C2 hanno una natura debolmente idrofoba, entrambi possiedono due elementi ancoranti carbossilici -COOH. Dopo l'immersione nella soluzione acquosa, il colorante VG11-C2 mostra una variazione dello spettro d'assorbimento causata dall'interazione dell'acqua con il gruppo polare malonitrile ed una rapida cinetica di desorbimento dalla superficie dell'ossido. Invece, nel caso

del colorante VG10-C8, non si assiste ad una variazione dello spettro d'assorbimento e si distingue per possedere una bassa tendenza al desorbimento. Nonostante le strutture chimiche dei due coloranti siano molto simili, il VG10-C8 possiede delle più lunghe catene idrofobe rispetto al VG11-C2 che limitano l'interazione del gruppo funzionale malonitrile e dei gruppi ancoranti con la molecola d'acqua [21].

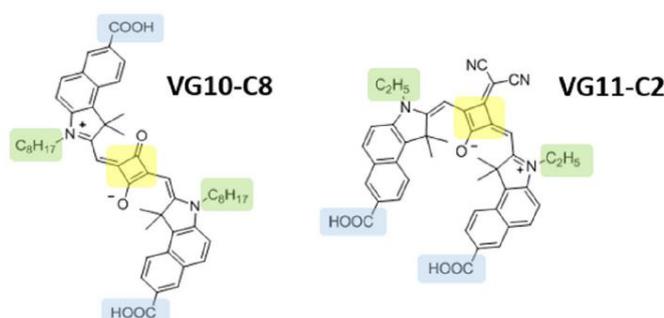


Figura 3.16: Struttura chimica dei coloranti VG10-C8 e VG11-C2 [21].

I coloranti a base organometallica hanno differente carattere di idrofilia: l'N719 ha una natura idrofila, mentre lo Z907 possiede uno scheletro di catene non polari alchiliche tali da fornire un certo grado di idrofobia. Entrambi hanno come elementi ancoranti due gruppi carbossilici -COOH. Dopo l'immersione nella soluzione acquosa, il colorante N719 mostra una variazione dello spettro di assorbimento a causa della sostituzione del gruppo -NCS con la molecola d'acqua o con l'anione OH⁻, e tende a desorbire dalla superficie dell'ossido in meno di due ore. Anche per il colorante Z907 si assiste ad un cambiamento di spettro di assorbimento, tuttavia le lunghe catene idrofobe incrementano la stabilità del colorante tanto che in condizioni meno severe (a minori concentrazioni di H₂O) queste possono prevenire le interazioni del gruppo -NCS con l'acqua ed il desorbimento dalla superficie. Quindi, il team concluse che il colorante Z907 può essere considerato resistente all'acqua [21].

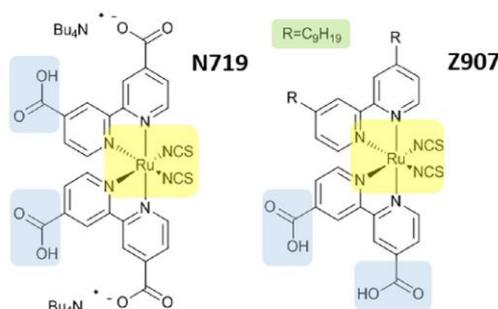
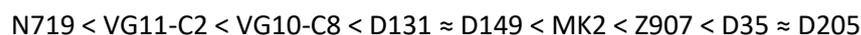


Figura 3.17: Struttura chimica dei coloranti a base organometallica [21].

Il team misurò l'angolo di contatto dei nove coloranti con la superficie dell'ossido semiconduttore in TiO₂, monitorando la variazione nel tempo. Dal valore iniziale, i coloranti idrofobici mostravano una riduzione di angolo di contatto, mentre quelli idrofilici un aumento, per poi stabilizzarsi dopo una settimana nel range compreso tra 50°-70°. I coloranti si posizionarono nel seguente ordine di idrofobia (l'angolo di contatto cresce da sinistra verso destra) [21]:



Nonostante il colorante N719 sia il più idrofilo e possieda un'alta tendenza al desorbimento dalla superficie (in meno di due ore) è stato comunque utilizzato per lo sviluppo di DSSC con elettrolita 100% acquoso, ottenendo discreti risultati (3.96% di efficienza iniziale con un calo del 37% dopo 50 giorni). Infatti, il suo utilizzo per lo sviluppo di DSSC acquose è stato reso possibile grazie all'utilizzo di agenti surfattanti, che hanno incrementato la bagnabilità con la superficie e riducendo così la tendenza al desorbimento [21]. In conclusione, la stabilità dei coloranti nell'ambiente acquoso dipende dal tipo di elementi ancoranti e dalla dimensione dei gruppi idrofobici: questi sono in grado di prevenire l'interazione della molecola d'acqua con i gruppi ligandi del colorante, evitando le reazioni di scambio e riducendo la cinetica di desorbimento dalla superficie. Gruppi idrofobi ingombranti, costituiti da catene alchiliche di lunghezza $\geq C_4$, possono prevenire il desorbimento del colorante [21].

L'analisi dei coloranti non si conclude valutando unicamente la stabilità del composto in ambiente acquoso, ma deve tener conto anche delle *performance* fotovoltaiche che il dispositivo fornisce. Si sono dunque confrontate le caratteristiche delle DSSC sviluppate con questi coloranti, utilizzando un elettrolita acquoso preparato con NaI 0.50 M e I₂ 25 mM senza l'impiego di additivi o agenti surfattanti. Trascurando il fatto che tutte le celle mostrarono delle basse fotocorrenti (il migliore risultato è stato ottenuto utilizzando il colorante D131 con

un'efficienza di 0.2% ed una corrente di 0.64 mA/cm²) si individuò come la forza elettromotrice del processo di rigenerazione del colorante da parte dell'accettore dell'elettrolita fosse uno dei principali fattori che potesse influenzare la J_{sc} delle celle. I coloranti considerati per l'esperimento si collocano nel seguente ordine in termini di *driving force* del processo di rigenerazione, in valore assoluto (i dati sono stati rilevati nel caso di una soluzione elettrolitica a base di ACN) [21]:

$$D131 > D205 \approx D149 \approx D35 > MK2$$

Il team concluse che i coloranti della D-serie sono quelli che potenzialmente sono in grado di garantire le più alte prestazioni fotovoltaiche e le più elevate stabilità per le DSSC acquose [21].

Miyasaka e collaboratori confrontarono le prestazioni di due DSSC 100% acquose sviluppate con i coloranti N719 e N3, con una struttura chimica molto simile tra loro, ma che si differenziano per il numero di elementi leganti alla superficie: il colorante N3 possiede quattro gruppi carbossilici -COOH, mentre l'N719 solo due, Figura 2.9. Una più elevata forza di legame tra il colorante e la superficie di TiO₂ assicura una migliore efficienza di trasferimento elettronico ed una maggiore stabilità, ed infatti i dispositivi sviluppati con il colorante l'N3 mostrano delle più elevate correnti J_{sc} rispetto all'N719 (al netto della differenza del livello di Fermi per via dell'adsorbimento dei gruppi leganti sulla superficie dell'ossido semiconduttore) [18].

Ko e collaboratori esaminarono il comportamento di tre coloranti organici, il D5L6, D21L6 e JK-310, rappresentati in Figura 3.18, sviluppando con essi delle DSSC con un elettrolita preparato con PMII 2.0 M, I₂ 50 mM, GuSCN 0.10 M, TBP 0.50 M e Triton X-100 1%wt in MPN:H₂O. I tre coloranti hanno una natura idrofila ed all'incremento della quantità di acqua nella soluzione elettrolitica le celle facevano registrare una riduzione della corrente ed il colorante tendeva a desorbirsi dalla superficie. Questa fu un'ulteriore conferma di come la natura idrofila/idrofobica del colorante deve essere opportunamente bilanciata al fine di permettere il raggiungimento di buone *performance* e discrete stabilità nell'ambiente acquoso [18].

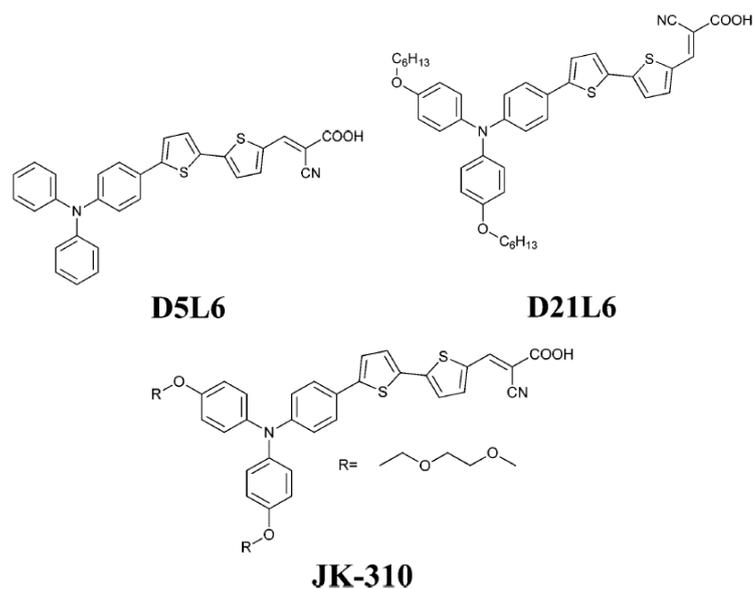


Figura 3.18: Struttura chimica dei coloranti utilizzati per l'esperimento [18].

Bisquert e collaboratori proposero di modificare la struttura chimica del colorante per incrementare la resistenza al desorbimento in sistemi acquosi, sostituendo il gruppo d'ancoraggio cianoacrilato $-CN-COOH$, suscettibile all'idrolisi, con il gruppo idrossamico $-CO-NHOH$. L'esperimento fu condotto sul colorante MK-2 che tramite condensazione gli fu sostituita la terminazione carbossilica con il nuovo gruppo, sintetizzando il nuovo colorante MK-2HA, Figura 3.19. La resistenza al desorbimento è incrementata del 30-50%, miglioramento attribuito non solo alla soppressione delle reazioni di idrolisi, ma anche alla maggiore acidità del colorante ad alla riduzione delle sollecitazioni sull'angolo di legame dell'elemento legante rispetto all'analogo sostituito [18].

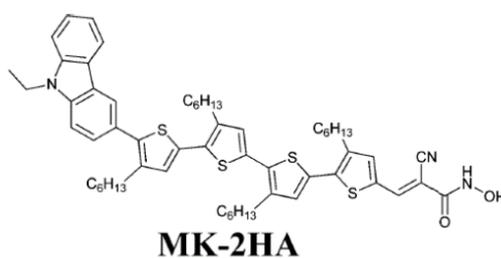


Figura 3.19: Colorante MK-2HA sintetizzato dal MK-2 per sostituzione del gruppo $-CN-COOH$ con $-CO-NHOH$ [18].

Analogamente, Boshloo e collaboratori sostituirono la catena alchilica idrofobica del colorante D35 con una porzione glicolica, sintetizzando così il nuovo colorante V35, Figura 3.20, che possiede una maggiore idrofilicità tale da poter essere impiegato nello sviluppo di DSSC senza l'utilizzo di agenti surfattanti.

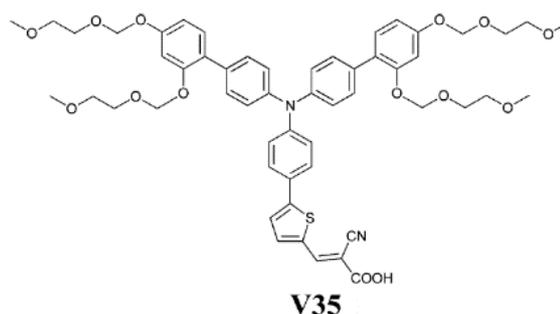


Figura 3.20: Colorante V35 sintetizzato dal D35 [28].

3.2.3 Controelettrodo

Comunemente i catodi delle DSSC acquose sono analoghi a quelli delle DSSC *standard*. Sul substrato in FTO è depositato uno strato nanometrico di platino oppure della grafite o dei polimeri conduttivi, che possiedono delle caratteristiche catalitiche e conduttive. Anche sul contro elettrodo è possibile intervenire al fine di ridurre il costo e l'impatto ambientale delle DSSC, perciò si sono ricercati dei sostituti al comune platino, che presenta un elevato costo ed ha una bassa reperibilità in natura, limitando il suo utilizzo per la produzione in massa. Inoltre, il platino non è sempre compatibile con le coppie redox utilizzate per le DSSC acquose: non è possibile utilizzarlo con la coppia tioli/di-solfuro e reagisce con lo iodio formando PtI_4 , spogliando il substrato vetroso e riducendo l'attività catalitica del catodo, quindi le *performance* fotovoltaiche del dispositivo [18].

Altri materiali con delle buone attività catalitiche che presentano delle basse resistenze di trasferimento della carica al contro elettrodo sono i carburi, nitruri ed i polimeri organici PEDOT (poli-3,4-etilendioossitiofene), PEDOT:PSS (polistirene sulfonato), PPy (polipirrolo) e PANI (polianilina) utilizzati per i substrati flessibili e trasparenti [18, 22]. I materiali carboniosi hanno un'elevata conducibilità elettrica, presentano una buona resistenza di corrosione, interessanti reattività con la coppia redox I_3^-/I^- e dei bassi costi. Risultano promettenti come materiali per il contro elettrodo in termini di stabilità e di attività catalitica, in particolare per i mediatori redox a base cobalto, e possono presentarsi sotto diverse strutture, grafite, nanotubi, grafene o nanoparticelle [47, 48].

Il PEDOT, mostrato in Figura 3.21, è uno dei principali materiali utilizzati per i controelettrodi per DSSC acquose basate su coppie redox alternative. Questo materiale, per via della particolare struttura a foglia, possiede un'elevata area superficiale che garantisce una superiore attività catalitica del catodo. Nonostante alcuni risultati discordanti sulla stabilità di questo polimero in ambienti acquosi, Boschloo e collaboratori lo sostituirono al controelettrodo al posto del Pt sviluppando delle DSSC acquose stabili caratterizzate da una miglioria delle *performance* fotovoltaiche.

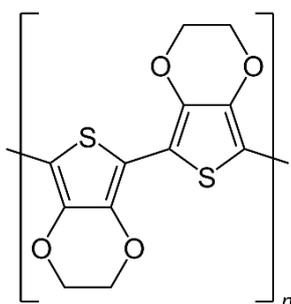


Figura 3.21: Struttura chimica del PEDOT [49].

Bella e collaboratori hanno proposto una modifica chimica del PEDOT, aggiungendo nella struttura una porzione costituita dal catione ammonio e sviluppando un materiale con delle eccellenti proprietà conduttive, elettrocatalitiche, facilmente processabile, con basso costo e commercialmente disponibile [22].

3.3 Funzionalizzazione superficie del fotoanodo

Le prestazioni delle DSSC acquose sono inferiori rispetto ai dispositivi *standard* che utilizzano solventi organici; infatti la natura delle nuove specie chimiche coinvolte nel sistema ed i componenti utilizzati pongono un limite di carattere termodinamico ed elettrochimico al sistema. L'interfaccia tra anodo ed elettrolita è la più importante superficie di scambio elettronico e risulta essere uno dei principali elementi possono limitare le efficienze di conversione, specialmente quando si tratta di DSSC che utilizzano un elettrolita a base acquosa. Così molti gruppi di ricerca si sono concentrati per individuare delle modificazioni o funzionalizzazioni della superficie dell'anodo per massimizzare l'efficienza di conversione complessiva della DSSC acquosa e diminuire il gap con i dispositivi *standard*.

3.3.1 Bagnabilità della superficie

La scarsa bagnabilità degli anodi è una delle principali cause che limita le *performance* fotovoltaiche delle DSSC acquose. La superficie di TiO_2 ha una bassa idrofilicità e respinge la soluzione acquosa, ostacola la permeazione dell'elettrolita all'interno delle sue porosità ed impedisce che si formi un'ampia superficie attiva di trasferimento elettronico [50].

Per incrementare la bagnabilità della superficie, Miyasaka e collaboratori sperimentarono con successo un trattamento che impiegava un flusso d'ozono (300 ppm) e raggi UV (254 nm). Gli autori osservarono la riduzione dell'angolo di contatto dell'acqua sulla superficie di TiO_2 - anatasio, da 71° a 22° e un incremento delle *performance* della cella (solvente elettrolita $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 65:35): l'efficienza è salita raggiungendo 2.2% grazie ad un incremento della corrente di cortocircuito J_{sc} e di una crescita della tensione di circuito aperto V_{oc} , come mostrato in Figura 3.22. Il team sperimentò inoltre come l'aggiunta di etanolo nella soluzione elettrolitica a base acquosa avesse un analogo effetto, migliorando sia la V_{oc} e sia la J_{sc} attraverso due distinti fenomeni: incrementava la bagnabilità della superficie nei confronti dell'elettrolita acquoso e riduceva la viscosità della soluzione, permettendo così il suo ingresso all'interno della struttura mesoporosa [50].

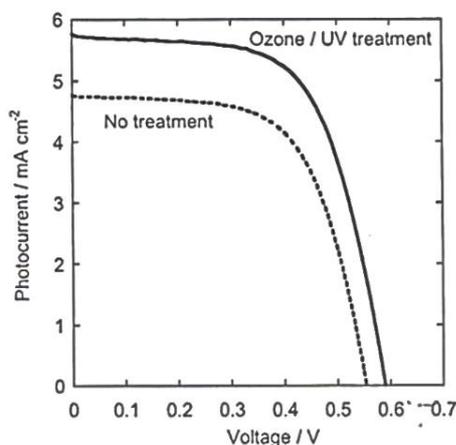


Figura 3.22: Curve tensione-corrente delle DSSC acquose, con modificazione superficiale e senza. Elettrolita KI 0.5 M, I_2 25 mM in $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 65:35 e colorante N3 [50].

3.3.2 Barriera Schottky

Un metodo per incrementare le *performance* fotovoltaiche di una DSSC modificando la superficie è quello di realizzare una sottile barriera Schottky mediante la deposizione di un *layer* metallico sulla superficie dell'ossido

semiconduttore dell'anodo. Infatti, ponendo in intimo contatto un metallo con un semiconduttore si genera all'interfaccia una barriera di potenziale che permette il flusso di cariche in una sola direzione. Dal colorante eccitato gli elettroni sono iniettati in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore attraversando la barriera Schottky per effetto tunnel. Dopo che gli elettroni hanno attraversato la barriera non possono più tornare indietro dato che è presente la barriera di potenziale, e le DSSC mostrano un aumento dell'efficienza di iniezione e quindi dell'efficienza di conversione [46].

Teoh e collaboratori svilupparono una DSSC acquosa provvista di barriera Schottky di spessore di 38 nm depositando un *layer* di nanoparticelle di oro sulla superficie dell'ossido; osservarono un aumento della corrente generata, dell'efficienza di conversione e del fill factor [46]. Lai e collaboratori realizzarono una barriera Schottky formata da nanoparticelle di oro ancorate alla superficie dell'ossido semiconduttore tramite gruppi 3-mercaptopropil-trimetossisilano ed osservarono anche loro un piccolo incremento di efficienza e del fill factor [18].

3.3.3 Layer isolante

Spiccia e collaboratori proposero di sviluppare un *layer* isolante di ODTS (octadeciltriclorosilano), Figura 3.23, sulla superficie dell'ossido semiconduttore al fine di ridurre le reazioni di ricombinazione tra l'elettrolita e l'elettrone fotogenerato. L'acqua reagisce con l'ODTS generando all'estremo della molecola tre gruppi ossidrilici -OH; questi, a loro volta, interagiscono per condensazione con la superficie dell'ossido legandosi attraverso legami -Ti-Si-O. Il colorante può comunque adsorbirsi nei siti lasciati liberi, tra una molecola di ODTS e l'altra; infine, quando la superficie entra in contatto con la soluzione elettrolitica acquosa le molecole di ODTS adiacenti possono ancora reagire tra loro per condensazione rafforzando ulteriormente il *layer* isolante [18].

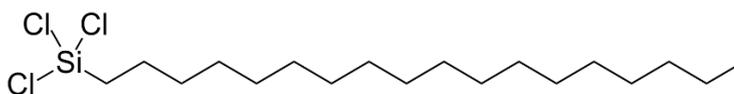


Figura 3.23: : Struttura chimica dell'ODTS octadeciltriclorosilano [52].

Il *layer* isolante impedisce l'avvicinamento della coppia redox alla superficie dell'ossido semiconduttore e quindi inibisce la reazione di ricombinazione con gli elettroni, ma permette comunque il passaggio di carica tra il mediatore redox con il colorante adsorbito [18]. In Figura 3.24 è illustrato il meccanismo con cui il *layer* di ODTS agisce.

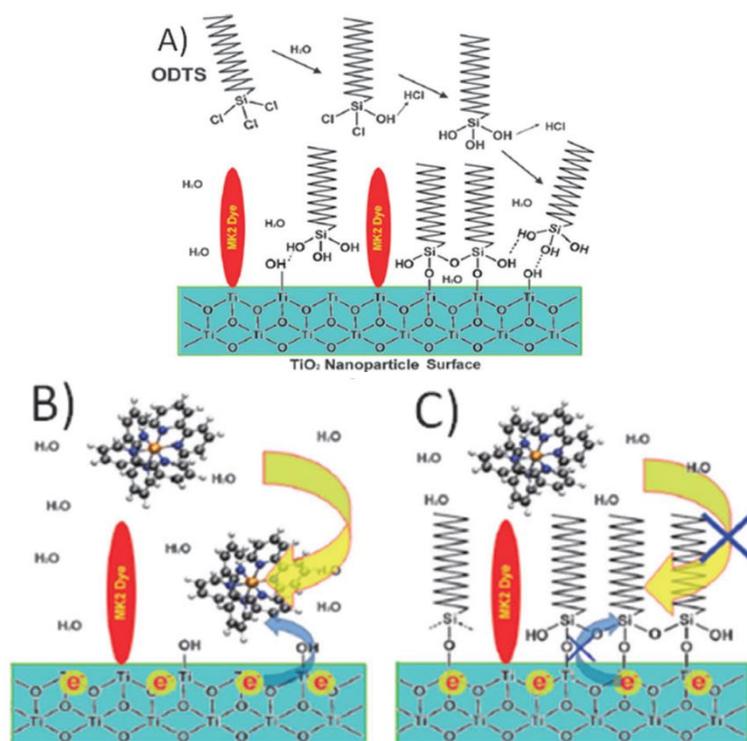


Figura 3.24: A) Reazione di ancoraggio dell'ODTS sulla superficie dell'ossido e reazione di condensazione tra molecole di ODTS adiacenti. B) Ricombinazione elettronica tra il colorante e l'elettrone nell'ossido semiconduttore nel caso di una superficie non funzionalizzata. C) Processo di inibizione della reazione di ricombinazione promosso dall' ODTS [18].

Le DSSC sviluppate da Spiccia e collaboratori preparate con elettrolita $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{+2}$ 0.20 M, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{+3}$ 0.040 M, NMBI 0.70 M, 1 wt% di PEG 300 in H₂O, raggiunsero efficienze di 5.64% con il suddetto trattamento. Rispetto a quelle prive del *layer* isolante si sono registrati maggiori valori di V_{oc} e J_{sc} a seguito della riduzione delle reazioni di ricombinazione ed all'incremento del tempo vita dell'elettrone; tuttavia, la riduzione del trasporto diffusivo all'interno delle porosità dell'ossido semiconduttore per il *layer* di ODTS ha diminuito il fill factor [18].

3.3.4 Layer di incapsulamento

Per incrementare la resistenza al desorbimento del colorante Son e collaboratori proposero di sviluppare un sottile *layer* di TiO₂ in grado di incapsulare il colorante adsorbito sulla superficie dell'anodo, impedendo alle molecole d'acqua o agli ioni OH⁻ di raggiungere i gruppi ancoranti. Lo spessore del *layer* di incapsulamento è di pochi Angstrom, idoneo ad isolare i gruppi ancoranti ma capace di consentire

l'interazione dell'elettrolita con il colorante durante il processo di rigenerazione [51], Figura 25.

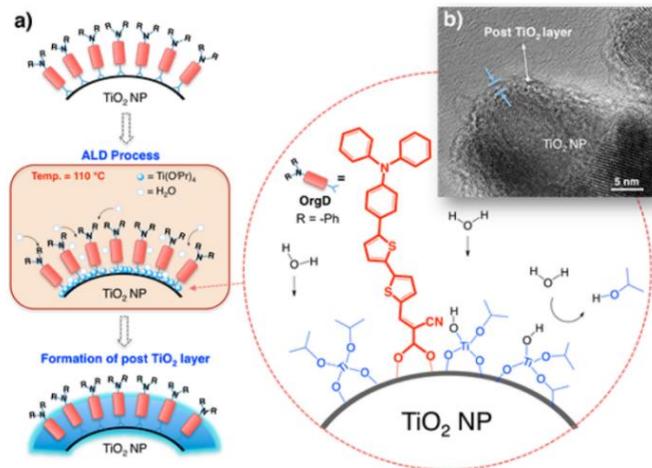


Figura 3.25: a) Processo ALD (atomic layer deposition) per lo sviluppo del layer di incapsulamento, condotto a basse temperature ($T \approx 110^\circ\text{C}$) al fine di evitare la degradazione del colorante. È anche mostrata la rappresentazione dell'incapsulamento del colorante ad opera del layer. b) Immagine al TEM del sistema, caratterizzato da un guscio di spessore di 10 Å. In rosso il colorante utilizzato per l'esperimento [51].

Per testare l'efficacia del trattamento superficiale si confrontano gli spettri di assorbimento a 460 nm (λ_{max} di assorbimento) dell'anodo modificato con il layer di incapsulamento e dell'anodo non modificato di controllo, dopo l'immersione in una soluzione di 0.5 mM NaOH in EtOH (simula in condizioni accelerate l'effetto di soluzione acquosa sul desorbimento del colorante). L'interazione dell'acqua con i gruppi ancoranti del colorante favorisce il desorbimento dalla superficie dell'ossido ed una riduzione nell'intensità di assorbimento. In Figura 3.26 sono confrontati i due spettri di assorbimento, l'anodo modificato mostra delle resistenze più elevate al desorbimento [51].

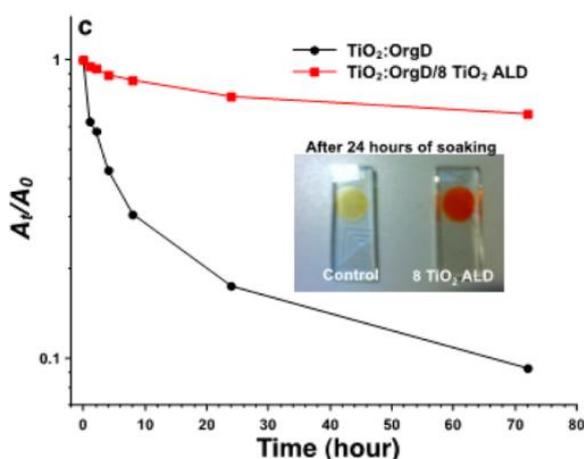


Figura 3.26: Assorbanza relativa alla lunghezza d'onda di 460 nm del campione trattato (in rosso) e del campione non trattato (in nero) dopo l'immersione in 0.5 mM NaOH in EtOH. È mostrata la foto che confronta il colore di due campioni immersi per 24 h nella soluzione: solo l'anodo modificato continua a mantenere l'intenso colore arancione iniziale [51].

Il *layer* di incapsulamento in TiO₂ ha anche l'effetto di ridurre l'angolo di contatto dell'acqua sulla superficie dell'ossido semiconduttore in TiO₂, incrementando la sua idrofilicità [51]. In Figura 3.27 sono confrontati gli angoli di contatto dei campioni modificati con quelli non-modificati, e le diverse forme che assume la goccia della soluzione acquosa.

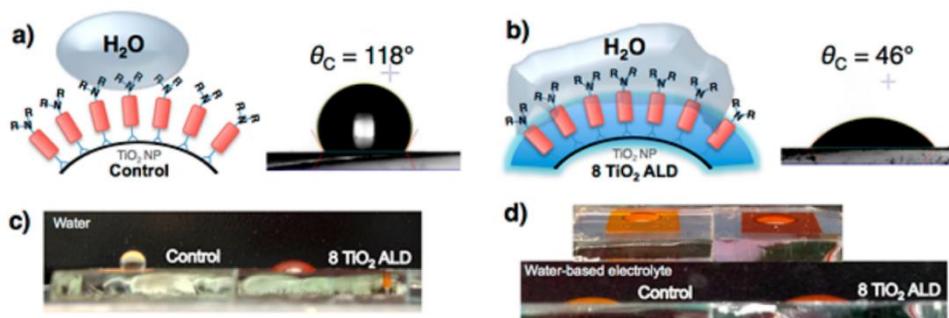


Figura 3.27: a) Rappresentazione di come la goccia d'acqua limiti le interazioni con la superficie priva di modificazione, con un carattere idrofobico. b) Rappresentazione di come la goccia d'acqua bagni la superficie modificata, con un carattere idrofilico. Confronto fotografico di una goccia c) di acqua e d) della soluzione acquosa elettrolitica con la superficie non modificata (a sinistra) e modificata (a destra) con il *layer* di TiO₂ di 8 Å [51].

Le *performance* fotovoltaiche delle DSSC acquose con la modificazione superficiale di incapsulamento sono migliori rispetto alle analoghe prive di modificazione. L'aumento di bagnabilità della superficie favorisce la penetrazione dell'elettrolita

acquoso all'interno dei pori, incrementando la corrente fotogenerata e l'efficienza. Inoltre, come mostrato in Figura 3.28, il *layer* garantisce anche una migliore stabilità della cella, riducendo la tendenza al desorbimento [51].

Campione	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	H [%]
Non-modificato	3.66	0.64	0.61	1.44
Modificato	4.41	0.66	0.70	2.05

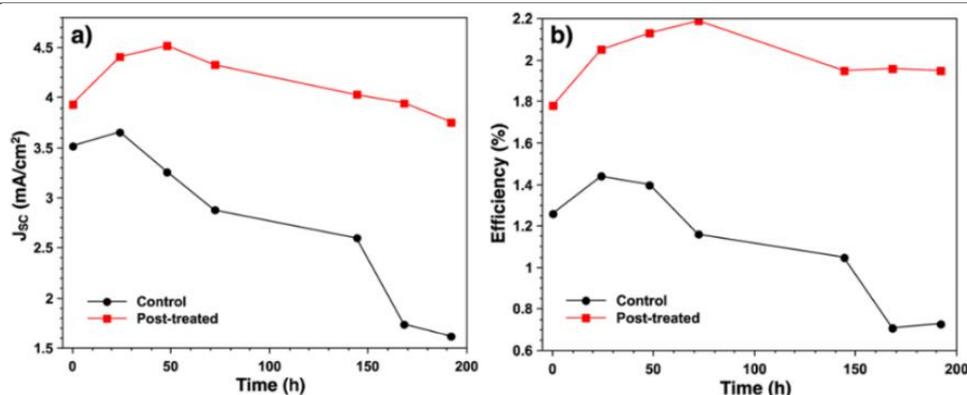


Figura 3.28: : In alto sono confrontati i parametri fotovoltaici delle celle con il trattamento superficiale con quelle prive (per confronto). In basso è rappresentata l'evoluzione temporale della corrente di cortocircuito J_{sc} e dell'efficienza η delle celle con modificazione (in rosso) e di quelle prive (in nero). Elettrolita I_2 0.05 M, BMII 2 M, GuSCN 0.1 M, TBP 0.5 M in H_2O , colorante organico rappresentato in colore rosso in Figura 3.25 [51].

3.4 Additivi

Per lo sviluppo delle DSSC sono introdotti assieme all'elettrolita o al colorante diversi additivi al fine di incrementare le *performance* della cella, l'efficienza di conversione o la stabilità del sistema. Sono impiegati differenti additivi ed ognuno di essi ha un particolare effetto sul sistema: ridurre le reazioni di ricombinazione, favorire il processo di iniezione degli elettroni, spostare i livelli energetici caratteristici della cella o aumentare la stabilità del sistema acquoso. Quando si tratta di DSSC acquose, gli additivi assumono un ruolo chiave per il funzionamento del dispositivo in quanto permettono di ottimizzare le caratteristiche elettriche della cella e ridurre il gap di *performance* rispetto ai dispositivi *standard*.

Una classe di additivi utilizzati per incrementare le *performance* fotovoltaiche sono i composti eterociclici azotati, come piridina, aminotriazolo, pirimidina, amminotiazolo, pirazolo o chinolina [18]. Queste specie si chemisorbono sulla

superficie dell'ossido e bloccano i siti di ricombinazione: aumentano il tempo vita dell'elettrone ed incrementano la V_{oc} della cella. Tuttavia, traslando positivamente il livello della banda di conduzione dell'ossido semiconduttore, riducono la forza elettromotrice del processo di iniezione degli elettroni e quindi la J_{sc} della cella [27]. Un esempio è la 4-tert-butilpiridinina (TBP), additivo sviluppato dal team di Grätzel ed oggi comunemente utilizzato sia per le DSSC *standard* e sia, in alcuni casi, per quelle acquose [18], Figura 3.29.

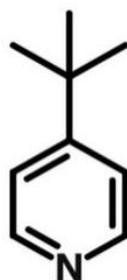


Figura 3.29: Struttura chimica dell'additivo TBP [53]

La TBP ha una bassa solubilità in H_2O , quindi, quando impiegata per le DSSC acquose è inserita assieme alla soluzione di colorante [50]. I dispositivi sviluppati con questo additivo hanno mostrato un incremento della V_{oc} e, talvolta, anche della J_{sc} ; infatti, la TBP si comporta come una base nei confronti del colorante, favorisce la deprotonazione dei gruppi carbossilici e rinforza così il legame tra il colorante e l'ossido semiconduttore, incrementando l'efficienza di iniezione [18].

La classe degli N-alcilbenzimidazoli e derivati sono una famiglia di additivi organici utilizzati come sostituti della TBP. Questi incrementano le *performance* fotovoltaiche dei dispositivi che hanno l'anodo in TiO_2 o ZnO ; sono introdotti nel sistema assieme alla soluzione elettrolita. Yang e collaboratori proposero come additivo per le DSSC acquose, un derivato a base di benzimidazolo contenente unità ripetitive di glicole etilenico ($BBEG_n$) [18], Figura 3.30.

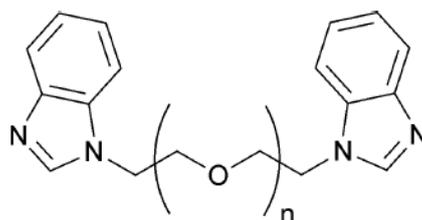


Figura 3.30: Struttura chimica dell'additivo $BBEG_n$ [18].

I due gruppi benzimidazolo interagiscono tramite legame ad idrogeno con le molecole d'acqua, prevenendo l'indebolimento del legame tra TiO_2 e colorante (ed eventualmente il deadsorbimento): l'additivo sopprime la reazione di sostituzione del gruppo $-\text{SCN}$ con la molecola d'acqua o con l'anione OH^- , quindi, incrementa la stabilità della cella. Inoltre, una volta che l'additivo aggancia tramite legame ad idrogeno la molecola d'acqua, il gruppo $\text{BBEG}_n/\text{H}_2\text{O}$ che si forma, solvato lo ione I_3^- e riduce le reazioni di ricombinazione con gli elettroni fotogenerati, incrementando la V_{oc} [18].

L'acido chenodesossicolico CDCA, Figura 3.31, è utilizzato come additivo per incrementare le prestazioni delle DSSC. Attraverso la porzione carbossilica, la molecola si lega alla superficie della TiO_2 , formando un guscio tra il semiconduttore e l'elettrolita che riduce le reazioni di ricombinazioni che si svolgono in prossimità dell'interfaccia. L'effetto è un incremento della V_{oc} della cella. Inoltre, l'ingombro sterico della molecola di CDCA limita la formazione di aggregati di colorante sulla superficie dell'ossido semiconduttore [34].

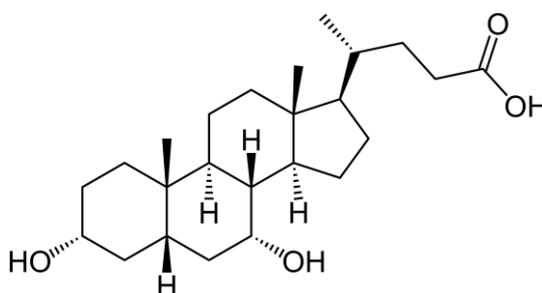


Figura 3.31: Struttura chimica dell'additivo CDCA [49].

Il tiocianato di guanidinio (GuSCN), Figura 3.32, è un comune additivo per le DSSC, impiegato per incrementare la J_{sc} , ma a discapito della V_{oc} cella. Infatti, la molecola si chemisorbe sulla superficie dell'ossido e sposta il livello della banda di conduzione ad energie minori (riduzione della tensione) ma favorendo così il processo di iniezione (incremento della corrente) [27].

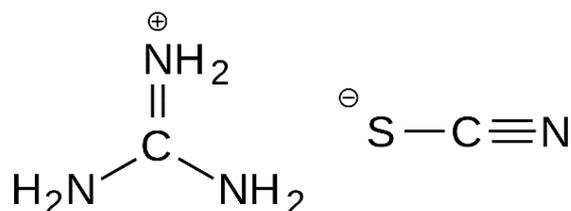


Figura 3.32: Struttura chimica dell'additivo GuSCN [49]

In generale il livello della banda di conduzione dell'ossido semiconduttore è influenzato dalla natura degli ioni adsorbiti sulla sua superficie e dai cationi in soluzione introdotti nel sistema assieme all'elettrolita. Per esempio, Li^+ o Mg^{2+} spostano ad energie maggiori il livello della banda di conduzione, incrementando la V_{oc} e riducendo la J_{sc} [30].

3.5 Surfattanti

I surfattanti sono necessari per garantire l'omogeneità e la stabilità della soluzione elettrolitica preparata con specie chimiche non polari e sali inorganici, incrementano la bagnabilità della superficie dell'ossido abbassando la tensione interfacciale. La ridotta bagnabilità tra l'elettrolita ed ossido semiconduttore è un comune problema che colpisce le DSSC acquose limitando le efficienze di conversione del dispositivo. Si definisce corrente limite di diffusione J_{dl} la massima corrente che la coppia redox è in grado di sviluppare, tenendo conto della sua natura diffusiva. Questa dipende dalla viscosità dell'elettrolita, dalla concentrazione della coppia redox e dallo spessore della cella. In conduzioni di bassa bagnabilità la corrente limite di diffusione è fortemente abbassata a seguito della ridotta area attraverso la quale il mediatore redox può diffondere. Per ripristinare le prestazioni della cella è indispensabile garantire una completa bagnabilità dell'ossido nei confronti dell'elettrolita acquoso utilizzando qualche agente surfattante [18].

Un esempio di surfattante è il Triton X-100, Figura 3.33, tensioattivo non ionico che possiede una catena idrofila formata dalla ripetizione di gruppi di ossido di polietilene, ed un gruppo idrofobo costituito dall'anello aromatico [18].

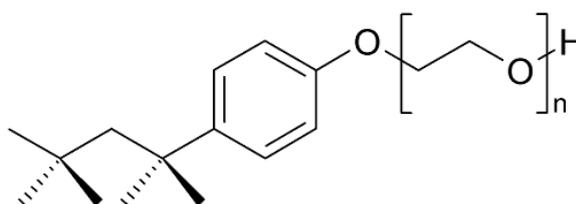


Figura 3.33: Surfattante Triton X-100 [49].

Il Triton X-100 riduce le reazioni di ricombinazione tra gli elettroni fotogenerati e l'accettore della coppia redox, poiché lo ione I_3^- ha una maggiore affinità con il gruppo idrofilico del surfattante che con l'interfaccia dell'ossido. Inoltre, riduce la quantità di protoni adsorbiti alla superficie dell'anodo spostando positivamente il

livello della banda di conduzione dell'ossido e muove sempre positivamente il potenziale redox dell'elettrolita, incrementa quindi la V_{oc} ed il FF della cella, ma riduce la J_{sc} . Il Triton X-100 migliora anche la stabilità delle celle riducendo la tendenza all'evaporazione del solvente [18].

O'Regan e collaboratori svilupparono delle celle DSSC acquose con efficienze di conversione di 4.6% utilizzando come elettrolita GuI 8.0 M, I_2 20 mM in H_2O e come colorante il D149, in soluzione con il CDCA. La molecola di CDCA si pone all'interfaccia colorante-elettrolita svolgendo anche il ruolo di agente surfattante, incrementando la bagnabilità della superficie TiO_2 nei confronti dell'elettrolita e quindi l'area di diffusione dello ione: la porzione idrofoba interagisce con il colorante mentre quella idrofila con l'elettrolita [18].

Il PEG 300, rappresentato in Figura 3.34, è utilizzato come agente surfattante per ridurre la separazione di fase tra l'elettrolita acquoso ed il colorante idrofobico. Questo ha un effetto analogo al CDCA ed è stato impiegato da Spiccia e collaboratori per migliorare la diffusione del mediatore redox e la bagnabilità dell'ossido semiconduttore. Le DSSC acquose sviluppate dal team possedevano come coppia redox $[Co(bpy)_3]^{+3/+2}$ e come colorante l'MK-2 (natura idrofoba), l'aggiunta dell'1 wt% di PEG 300 portava ad un miglioramento della J_{sc} [18].

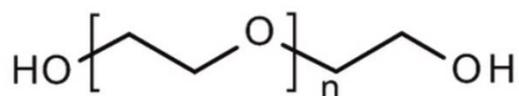
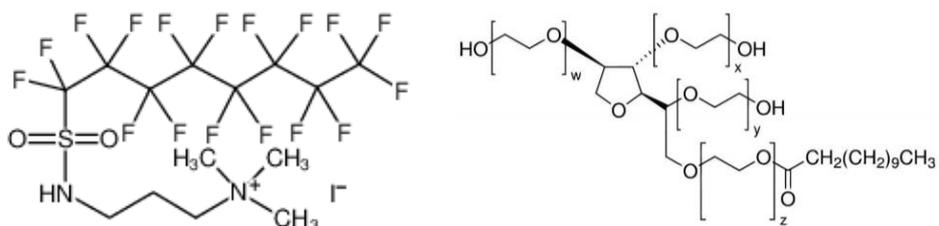


Figura 3.34: Struttura chimica dell'additivo PEG 300 [49].

Altri agenti surfattanti sperimentati per le DSSC acquose sono rappresentati con la loro struttura chimica in Figura 3.35.



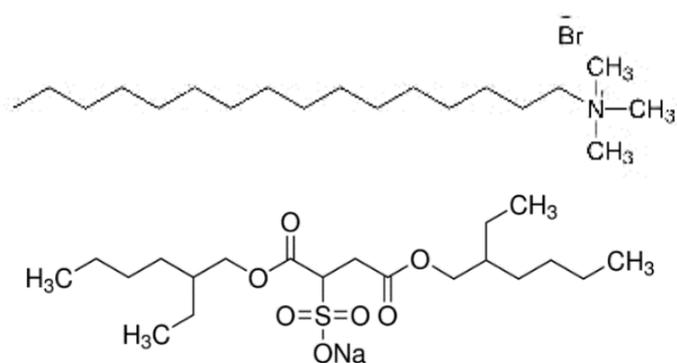


Figura 3.35: Struttura chimica degli agenti surfattanti impiegati per le DSSC acquose, FC-134, Tween-20, CTAB e AOT [18, 54].

In Figura 3.36 è mostrato l'effetto del surfattante sulla bagnabilità della superficie dell'ossido semiconduttore in TiO₂ ricoperto dal colorante nei confronti della soluzione acquosa elettrolitica [18].

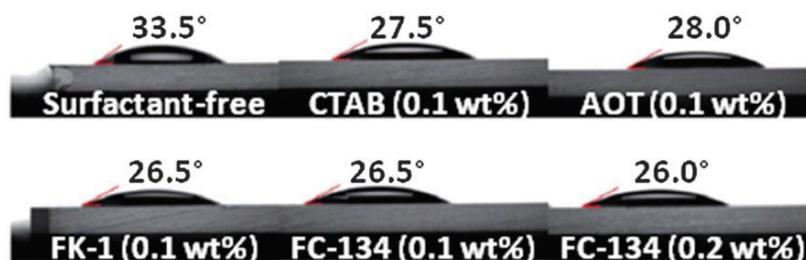


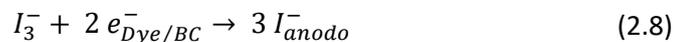
Figura 3.36: Angolo di contatto delle differenti soluzioni acquose elettrolitiche sulla superficie del TiO₂-colorante [18].

Capitolo 4

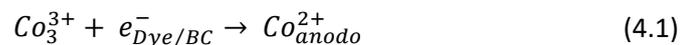
Blocking Layer

Per sviluppare dispositivi DSSC ad elevata efficienza è indispensabile minimizzare le perdite di potenza, principalmente causate dalle ricombinazioni elettroniche. Come è stato discusso nel *Capitolo 2*, gli elettroni, una volta iniettati nella banda di conduzione dell'ossido semiconduttore, possono ricombinarsi con il colorante ossidato o con l'accettore dell'elettrolita, riducendo l'efficienza fotovoltaica della cella. I fattori che governano i fenomeni ricombinativi sono molteplici, non dipendono esclusivamente dalla natura dei componenti o dalla configurazione della cella, ma anche dalle condizioni di carico e dall'intensità dell'illuminazione [55].

La ricombinazione degli elettroni con l'accettore dell'elettrolita, nel caso della coppia redox a base iodio, coinvolge lo ione triioduro, che si riduce in ione ioduro all'anodo del dispositivo:



Analogamente, nel caso si impieghi la coppia redox a base di complessi del cobalto, la ricombinazione degli elettroni coinvolge lo ione $[Co(bpy)_3]^{3+}$ che si riduce in ione $[Co(bpy)_3]^{2+}$ all'anodo del dispositivo invece che in prossimità del contro elettrodo [56]:



La reazione può svilupparsi sia sulla superficie delle nanoparticelle dello strato mesoporoso dell'ossido semiconduttore (interfaccia TiO_2 /elettrolita), che in prossimità del substrato di vetro conduttivo (interfaccia TiO_2 /FTO) [55]. Al fine di sopprimere (o quanto meno ridurre) quest'ultima reazione di ricombinazione all'interfaccia TiO_2 /FTO, si può impiegare il *blocking layer*. Questo è uno strato di materiale compatto in ossido semiconduttore ad ampio *energy gap*, come TiO_2 , ZnO, NbO, $CaCO_3$, $BaCO_3$, con uno spessore inferiore al μm , che ricopre il substrato di FTO ponendosi al di sotto del *layer* mesoporoso del fotoanodo [33, 57].

In Figura 4.1 è rappresentato l'effetto di blocco ricombinativo all'interfaccia con l'FTO promosso dal *blocking layer*, di una cella che impiega la coppia redox I_3^-/I^- .

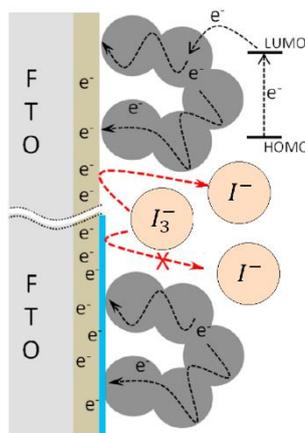


Figura 4.1: Rappresentazione dell'effetto del blocking layer (mattoncini di colore blu) depositato sopra il substrato FTO. Nel caso della DSSC priva dello strato bloccante (in alto), la reazione di ricombinazione con l'acceptore dell'elettrolita non è impedita e può avvenire la riduzione del mediatore red/ox $I_3^- \rightarrow I^-$. Al contrario, la DSSC che possiede il blocking layer (in basso), la reazione di ricombinazione elettronica è inibita dallo strato bloccante. Immagine modificata [56].

Il seguente capitolo affronta le reazioni di ricombinazione che si sviluppano in una DSSC, indagando per quali condizioni di lavoro diventano importanti e non trascurabili. Sono poi presentate le proprietà del *blocking layer* ed i suoi principali effetti sul funzionamento di una DSSC. Infine, sono discusse le principali tecniche di deposizione del *blocking layer*, con un'attenzione particolare a quelle che hanno interessato il lavoro di tesi.

4.1 Le reazioni di ricombinazione

Le reazioni di ricombinazione che interessano l'acceptore dell'elettrolita possono coinvolgere l'elettrone in tre differenti stati energetici, i primi due riguardano l'elettrone nel layer nanocristallino, mentre l'ultimo l'elettrone nell'FTO [55]:

- Elettrone in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore;
- Elettrone nello stato di superficie dell'ossido semiconduttore (stati trappola superficiali che bloccano l'elettrone di conduzione);
- Elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO;

In condizioni di circuito aperto e di illuminazione si raggiunge una condizione stazionaria nella quale il flusso degli elettroni iniettati dal colorante nell'ossido semiconduttore è bilanciato dalla somma dei flussi di carica delle tre reazioni di ricombinazione. In queste condizioni, si possono descrivere le singole densità di

corrente prodotte dalle ricombinazioni elettroniche, impiegando le relazioni analitiche riportate nelle equazioni 4.2, 4.3 e 4.4 [55].

La densità di corrente in condizioni stazionarie della reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone in banda di conduzione è:

$$j_{cb} = -q d k_{cb} n_{cb} \quad (4.2)$$

dove q è la carica elementare, d lo spessore del layer mesoporoso, k_{cb} la costante di cinetica della reazione di ricombinazione e n_{cb} la densità elettronica in banda di conduzione. Quest'ultimo termine è strettamente dipendente dalla posizione del livello di Fermi e quindi dalle condizioni di illuminazione [55].

La densità di corrente in condizioni stazionarie della reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone nello stato di superficie è:

$$j_{ss} = -q d k_{ss} n_{ss} \quad (4.3)$$

dove k_{ss} è la costante cinetica della reazione di ricombinazione e n_{ss} è la densità elettronica degli stati di superficie. Anche quest'ultima densità elettronica è strettamente dipendente dalla posizione del livello di Fermi e dall'illuminazione. Nonostante l'elevata densità di stati trappola superficiali, questa via di ricombinazione risulta quasi trascurabile se paragonata a quella che coinvolge l'elettrone nello stato di conduzione [55].

Infine, la densità di corrente in condizioni stazionarie della reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO è data dall'equazione di Butler-Volmer:

$$j_{sub} = j_0 \left[\exp \frac{(\alpha - 1)nqV_{oc}}{k_B T} - \exp \frac{\alpha nqV_{oc}}{k_B T} \right] \quad (4.4)$$

dove j_0 è la densità di corrente di scambio (tendenza degli elettroni ad essere scambiati con la coppia redox), α è il coefficiente di trasferimento catodico (quanto la corrente è influenzata dal voltaggio), n è il numero di elettroni trasferiti mentre qV_{oc} equivale alla differenza del livello di Fermi dell'ossido semiconduttore tra le condizioni di buio e di illuminazione [55, 58].

In condizioni stazionarie e di circuito aperto, la densità di corrente sviluppata dalle reazioni di ricombinazione è definita da:

$$qI_{abs} = qI_0 \times IPCE = j_{cb} + j_{ss} + j_{sub} \quad (4.5)$$

Dove I_{abs} è il flusso dei fotoni assorbiti, I_0 è il flusso dei fotoni incidenti mentre l' $IPCE$ è l'efficienza di conversione dei fotoni incidenti in corrente elettrica [53]. Il prodotto qI_{abs} equivale alla densità di corrente sviluppata delle reazioni di

ricombinazione, e può essere riscritta utilizzando l'*IPCE* (efficienza quantica esterna, descritto al *paragrafo 2.6.2 Misurazione IPCE*) ed I_0 .

Il primo parametro che influenza in modo significativo le reazioni di ricombinazione è lo spessore del *layer* mesoporoso: sia j_{cb} che j_{ss} sono proporzionali a d , dunque più lo spessore è basso più la j_{sub} assume una più elevata rilevanza rispetto alle altre due [55].

Un secondo parametro che influenza le reazioni di ricombinazione è l'intensità dell'illuminazione della cella: in condizioni di circuito aperto, l'illuminazione modifica la densità elettronica nell'ossido semiconduttore e, quindi, il livello caratteristico di Fermi (o meglio, livello di quasi-Fermi) [26].

Si definisce livello di quasi-Fermi il livello energetico di Fermi in condizioni di non equilibrio, quando il numero di portatori di carica in banda di conduzione è alterato per l'applicazione di un potenziale esterno o, come nel caso delle DSSC, a seguito dell'iniezione delle cariche dal colorante eccitato all'ossido semiconduttore [49].

Il cambiamento del livello di quasi-Fermi dell'ossido semiconduttore altera la *driving force* dei trasferimenti elettronici (sia di funzionamento che delle reazioni di ricombinazione) cosicché, cambiando le condizioni di lavoro, una reazione di ricombinazione, inizialmente trascurabile, può diventare prevalente sulle altre [26]. L'influenza dell'intensità luminosa I_{abs} sui potenziali generati dalla cella V_{oc} è rappresentata in Figura 4.2.

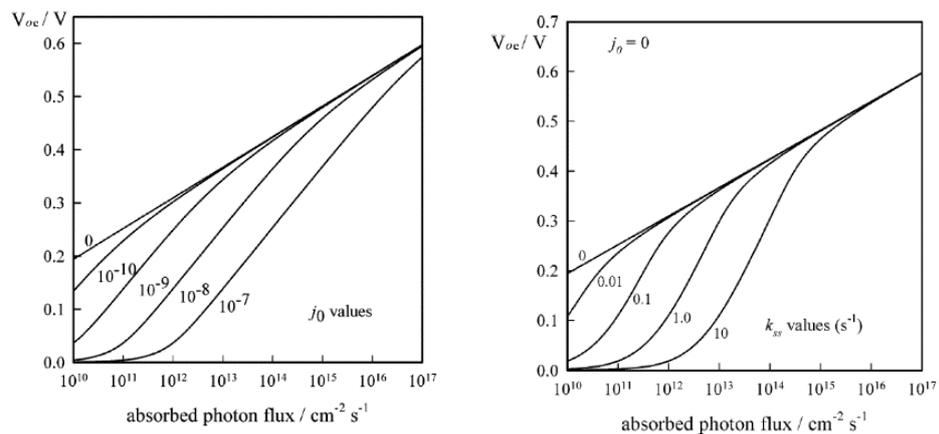


Figura 4.2: A sinistra, dipendenza del potenziale fotogenerato dall'intensità luminosa (in termini di flusso di fotoni assorbiti I_{abs}) trascurando la reazione di ricombinazione che coinvolge gli stati superficiali, in condizioni di circuito aperto. A destra, dipendenza del potenziale fotogenerato dall'intensità luminosa, trascurando la reazione di ricombinazione che coinvolge lo stato altamente conduttivo dell'FTO, in condizioni di circuito aperto, assumendo che tutti i siti trappola superficiali siano attivi per lo scambio elettronico. Parametri utilizzati: $k_{cb} = 10^6 \text{ s}^{-1}$, $n_{cb} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\alpha n = 0.5$, $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$ [55].

Il grafico a sinistra si riferisce al caso in cui la reazione di ricombinazione che coinvolge gli stati superficiali sia nulla ($j_{ss} = 0$) e quindi il flusso di carica è originato dalla reazione di ricombinazione dell'elettrone in banda di conduzione e/o dell'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO. Per $j_0 = 0$, si ha l'assenza della ricombinazione attraverso il substrato e la cella si comporta come un diodo ideale; all'aumentare della j_0 , c'è una deviazione dall'idealità, soprattutto per basse intensità luminose. Normalmente, in una DSSC che impiega la coppia redox I_3^-/I^- , la j_0 è compresa tra 10^{-9} e 10^{-5} A cm^{-2} , in funzione del vetro conduttivo. Invece, il grafico a destra, rappresenta il caso in cui la reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO viene trascurata: il flusso di carica si verifica a seguito della reazione di ricombinazione dell'elettrone in banda di conduzione e/o nello stato di superficie [55].

In generale, le reazioni di ricombinazione coinvolgono contemporaneamente tutte e tre le vie. La Figura 4.3 riporta la velocità delle singole reazioni di ricombinazione ed il potenziale fotogenerato a circuito aperto della DSSC in funzione dell'intensità luminosa: per basse intensità prevale principalmente la reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone negli stati di superficie; aumentando l'intensità luminosa, diventa più significativa anche la ricombinazione dell'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO. Infine, per elevate intensità prevale la ricombinazione che interessa l'elettrone in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore [55].

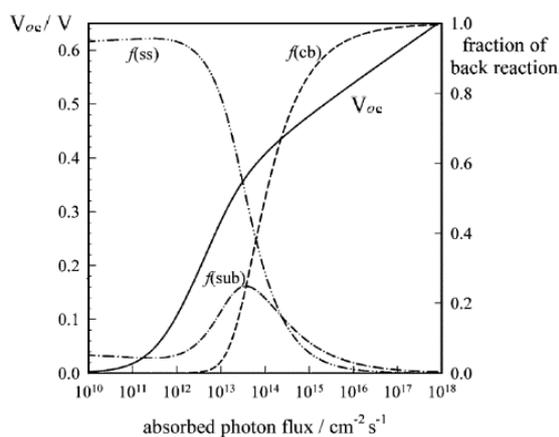


Figura 4.3: Dipendenza del potenziale fotogenerato dall'intensità luminosa considerando tutte le vie di ricombinazione, in condizioni di circuito aperto. Parametri utilizzati: $k_{cb} = 10^6 s^{-1}$, $k_{ss} = 1 s^{-1}$, $n_{cb} = 10^{21} cm^{-3}$, $\alpha n = 0.5$, $d = 10 \mu m$ [55].

Il terzo parametro che influenza le reazioni di ricombinazione sono le condizioni di carico della cella che, in modo analogo all'intensità luminosa, alterano il livello di

quasi-Fermi dell'ossido semiconduttore, modificando la *driving force* e quindi la velocità delle reazioni di ricombinazioni elettroniche [26]. In Figura 4.4 è rappresentata la configurazione elettronica che si sviluppa in una DSSC illuminata, in condizioni di cortocircuito (a) ed in condizioni di circuito aperto (b).

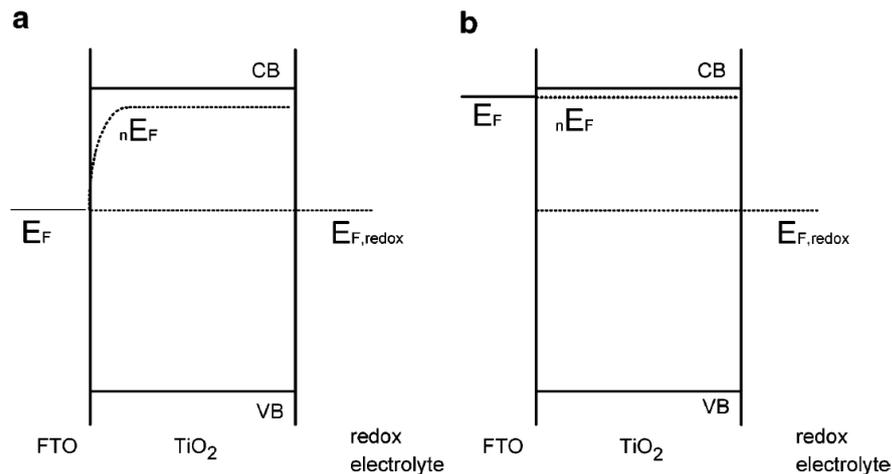


Figura 4.4: Descrizione schematica dei livelli energetici caratteristici di una DSSC illuminata. La Figura a) si riferisce alle condizioni di cortocircuito, il livello di Fermi dell'interfaccia FTO/TiO₂ (E_F) è al livello del potenziale redox, il livello di quasi-Fermi (nE_F) dell'ossido è ad un livello energetico superiore dell'FTO/TiO₂. La Figura b) si riferisce alle condizioni di circuito aperto, il livello di Fermi dell'interfaccia FTO/TiO₂ è pari al livello di quasi-Fermi dell'ossido [26].

In condizioni di circuito aperto, il livello di Fermi dell'interfaccia FTO/TiO₂ è energeticamente equivalente al livello di quasi-Fermi dell'ossido semiconduttore. La *driving force* del processo di ricombinazione dell'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO è paragonabile a quella delle altre due vie di ricombinazione, cosicché tutte e tre le vie di ricombinazione contribuiscono in simil misura alla perdita di potenza (trascurando l'effetto dell'intensità luminosa) [26].

In condizioni di cortocircuito, il livello di Fermi dell'interfaccia FTO/TiO₂ si porta allo stesso livello del potenziale redox dell'elettrolita, mentre il livello di quasi-Fermi è ancora vicino alla banda di conduzione dell'ossido. In queste condizioni, le *driving force* dei singoli processi di ricombinazione sono diverse tra loro: le ricombinazioni che coinvolgono l'elettrone in banda di conduzione o negli stati di superficie hanno una maggiore *driving force*, e sono quindi termodinamicamente favorite rispetto alla ricombinazione dell'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO, che risulta quindi secondaria alle prime due [26].

In conclusione, in Tabella 4.1 sono riepilogate le principali variabili che influiscono sulle reazioni di ricombinazione: lo spessore del *layer* mesoporoso, l'intensità luminosa e le condizioni di carico.

Tabella 4.1: Influenza del *layer* mesoporoso, delle condizioni di illuminazioni e delle condizioni di carico della DSSC sulle principali reazioni di ricombinazione [55].

	Spessore del layer mesoporoso	Illuminazione	Condizione di carico
Elettrone in banda di conduzione	Rilevante per elevati spessori	Rilevante per forti illuminazioni	Rilevante in condizioni di cortocircuito
Elettrone nello stato di superficie	Rilevante per elevati spessori	Rilevante per deboli illuminazioni	Rilevante in condizioni di cortocircuito
Elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO	Rilevante per ridotti spessori	Rilevante per deboli illuminazioni	Trascurabile in condizioni di cortocircuito

4.2 Proprietà del blocking layer

Sono stati pubblicati numerosi articoli sulle proprietà del *blocking layer*; tuttavia, spesso, le conclusioni indicano vari meccanismi e differenti effetti sul funzionamento delle DSSC. La difficoltà di acquisire dei risultati univoci può essere dovuta al complesso sistema elettrochimico della DSSC ed alla sua difficoltà d'analisi, le intrinseche variabilità dei parametri fotovoltaici strettamente dipendenti dal sistema e le differenti tecniche con cui si può depositare il *blocking layer* o fabbricare la stessa cella. In generale, il *blocking layer* può migliorare tutti i principali parametri fotovoltaici, in alcuni casi si è registrato l'incremento della corrente fotogenerata, mentre in altri si è annotato un aumento della tensione; alcuni esperimenti, invece, hanno segnato un incremento di uno dei due parametri fotovoltaici, ma a discapito dell'altro [55, 56, 57, 59, 60, 61, 62].

La principale funzione del *blocking layer* è di impedire la ricombinazione degli elettroni nello stato altamente conduttivo dell'FTO con l'accettore dell'elettrolita, all'interfaccia TiO₂/FTO. Questo fenomeno diventa importante e non trascurabile per quei dispositivi che possiedono un ridotto spessore dell'anodo, che sono

soggetti a scarse intensità di illuminazione o si trovano in condizioni di carico prossime al circuito aperto [26, 55].

Dai lavori della dott.ssa P.J. Cameron e del prof. L. Peter è stato riscontrato sperimentalmente che l'abilità del *blocking layer* di prevenire la ricombinazione elettronica all'interfaccia TiO₂/FTO è anch'essa dipendente dalle condizioni di carico [55]. Questi studi indagarono le proprietà di barriera del *layer* attraverso misure elettrochimiche di voltammetria, di impedenza e di decadimento del potenziale.

In Figura 4.5 sono riportati i risultati dell'analisi voltammetrica di tre celle elettrochimiche, analoghe ad una DSSC con elettrolita liquido, ma prive di colorante: una senza *blocking layer* e le altre provviste dello strato bloccante in TiO₂ (di due differenti spessori) depositato tramite *spray pyrolysis*. La soluzione elettrolitica contiene la coppia redox I₃⁻/I⁻ e come controelettrodo è stato usato un vetro FTO ricoperto da Pt. Variando il potenziale tra l'anodo ed il controelettrodo si sviluppano le reazioni di ossidoriduzione che coinvolgono lo scambio di elettroni tra l'elettrodo e gli ioni nell'elettrolita [26].

A potenziali positivi, si svolge la reazione di ossidazione dello ione I⁻ [26]:



A potenziali negativi, si svolge la reazione di riduzione dello ione I₃⁻ [26]:

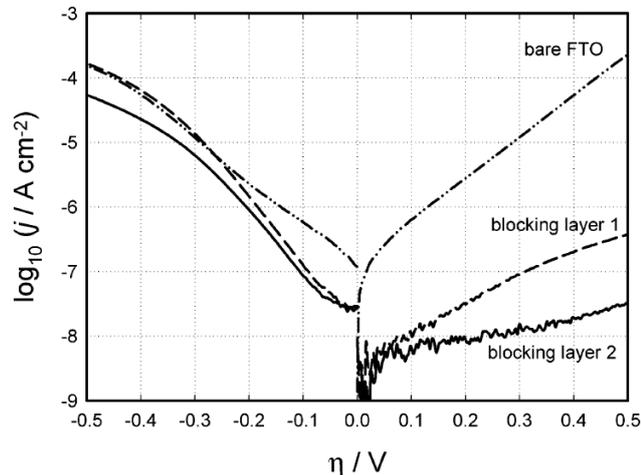


Figura 4.5: Curva corrente-tensione di tre celle DSSC prive di colorante, ma contenenti la soluzione elettrolitica. L'elettrodo spoglio in FTO (*bare FTO*) si comporta come un materiale metallico, scambiando elettroni con l'elettrolita sia nel regime catodico che anodico. Al contrario, gli elettrodi provvisti di *blocking layer*, mostrano una diminuzione del trasferimento elettronico nel regime anodico dovuto alla presenza dello strato bloccante [26].

Il *blocking layer* ostacola la reazione di ossidazione in modo proporzionale al suo spessore (nel caso del *blocking layer 2*, che possiede uno spessore più elevato, la reazione di ossidazione è quasi soppressa). Invece, l'effetto del *blocking layer* sulla reazione di riduzione è poco evidente, lo scambio elettronico è unicamente ostacolato fino a potenziali vicini a -0.2 V [26]. Gli autori hanno interpretato questo risultato ipotizzando che nel regime anodico, ed in parte nel regime catodico, si sviluppi una zona di svuotamento di carica nel film bloccante di TiO_2 sufficientemente ampia da ostacolare il trasferimento degli elettroni [26]. All'interfaccia esposta alla soluzione elettrolitica si sviluppa una zona con un eccesso di lacune, mentre all'interfaccia esposta al vetro FTO una zona con un eccesso di elettroni; la compattezza microstrutturale del *layer* impedisce i fenomeni ricombinativi tra le due cariche. Quindi, elettricamente il *blocking layer* si comporta come un diodo, bloccando il passaggio di elettroni necessari alla reazione di ossidazione e permettendo il trasferimento di carica nel caso della reazione di riduzione a bassi potenziali [26].

L'ipotesi è supportata dall'analisi di spettroscopia elettrochimica di impedenza; in Figura 4.6 è riportato lo spettro sottoforma del diagramma di Bode di un vetro FTO ricoperto dal *blocking layer* in TiO_2 ; lo spettro di sinistra si riferisce all'analisi condotta con un potenziale fisso nullo, mentre lo spettro di destra al caso di un potenziale fisso pari a -0.5 V [26].

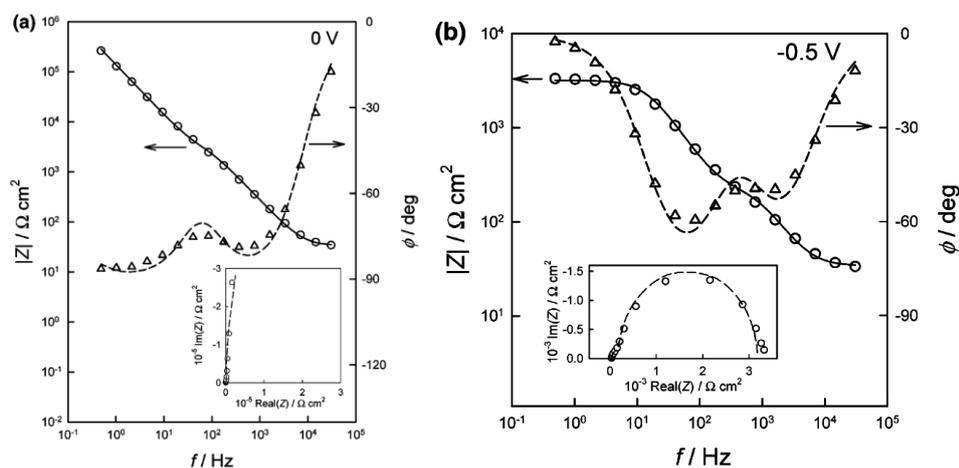


Figura 4.6: Spettro d'impedenza di un elettrodo composto dal vetro FTO ricoperto dal *blocking layer*. La Figura a) rappresenta la risposta a 0 V, è caratterizzata da due distinti segnali di impedenza, con un comportamento di tipo capacitivo per basse frequenze. La Figura b) rappresenta la risposta a -0.5 V, è caratterizzata da due distinti segnali di impedenza, con un comportamento di tipo resistivo per basse frequenze [26].

I risultati indicano che per potenziali fissi di 0 V, quando l'elettrodo è in equilibrio con il potenziale della coppia I_3^-/I^- si ha un comportamento di tipo capacitivo a basse frequenze, caratterizzato da un elevato valore d'impedenza. In queste condizioni, il *blocking layer* si comporta come un serbatoio di accumulo di carica [26, 60]. Per potenziali fissi di -0.5 V, l'elettrodo ha un comportamento di tipo resistivo; l'ampio semicerchio, rappresentato nell'inserito dello spettro (diagramma di Nyquist), corrisponde alla resistenza di trasferimento di carica tra l'elettrodo e lo ione I_3^- [26]. Entrambi gli spettri hanno un ulteriore segnale d'impedenza per frequenze più elevate causato dalla presenza degli strati di superficie che elargiscono un comportamento non ideale. Questi sono difetti estrinseci, si sviluppano a seguito dell'interazioni della superficie del *blocking layer* con i componenti dell'elettrolita [26].

Infine, il circuito equivalente proposto per l'analisi EIS è riportato in Figura 4.7. R_0 rappresenta la resistenza ohmica dell'elettrodo ricoperto dal *blocking layer*, C_{sc} indica la capacità chimica dello spazio di carica (dovuta all'accumulo di carica sulla superficie dell'elettrodo [63]), mentre R_{sc} è la resistenza associata al trasferimento elettronico dall'elettrodo all'elettrolita; C_{ss} e R_{ss} rappresentano, rispettivamente, la capacità degli stati superficiali e la sua resistenza associata al trasferimento elettronico (trasferimento dallo stato di superficie con lo stato di conduzione) [26].

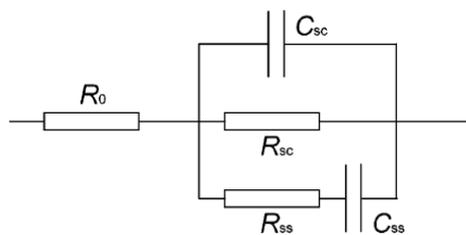


Figura 4.7: Circuito equivalente derivato dall'analisi EIS dell'elettrodo ricoperto dal *blocking layer* [26].

Per valutare le proprietà di blocco delle reazioni di ricombinazione sono esaminate le curve di decadimento del potenziale a circuito aperto. In condizioni di illuminazione e circuito aperto, la cella ha una differenza di potenziale tra gli elettrodi pari alla V_{oc} caratteristica del dispositivo; nel momento in cui l'illuminazione cessa, portandosi in condizioni di buio, l'iniezione degli elettroni si interrompe, diminuisce la densità elettronica in banda di conduzione ed il livello di quasi-Fermi si sposta a potenziali più bassi. Una parte degli elettroni reagisce direttamente dalla banda di conduzione dell'ossido semiconduzione con l'accettore

della coppia redox, mentre i restanti reagiscono passando attraverso lo stato altamente conduttivo dell'FTO [26, 55]. In Figura 4.8 sono confrontate le curve di decadimento di potenziale per una DSSC con *blocking layer* e per una che ne è sprovvista.

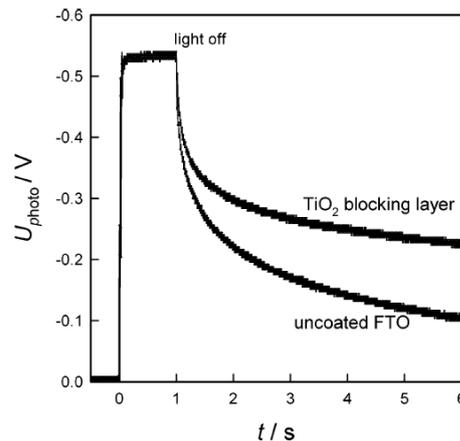


Figura 4.8: Curva di decadimento di potenziale di una DSSC provvista di blocking layer ed una priva. La riduzione del potenziale è ostacolata dalla presenza del blocking layer [26].

Nei primi istanti dopo l'interruzione dell'illuminazione, la principale via di ricombinazione coinvolge gli elettroni in banda di conduzione dell'ossido semiconduttore, quindi non si denota una marcata differenza tra le due celle. Per tempi maggiori, e quindi a potenziali minori, la via ricombinativa varia ed interessa anche gli elettroni nello stato altamente conduttivo dell'FTO. Questa tipologia di reazione di ricombinazione non è ostacolata nel caso della cella priva di *blocking layer*, ed il dispositivo impiega un tempo minore per il decadimento dell'intero potenziale rispetto alla cella provvista di *blocking layer*, dove questa via di ricombinazione è inibita [26].

Un'ulteriore indagine che può essere svolta per valutare l'effetto del *blocking layer* sul funzionamento della DSSC è l'analisi della tensione in funzione dell'intensità di illuminazione, in condizioni di circuito aperto [63]. In Figura 4.9 è confrontata quindi la V_{oc} di due celle, una provvista di *blocking layer* ed una priva.

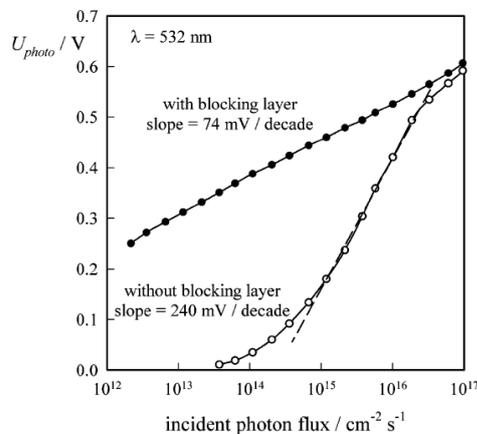


Figura 4.9: Dipendenza della tensione all'intensità luminosa di due DSSC, con e senza blocking layer in TiO_2 . In particolare, per basse intensità di illuminazione è perso il comportamento ideale per la cella priva di strato bloccante [63].

La DSSC priva di strato bloccante mostra un comportamento non ideale, soprattutto a basse intensità di illuminazione; al contrario, la cella provvista di *blocking layer* ha una variazione lineare della tensione, mostrando un comportamento quasi-ideale. Le curve in Figura 4.9 possono essere confrontate con quelle di Figura 4.2 (grafico a sinistra, che rappresenta la dipendenza del potenziale fotogenerato dall'intensità luminosa nel caso in cui il flusso di carica è sia originato dalla reazione di ricombinazione dell'elettrone in banda di conduzione che dell'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO): si conferma che il *blocking layer* sopprime la reazione di ricombinazione attraverso il substrato FTO e che effettivamente il discostamento dall'idealità è causato da quest'ultima reazione di ricombinazione [63].

In conclusione, il *blocking layer* ha un comportamento prossimo ad un elemento capacitivo per bassi potenziali e resistivo per potenziali elevati. Le analisi di voltammetria e spettroscopia indicano che il trasferimento elettronico è ostacolato per la formazione di una zona di svuotamento di carica e questa si forma unicamente per bassi potenziali. L'analisi di decadimento di potenziale di una DSSC dimostra che l'efficace effetto bloccante della reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone nello stato altamente conduttivo dell'FTO avviene solo in condizioni di basso potenziale, per condizioni di carico prossime al cortocircuito. Al contrario, l'effetto può considerarsi trascurabile in condizioni di circuito aperto oppure vicine al punto di massimo lavoro della cella [26]. Quindi, l'utilizzo del *blocking layer* come elemento bloccante delle reazioni di ricombinazione influenza fortemente la corrente di cortocircuito, mentre ha poca efficacia nel migliorare la

tensione di circuito aperto [36]. Inoltre, l'analisi della tensione in funzione dell'intensità luminosa indica che il *blocking layer* incrementa il comportamento ideale della cella poiché riduce la reazione di ricombinazione che si svolge all'interfaccia dell'FTO [63].

Manca e collaboratori indagarono l'influenza dello spessore di un *blocking layer* di TiO_2 -anatasio depositato tramite *PVD* (*Physical vapour deposition*), impiegando la tecnica *electron beam evaporation*. In Figura 4.10 sono riportate le curve corrente-tensione e le *performance* delle DSSC provviste di *blocking layer* di diversi spessori. Si è registrato che l'effetto dello strato bloccante è quello di incrementare la V_{oc} e la J_{sc} , e di ridurre il FF rispetto alla cella di riferimento. Inoltre, incrementando lo spessore del *blocking layer* si assiste ad un aumento continuo della tensione di circuito aperto; invece, la corrente di circuito aperto raggiunge un valore massimo per spessori di 120 nm e poi cala. Infatti, la migliore efficienza di conversione è raggiunta con il *blocking layer* di spessore 120 nm [60].

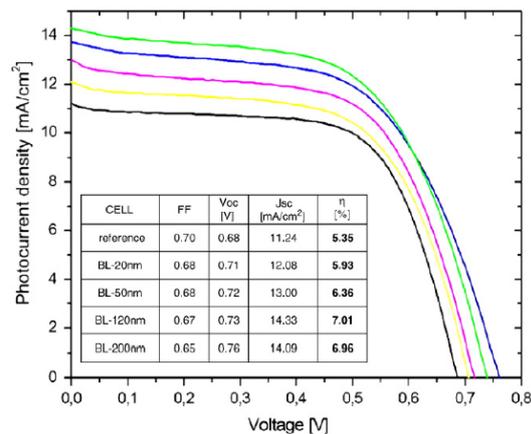


Figura 4.10: Curve corrente-tensione di diverse DSSC, provviste di *blocking layer* di diversi spessori. Anodo in TiO_2 , colorante N719, elettrolita liquido 0.1M LiI, 0.05 M I_2 , 0.6 M PMII, 0.5M TBP in ACN. [60].

L'aumento della J_{sc} è stato interpretato per effetto della riduzione delle ricombinazioni elettroniche promosso dal *blocking layer*. Tuttavia, si è ipotizzato che lo strato bloccante possa aumentare il livello di quasi-Fermi del fotoanodo, in modo proporzionale al suo spessore: la V_{oc} migliora, ma con essa anche la *driving force* della reazione di ricombinazione. Quindi, complessivamente, l'effetto bloccante del *layer* arriva al massimo per spessori intermedi (≈ 120 nm) e poi inizia a diminuire [60].

In Figura 4.11 è riportato lo spettro di Nyquist per le stesse DSSC, misurato ad un potenziale fisso di 0.7 V. Si distinguono tre picchi d'impedenza: uno a basse frequenze dovuto al trasporto di carica attraverso l'elettrolita (risulta poco visibile nell'immagine), uno a medie frequenze dovuto alla resistenza del trasporto di carica all'interno dell'ossido semiconduttore ed alla resistenza ai fenomeni ricombinativi, ed un ultimo situato ad elevate frequenze risultato della resistenza di scambio di carica all'interfaccia FTO/TiO₂ ed all'interfaccia elettrolita/Pt (in realtà, il contributo di quest'ultima interfaccia è trascurabile dato che la resistenza al controelettrodo è minima se confrontata con quella dell'anodo) [60].

L'arco caratteristico delle elevate frequenze risulta meno ampio per le celle dotate di *blocking layer*, denotando una minore resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia FTO/TiO₂. Rispetto alla cella priva di *blocking layer*, il valore di resistenza del trasferimento di carica all'interfaccia dei due elettrodi diminuisce di cinque volte [60]. Considerando, invece, l'arco caratteristico delle medie frequenze, si osserva che le DSSC dotate di *blocking layer* hanno un più ridotto valore di impedenza. Questo indica una diminuzione del valore di resistenza del trasferimento di carica all'accettore dell'elettrolita e quindi una riduzione della resistenza ai fenomeni ricombinativi. L'analisi è condotta a potenziali prossimi al cortocircuito della cella e, in queste condizioni, il *blocking layer* risulta possedere una ridotta abilità ad ostacolare la reazione di ricombinazione all'interfaccia FTO/TiO₂ [60].

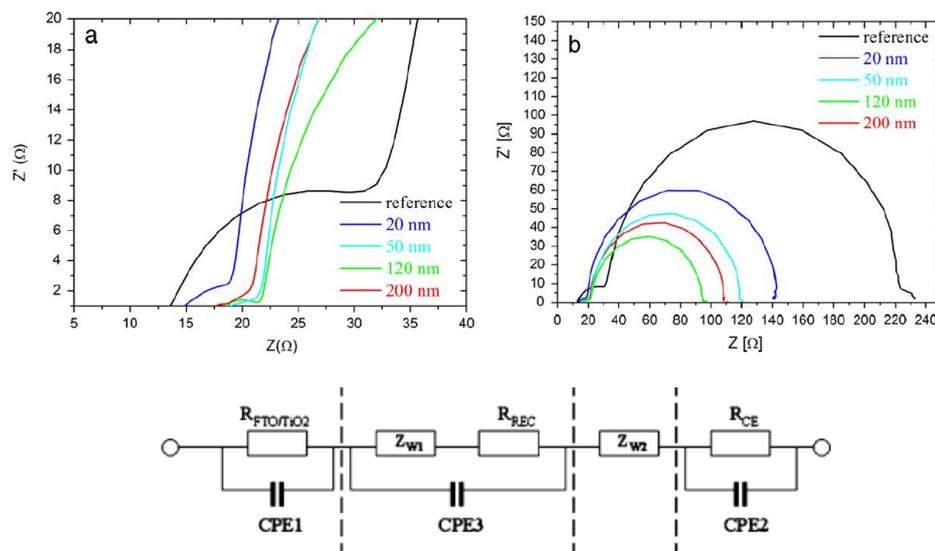


Figura 4.11: Spettro di Nyquist delle DSSC dotate di *blocking layer* di diversi spessori, misurato ad un potenziale fisso di 0.7 V in condizioni di buio. La curva in colore nero si riferisce alla cella priva di

blocking layer. Anodo in TiO_2 , colorante N719, elettrolita liquido 0.1M LiI, 0.05 M I_2 , 0.6 M PMII, 0.5 M TBP in ACN [58]. Il circuito equivalente impiegato per il fitting è mostrato sotto lo spettro [64].

I valori elettrici estrapolati dal circuito equivalente costruito dal *fitting* dell'analisi EIS denotano che le DSSC dotate di *blocking layer* mostrano un comportamento capacitivo più rilevante; l'aumento dei valori di capacità chimica sono dovuti alla presenza, in prossimità dell'interfaccia FTO/ TiO_2 , della zona di svuotamento di carica, che è in grado di ostacolare i fenomeni ricombinativi. In accordo con i risultati della precedente analisi spettroscopica d'impedenza di Figura 4.6, questo comportamento capacitivo è più marcato per bassi potenziali [60].

Infine, in Figura 4.12 sono riportate le curve di decadimento di potenziale delle DSSC dotate di *blocking layer* in TiO_2 di differenti spessori e, per confronto, una priva di strato bloccante. Nei primi istanti dopo l'interruzione dell'illuminazione non si assiste ad una marcata differenza tra le celle provviste di *blocking layer* con quella priva. Tuttavia, nei momenti successivi, quando il potenziale giunge intorno ai -0.4 V, le celle provviste di *blocking layer* mostrano un forte rallentamento nella riduzione di potenziale. Inoltre, la caduta di potenziale risulta tanto più lenta tanto maggiore è lo spessore del *blocking layer* [55].

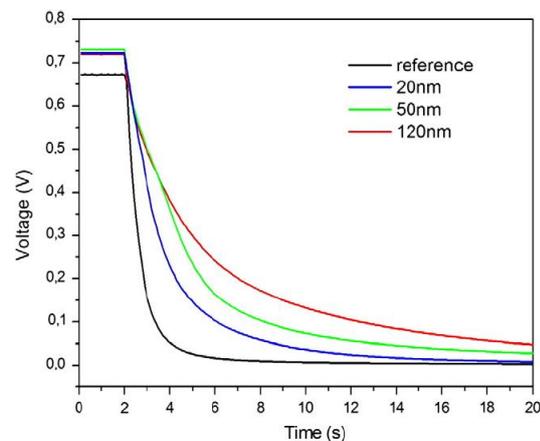


Figura 4.12: Curva di decadimento di potenziale di diverse DSSC provviste o meno del blocking layer. La riduzione del potenziale è ostacolata dalla presenza del blocking layer. Anodo in TiO_2 , colorante N719, elettrolita liquido 0.1M LiI, 0.05 M I_2 , 0.6 M PMII, 0.5 M TBP in ACN [60].

In conclusione, gli esperimenti di Manca e collaboratori hanno indicato che l'effetto del *blocking layer* è quello di aumentare sia la corrente di cortocircuito e sia la tensione di circuito aperto [60]. L'analisi spettroscopica ad impedenza condotta a potenziali fissi prossimi alla V_{oc} del dispositivo rivela che il *blocking layer* non riduce il picco caratteristico delle medie frequenze. Tuttavia, gli autori indicano che

l'efficacia di blocco delle reazioni di ricombinazione può essere valutata considerando i valori della capacità chimica dei processi di ricombinazione all'interfaccia FTO/elettrolita [60]. Inoltre, l'analisi spettroscopica mostra che il *blocking layer* migliora l'adesione tra il vetro FTO ed il *layer* nanoporoso, aumentando la superficie di trasferimento elettronico. Dunque, i dispositivi dotati di strato bloccante godono di una migliore efficienza di raccolta cariche, che si traduce con una più elevata fotocorrente [33, 57]. Infine, lo spessore del *blocking layer* in TiO₂ depositato tramite *electron beam evaporation* capace di portare il maggiore miglioramento delle *performance* fotovoltaiche della DSSC è pari a 120 nm [60].

Boschloo e collaboratori indagarono gli effetti del *blocking layer* in TiO₂ depositato tramite *spray pyrolysis* da soluzione precursore sulle *performance* delle DSSC ad elettrolita liquido che impiegano come coppia redox I₃⁻/I⁻. In Tabella 4.2 sono raccolte le *performance* delle celle, mentre in Figura 4.13 sono riportate le curve corrente-tensione in condizioni di illuminazione e di buio [57].

Tabella 4.2: Parametri fotovoltaici delle celle provviste o meno di *blocking* in TiO₂ depositato tramite *spray pyrolysis* di una soluzione precursore. Anodo in TiO₂, colorante N719, elettrolita 0.6 M TBAI (ioduro di tetrabuttilammonio), 0.1 M LiI, 0.05 M I₂, 0.5 M TBP in ACN [57].

	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
No blocking layer	680	5.79	0.634	2.49
Blocking layer 50 nm	700	6.36	0.759	3.38
Blocking layer 200 nm	690	5.34	0.773	2.85

Il *blocking layer* con spessore di 50 nm ha incrementato tutti parametri fotovoltaici, in particolare la J_{sc} ed il FF della cella. Invece, nel caso di quello con spessori di 200 nm si assiste ad una netta riduzione di corrente, probabilmente a causa di una riduzione della trasmittanza dell'anodo e dell'efficienza di iniezione delle cariche promossa dalla presenza del *layer* aggiuntivo. Si evidenzia lo scarso effetto sulla V_{oc}, questo è stato interpretato per la ridotta efficacia di blocco delle ricombinazioni del *blocking layer* in condizioni prossime al circuito aperto [57].

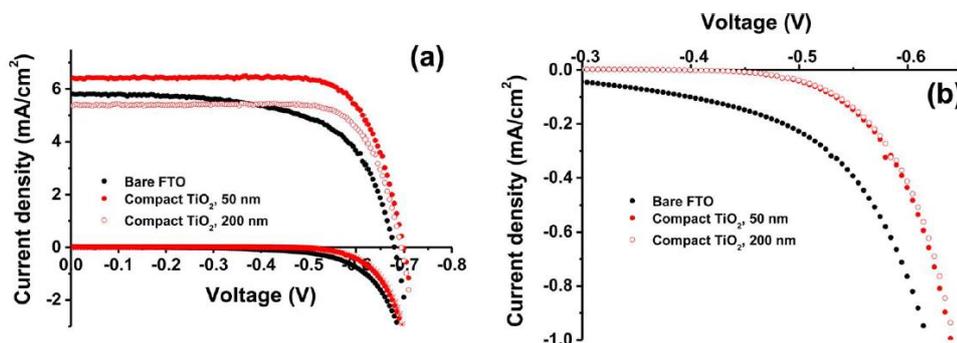


Figura 4.13: Curve corrente-tensione delle celle provviste o meno di blocking in TiO₂ depositato tramite spray pyrolysis di una soluzione precursore. (a) condizione di illuminazione, (b) condizione di buio. Anodo in TiO₂, colorante N719, elettrolita 0.6 M TBAI, 0.1 M LiI, 0.05 M I₂, 0.5 M TBP in ACN [57].

La *dark current* si genera per effetto delle reazioni di ricombinazione dell'elettrone (nello stato di conduzione, di superficie od in quello altamente conduttivo dell'FTO) con l'accettore dell'elettrolita, in questo caso lo ione triioduro I₃⁻. Ovviamente, in queste condizioni, la cella si comporta come un carico elettrico e non più come un generatore di corrente. Tanto elevata è la *dark current*, tanto più considerevoli sono le reazioni di ricombinazione; come illustrato in Figura 4.13 a destra, sia il *blocking layer* con spessore di 50 nm e sia quello con spessore di 200 nm hanno portato ad una grossa riduzione del valore di *dark current*, dimostrando entrambi la loro efficacia di blocco delle ricombinazioni elettroniche [57]. In Figura 4.14 è mostrata la curva del tempo vita dell'elettrone in funzione della tensione applicata, in condizioni di circuito aperto. Si confrontano la cella provvista di *blocking layer* con una che ne è priva.

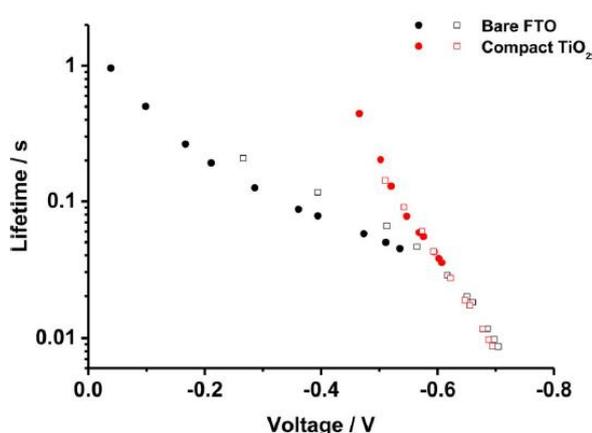
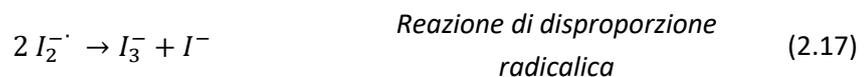
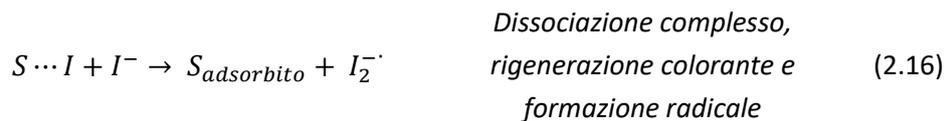
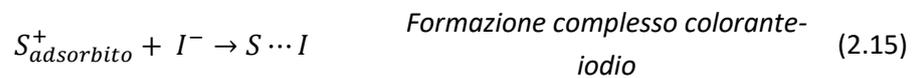
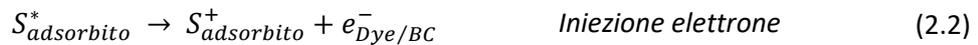


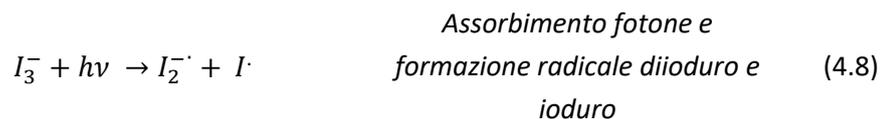
Figura 4.14: Tempo vita dell'elettrone in funzione della V_{oc} di due celle provviste di blocking layer (rosso) e di altre due che ne sono prive (in nero). Anodo in TiO₂, colorante N719, elettrolita 0.6 M TBAI, 0.1 M LiI, 0.05 M I₂, 0.5 M TBP in ACN [57].

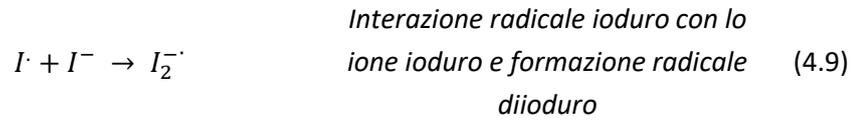
Il *blocking layer* ha l'effetto di incrementare il tempo vita degli elettroni nelle DSSC; infatti, quando la cella è sprovvista di strato bloccante, sono permesse tutte le vie ricombinative e l'elettrone gode di una cinetica di ricombinazione più rapida. Nel caso della cella dotata di *blocking layer*, la reazione di ricombinazione che coinvolge l'elettrone nello stato altamente conduttivo all'FTO è soppressa, quindi globalmente, la cinetica di ricombinazione è più lenta [57]. Inoltre, la curva caratteristica della cella priva di *blocking layer* ha un importante cambio di pendenza in prossimità del potenziale di -0.55 V e, per potenziali maggiori, si sovrappone con la curva della cella provvista di strato bloccante. Questo fenomeno è conseguenza del cambio della principale via ricombinativa: per bassi potenziali predomina quella che coinvolge l'elettrone nello stato altamente conduttivo all'FTO, mentre per potenziali maggiori predomina quella che coinvolge l'elettrone nello stato conduttivo. Quindi, anche questa analisi dimostra la poca efficacia del *blocking layer* per condizioni di elevato potenziale [57].

Il gruppo di ricerca ha dimostrato anche che il *blocking layer* può bloccare la ricombinazione degli elettroni con la specie radicalica diioduro I_2^- . Questo radicale può formarsi durante la reazione di rigenerazione del colorante ossidato (come descritto nel *paragrafo 2.4.4.1 DSSC a elettrolita liquido*) [57]:



Oppure, il radicale può essere anche il prodotto dell'interazione tra lo ione triioduro ed un fotone [57]:





In Figura 4.15 è rappresentato lo schema energetico di un elettrodo FTO privo di *blocking layer* (A) e di un altro provvisto di strato bloccante (B), ed i differenti potenziali delle coppie redox dell'elettrolita; si distingue che il potenziale redox della coppia redox $I_2^-/I\cdot$ è più positivo di quello della coppia I_3^-/I^- .

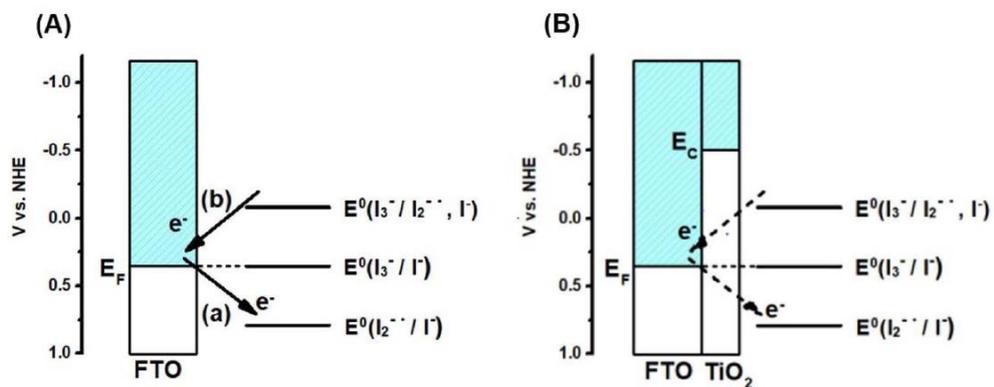


Figura 4.15: Diagramma energetico in condizioni di cortocircuito di un vetro FTO privo (A) e provvisto di *blocking layer* (B), in contatto con la soluzione elettrolita a base iodio. Le reazioni (a) e (b) sono le reazioni red/ox che coinvolgono il radicale I_2^- . [57].

Dunque, il radicale diioduro è un elettrone-accettore più forte dello ione triioduro ed in prossimità dell'FTO può svilupparsi la reazione [57]:



La precedente reazione riduce la corrente che il dispositivo può generare e rappresenta quindi un processo di perdita. Inoltre, il radicale diioduro è un elettrone-donatore più forte dello ione ioduro ed in prossimità dell'FTO può avvenire anche la reazione [57]:



Mediante analisi voltammetrica sono valutate le correnti prodotte da queste due reazioni ossidoriduttive; in Figura 4.16 è riportato il risultato dell'indagine condotta su differenti campioni: un vetro FTO, un vetro ricoperto dal *blocking layer*, un substrato vetroso su cui è stato depositato il *layer* mesoporoso ed infine il substrato vetroso provvisto di *blocking layer* e su cui è depositato il *layer* mesoporoso.

Nel caso del vetro FTO, si evidenzia che la reazione (4.11) è promossa su tutto l'intervallo di potenziali positivi ed intorno a potenziali nulli; mentre per potenziali negativi si sviluppa la reazione (4.10). Diversamente, quando si applica la *blocking layer* sopra al vetro FTO, si estende su quasi tutto l'intervallo di potenziale la reazione (4.11) [57].

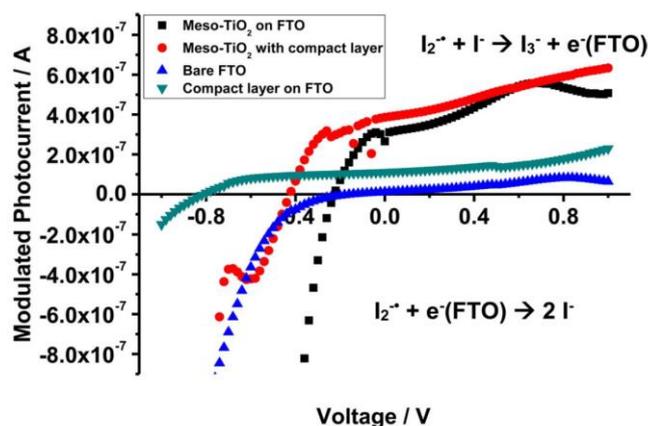


Figura 4.16: Analisi di voltammetria di un FTO provvisto o meno del *blocking layer*. Analogamente, risultato di un campione FTO provvisto dello strato mesoporoso, con e senza *blocking layer* [57].

L'applicazione dello strato mesoporoso sopra il substrato vetroso sprovvisto di *blocking layer* promuove la corrente prodotta dalla reazione (4.11); tuttavia, nel caso del campione dotato anche del *layer* bloccante si assiste solo ad una tenue riduzione della reazione (4.10) [57].

In conclusione, il *blocking layer* ostacola la reazione (4.10) e quindi riduce la corrente catodica che si genera dall'interazione degli elettroni con il radicale diioduro I_2^- . Questa proprietà si manifesta con un incremento della corrente fotogenerata dal dispositivo, e quindi, con un miglioramento delle *performance* fotovoltaiche [57].

Grätzel e collaboratori hanno valutato le *performance* fotovoltaiche di diverse DSSC equipaggiate con *blocking layer* in TiO_2 sviluppato con l'*atomic layer deposition* e con il trattamento al $TiCl_4$. La cella è costruita impiegando un anodo in TiO_2 , il colorante Y123, con formula chimica rappresentata in Figura 4.17, ed elettrolita liquido preparato con 0.22 M Co(II), 0.05 M Co(III), 0.1 M $LiClO_4$, 0.2 M TBP in ACN [50].

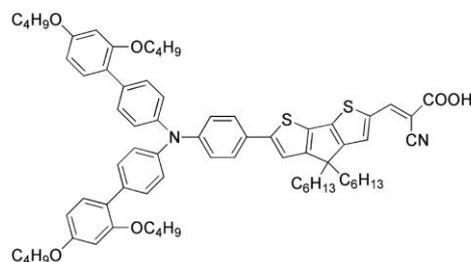


Figura 4.17: Struttura chimica del colorante Y123 [56].

In Figura 4.18 sono rappresentate le curve corrente-tensione in condizioni di buio delle differenti DSSC in esame.

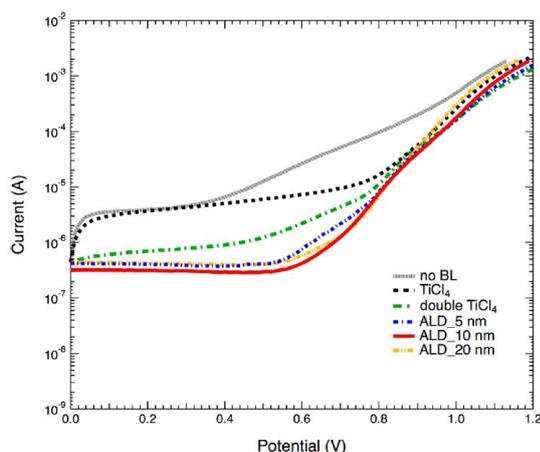


Figura 4.18: Corrente-tensione delle differenti celle provviste di blocking layer depositato tramite TiCl_4 e ALD, in condizioni di buio. Anodo: TiO_2 , colorante Y123, elettrolita liquido con coppia redox $\text{Co}(\text{bpy-pz})_2^{3+/2+}$ [56].

Il campione di riferimento privo di *blocking layer* mostra la più elevata *dark current* ed è quindi caratterizzato da una maggiore cinetica della reazione di ricombinazione; tuttavia, per alti potenziali, questa differenza di *dark current* diventa meno importante. Il campione provvisto di *blocking layer* sviluppato tramite un unico trattamento al TiCl_4 è caratterizzato da un'elevata *dark current* rispetto a quelli equipaggiati con stato bloccante preparato con l'ALD. Infatti, il *blocking layer* che si ottiene dal trattamento al TiCl_4 è costituito da piccole nanoparticelle che donano alla superficie un'elevata rugosità; probabilmente, la maggiore area specifica della superficie ed il ridotto ricoprimento dell'FTO favoriscono le reazioni di ricombinazione. Invece, i *blocking layer* ottenuti tramite l'ALD o con il doppio trattamento al TiCl_4 forniscono una maggior copertura del substrato, e quindi garantiscono alle rispettive celle minori correnti oscure [50].

Si sono confrontate le *performance* fotovoltaiche delle celle in differenti condizioni di illuminazione. In questo esperimento, è stato individuato che la J_{sc} risulta indipendente dal tipo di *blocking layer*; invece, il parametro che più dipende della tecnica di sviluppo è la V_{oc} . In Figura 4.19 sono riportati i valori di V_{oc} per i differenti campioni in condizioni di illuminazione di 9.5, 51 e 100 mW/cm^2 (0.095 sun, 0.51 sun, 1 sun) [56].

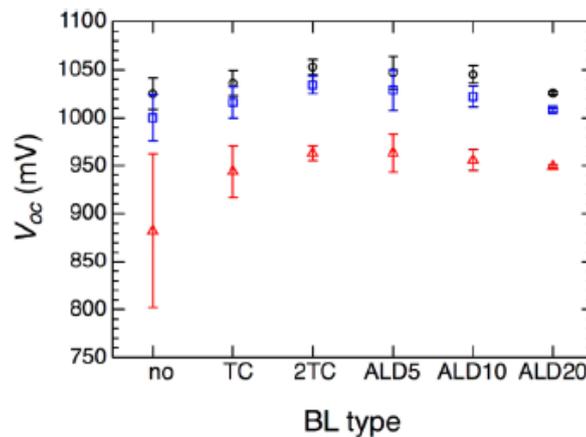


Figura 4.19: Tensione di circuito aperto per le differenti celle provviste di *blocking layer* depositato tramite $TiCl_4$ e ALD, in tre condizioni di illuminazione: dal basso verso l'altro, 0.095 sun, 0.51 sun, 1 sun. Anodo: TiO_2 , colorante Y123, elettrolita liquido con coppia redox $Co(bpy-pz)_2^{3+/2+}$ [56].

L'analisi evidenzia che per basse condizioni di illuminazione (0.095 sun) la cella priva di *blocking layer* ha un valore di V_{oc} molto basso se confrontato con le tensioni di circuito aperto di ogni altro campione provvisto di strato bloccante. A parità di illuminazione, le celle con strato bloccante hanno simili V_{oc} . Tuttavia, la cella con *blocking layer* depositato tramite un unico trattamento al $TiCl_4$ ha un più ampio *gap* di V_{oc} , tra le condizioni di bassa illuminazione con quelle di normale illuminazione. Questo è particolarmente visibile nella Figura 4.20, dove si distingue che le DSSC provviste di strati bloccanti sviluppati tramite ALD o con il doppio trattamento al $TiCl_4$ hanno le più elevate V_{oc} ed un comportamento quasi-lineare [54, 56]. Inoltre, si distingue lo scarso effetto del *blocking layer* per elevate intensità luminose [56].

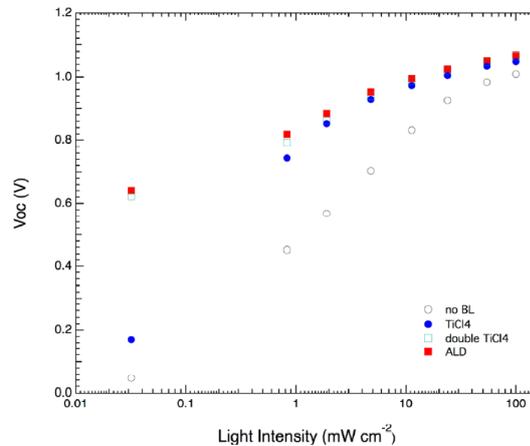


Figura 4.20: Dipendenza della V_{oc} con l'intensità luminosa per le differenti celle provviste di blocking layer depositato tramite $TiCl_4$ e ALD. Anodo: TiO_2 , colorante Y123, elettrolita liquido con coppia redox $Co(bpy-pz)_2]^{3+/2+}$ [56].

Anche il FF risente dal tipo di *blocking layer*. In Figura 4.21 sono riportati i valori di FF per i differenti campioni in condizioni di illuminazione di 9.5, 51 e 100 mW/cm^2 (0.095 sun, 0.51 sun, 1 sun) [56].

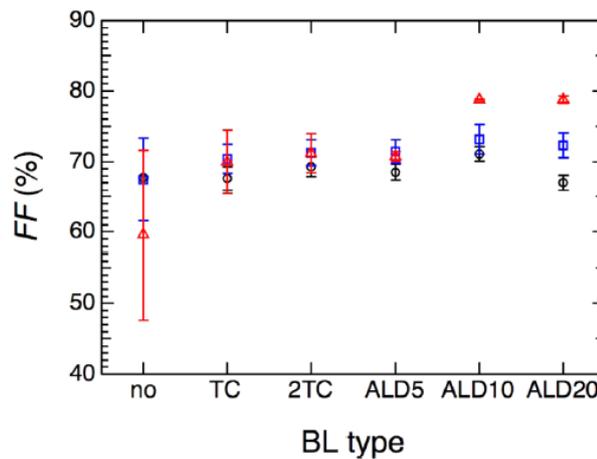


Figura 4.21: FF per le differenti celle provviste di blocking layer depositato tramite $TiCl_4$ e ALD, in tre condizioni di illuminazione: dal basso verso l'altro, 0.095 sun, 0.51 sun, 1 sun. Anodo TiO_2 , colorante Y123, elettrolita liquido con coppia redox $Co(bpy-pz)_2]^{3+/2+}$ [56].

Le DSSC con *blocking layer* depositato tramite ALD possiedono valori maggiori di FF (per bassi livelli di illuminazione) rispetto a tutte le altre celle; tuttavia, si ha la situazione opposta per intensità di illuminazione più elevate, dove il FF delle celle con *blocking layer* depositato tramite ALD risulta tra i peggiori. Questo fenomeno deriva direttamente dalla bassa conducibilità elettrica di questo tipo di *blocking*

layer [56]. In Tabella 4.3 sono raccolte le *performance* fotovoltaiche delle migliori DSSC provviste di *blocking layer* ottenuto con le differenti tecniche, a diverse condizioni di illuminazione. Il *blocking layer* in ALD di spessore 5 nm dona alle celle le migliori *performance* fotovoltaiche in tutte le condizioni di illuminazione. Le DSSC provviste di *blocking layer* ottenuto con l'ALD di spessore 10 nm e con il doppio trattamento al TiCl_4 godono di *performance* molto simili tra loro [56].

Tabella 4.3: Caratteristiche fotovoltaiche delle migliori DSSC provviste di *blocking layer* ottenuto tramite TiCl_4 e ALD (di spessore pari a 5 nm e 10 nm). I_0 rappresenta l'irradianza. Anodo TiO_2 di $4 \mu\text{m}$ dotato di scattering layer ed ultrathin overcoating layer, colorante Y123, elettrolita liquido con coppia redox $\text{Co}(\text{bpy-pz})_2^{3+/2+}$, controlettrodo con film carbonioso [56].

	I_0 [mW/cm ²]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
Doppio trattamento al TiCl_4	100	1020	13.00	0.776	10.24
	51	1001	6.76	0.803	10.66
	9.5	941	1.28	0.798	10.09
ALD 5 nm	100	1023	13.91	0.743	10.59
	51	1006	7.32	0.774	11.18
	9.5	948	1.36	0.787	10.66
ALD 10 nm	100	1026	13.22	0.759	10.30
	51	1006	6.93	0.789	10.79
	9.5	945	1.28	0.823	10.45

In conclusione, la tecnica di deposizione del *blocking layer* tramite *atomic layer deposition* risulta migliore rispetto al trattamento al TiCl_4 al fine di ridurre i fenomeni ricombinativi ed aumentare le *performance* fotovoltaiche [56].

Zhao e collaboratori individuarono la proprietà del *blocking layer* di esercitare una funzione di barriera di potenziale tra l'ossido mesoporoso ed il vetro FTO. Durante il normale funzionamento di una DSSC provvista di *blocking layer*, il colorante inietta gli elettroni nell'ossido semiconduttore mesoporoso, ma questi devono poi superare la barriera di potenziale per poter essere raccolti al substrato vetroso. L'effetto di questo fenomeno si manifesta con un aumento della densità elettronica in banda di conduzione, che innalza il livello di quasi-Fermi del dispositivo. Quindi, come risultato della loro analisi, individuarono che le celle dotate di *blocking layer* godono di un miglioramento della V_{oc} [59].

In Figura 4.22 è riportato il diagramma energetico di una DSSC dotata di *blocking layer* in ZnO e di un'altra priva. Lo stato bloccante contrasta la reazione di ricombinazione che si svolge all'interfaccia con l'FTO ed ostacola anche l'iniezione degli elettroni dal TiO_2 al vetro FTO [59].

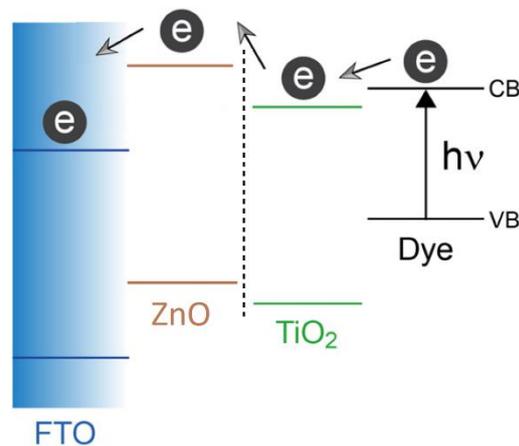


Figura 4.22: Diagramma energetico di una DSSC dotata di blocking layer in ZnO e di una che ne è priva. Le frecce indicano i trasferimenti elettronici.

Per l'analisi sono state impiegate delle DSSC provviste di *blocking layer* in ZnO depositato tramite *spin coating* di una soluzione precursore, con l'elettrolita liquido preparato con 0.1 M PMII, 0.05 M LiI, 0.1 M GNCS, 0.03 M I_2 , 0.5 M TBP in ACN:PC 1:1 [59]. In Figura 4.23 sono rappresentate le curve corrente-tensione delle differenti DSSC provviste di *blocking layer* di diversi spessori. Si distingue che, aumentando la concentrazione di precursore, ovvero incrementando lo spessore del *blocking layer*, la V_{oc} ed il FF della cella crescono, mentre la J_{sc} diminuisce [59].

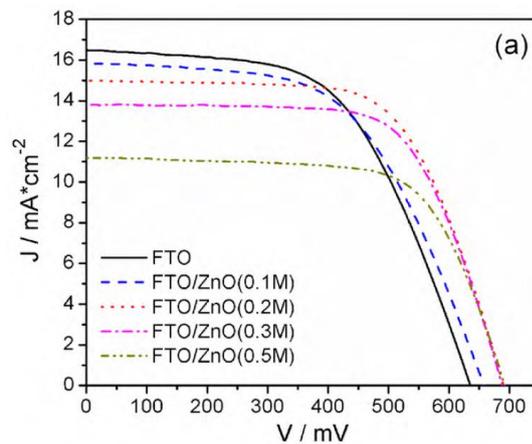


Figura 4.23: Curve corrente-tensione di quattro DSSC dotate di blocking layer depositato tramite *spin coating* di una soluzione precursore a diverse concentrazioni a base di acetato di zinco (lo spessore del blocking layer, dalla soluzione meno concentrata alla più concentrata, è rispettivamente di 50 nm, 150nm, 230 nm, 370 nm). È riportata per confronto anche la curva di una DSSC priva di blocking layer [59].

La barriera di potenziale ostacola l'iniezione degli elettroni dal TiO_2 verso il vetro FTO, riducendo l'efficienza di iniezione delle cariche e diminuendo la densità di corrente di cortocircuito. Gli elettroni fotogenerati si accumulano in banda di conduzione, incrementando la densità elettronica ed il livello di quasi-Fermi. Anche in questo caso, il *blocking layer* riduce comunque i fenomeni ricombinativi ed il valore di FF risulta maggiore [59]. In Figura 4.24 è riportato il risultato dell'analisi di spettroscopia ad impedenza di alcune DSSC provviste di *blocking layer*.

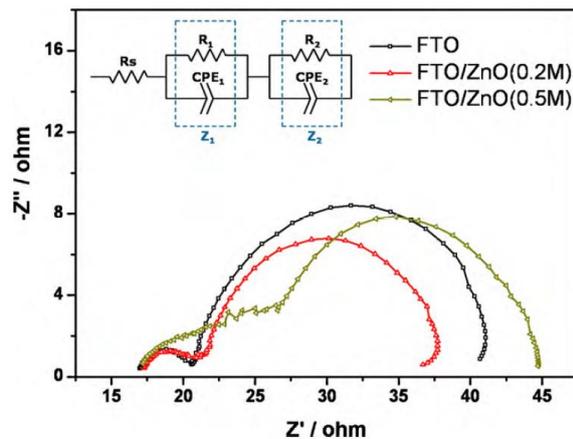


Figura 4.24: Spettro di Nyquist di DSSC con e senza *blocking layer* in ZnO, misurato ad un potenziale fisso di 0.7 V in condizioni di illuminazione. Nell'inserito è rappresentato il circuito equivalente risultato dall'analisi EIS. Lo spessore del *blocking layer*, dalla soluzione meno concentrata alla più concentrata, è rispettivamente di 150 nm e 370 nm [59].

Diversamente da quanto individuato nella precedente analisi EIS riportata in Figura 4.11, le celle dotate di *blocking layer* mostrano un aumento dell'arco caratteristico delle elevate frequenze. Infatti, in accordo con l'effetto di barriera di potenziale appena descritto, la resistenza del trasferimento di carica all'interfaccia FTO/ TiO_2 risulta maggiore e l'efficienza di iniezione degli elettroni dall'ossido TiO_2 al vetro FTO è minore. Per quanto concerne l'arco caratteristico delle medie frequenze, il *blocking layer* agisce analogamente come precedentemente illustrato, il valore di impedenza è minore e le ricombinazioni all'interfaccia FTO/ TiO_2 sono più rilevanti. In conclusione, si è dimostrato che il *blocking layer* in ZnO può migliorare le performance della DSSC introducendo una barriera di potenziale tra l'FTO ed il *layer* mesoporoso in TiO_2 : si ottiene un aumento particolarmente della V_{oc} , tuttavia a discapito della J_{sc} [59].

Yoo e collaboratori hanno investigato la dipendenza delle *performance* fotovoltaiche dal *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *spin coating*; in

particolare si è modificata la concentrazione della soluzione precursore, titanio diisopropossido bis(acetilacetato) in 1-butanol, per controllare lo spessore e la morfologia del *layer* bloccante. Le DSSC impiegate per l'esperimento sono caratterizzate da un elettrolita liquido preparato con 0.6 M ioduro di 1,2-dimetil-3-esil-imidazolio (C6DMII), 0.03 M I₂, 0.1 M GSCN e 0.5 M TBP in ACN:VAN 85:15, e colorante N719 [61].

In Tabella 4.4 sono schematizzati i dati che correlano la concentrazione del precursore con lo spessore del *blocking layer* ottenuto. Incrementando la concentrazione del precursore, lo spessore del *layer* aumenta [61].

Tabella 4.4: Concentrazione del precursore e spessore del blocking layer ottenuto tramite spin coating [61].

Concentrazione precursore [M]	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.8	1.2
Spessore layer [nm]	8	16	27	40	89	156	244

In Figura 4.25 sono mostrate le immagini SEM della microstruttura dei *blocking layer* ottenuti da diverse concentrazioni di soluzione precursore. Le microstrutture più idonee per l'impiego da *blocking layer* sono quelle compatte, in questo caso i *layer* ottenuti per concentrazioni minori di 0.15 M; per concentrazioni superiori si distinguono strutture caratterizzate da un certo grado di porosità [61].

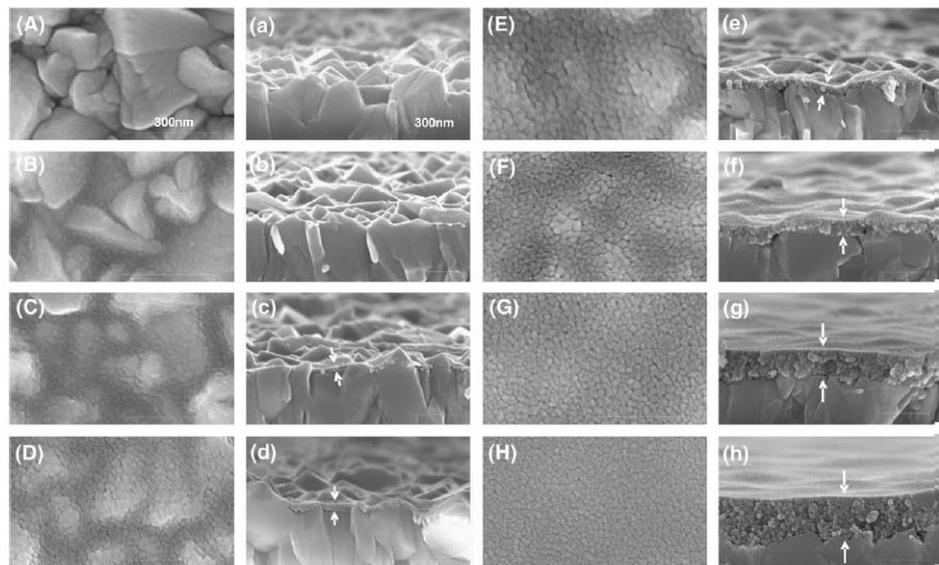


Figura 4.25: Immagini SEM della superficie (A-H) e della sezione laterale (a-h) del blocking layer ottenuto tramite spray pyrolysis da soluzione precursore di diverse concentrazioni, rispettivamente 0.05 M, 0.1 M, 0.15 M, 0.2 M, 0.4 M, 0.8 M e 1.2 M [61].

In Figura 4.26 sono raccolti i parametri fotovoltaici delle celle provviste di *blocking layer* al variare della concentrazione della soluzione precursore. La J_{sc} cresce all'aumentare della concentrazione, raggiungendo il massimo intorno a 0.1 M, e poi decrescere molto velocemente; l'aumento massimo di corrente è pari a 3.6%. La V_{oc} cresce leggermente all'aumentare della concentrazione e raggiunge il valore massimo intorno a 0.2 M, dopo resta abbastanza stabile. Anche il FF cresce leggermente, raggiungendo il massimo intorno a 0.1 M. In conclusione, il massimo di efficienza è ottenuto con una concentrazione di precursore intorno a 0.1 M, con un incremento del 6% [61].

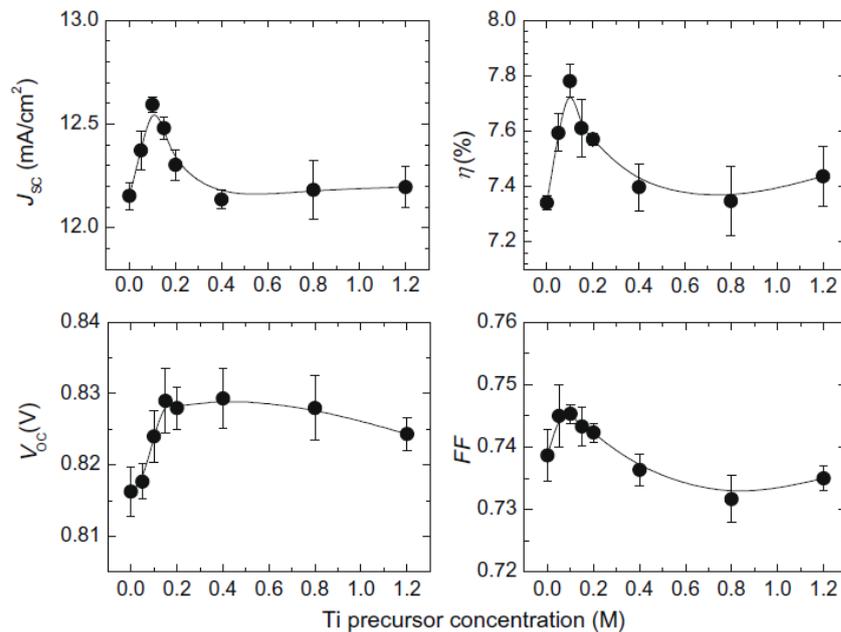


Figura 4.26: Performance fotovoltaiche delle DSSC provviste di blocking layer ottenuto tramite spray pyrolysis, in funzione della concentrazione soluzione precursore. Misurazioni svolte a AM 1.5 [61].

Quindi, l'aumento dell'efficienza di conversione della DSSC promosso dal *blocking layer* deriva in particolare dall'incremento della corrente generata dal dispositivo [61]. Al fine di individuare la causa dell'aumento della corrente, sono state svolte delle misurazioni ottiche, spettroscopiche e si è misurata la *dark current* della cella. È stato subito riscontrato che le celle provviste di *blocking layer* hanno un leggero aumento della trasmittanza, non certamente sufficiente a giustificare l'incremento di corrente. Inoltre, è stata rivelata la riduzione della *dark current* delle celle provviste di *blocking layer*, in accordo con i risultati descritti nei paragrafi precedenti; questa non è persa dipende fortemente dalla concentrazione del precursore. Un'ulteriore causa dell'aumento della corrente è stata individuata nel miglioramento dell'adesione tra FTO/TiO₂ promosso dai *blocking layer* più compatti (quelli ottenuti per concentrazioni minori di 0.15 M); le immagini microstrutturali sono raccolte in Figura 4.25 [61].

Le analisi spettroscopiche d'impedenza sono state svolte su dei campioni privi di *layer* mesoporoso, con la seguente configurazione:



In Figura 4.27 è rappresentato lo spettro di Nyquist dell'analisi EIS in condizioni di illuminazione.

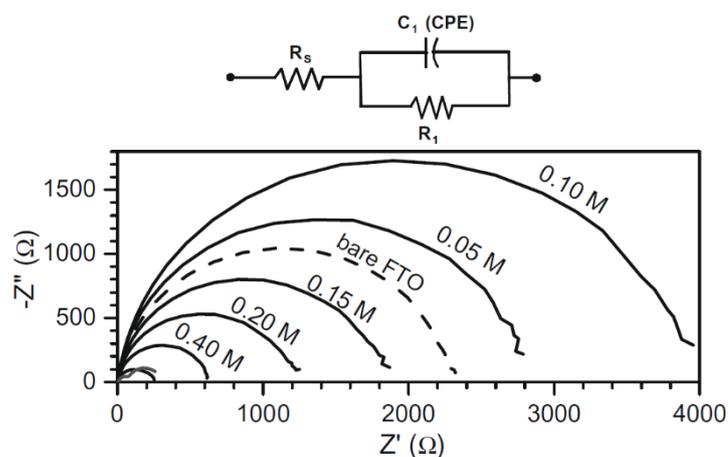


Figura 4.27: Influenza della concentrazione di precursore sullo spettro di Nyquist dei campioni con la configurazione FTO/blocking_layer/colorante/elettrolita/Pt-FTO, misurati con un potenziale pari alla V_{oc} in condizioni di illuminazione, pari a 1 sun [61].

L'ampio semicerchio è causato dalle resistenze di trasferimento elettronico delle due interfacce, *blocking_layer/colorante/elettrolita* ed *elettrolita/Pt-FTO*; i picchi di impedenza di questi fenomeni di trasferimento di carica avvengono alla stessa frequenza. Essendo la seconda interfaccia uguale per tutte le celle, i cambiamenti sono dunque da imputare unicamente ai cambiamenti dell'interfaccia *blocking_layer/colorante/elettrolita* [61]. I valori di resistenza in serie, di resistenza di trasferimento di carica alle interfacce e di capacità chimica estrapolati dall'analisi sono riportati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Valori di resistenza in serie R_s , resistenza di trasferimento di carica all'interfaccia R_1 e capacità chimica C_1 in funzione della concentrazione del precursore [61].

Concertazione precursore [M]	R_s [kΩ]	R_1 [kΩ]	C_1 [μF]
No blocking layer	5.99	2.31	0.12
0.05	5.17	2.78	0.16
0.10	5.56	3.89	0.18
0.15	5.37	1.77	0.24
0.20	5.16	1.16	0.28
0.40	5.79	0.62	0.49

La resistenza di trasferimento di carica all'interfaccia R_1 cresce fino a 0.1 M, per poi diminuire all'aumentare della concentrazione. Al contrario, i valori di capacità chimica C_1 crescono continuamente all'aumentare della concentrazione [61]. In Figura 4.28 è riportato il valore di resistenza del trasferimento di carica all'interfaccia R_1 in funzione del potenziale applicato, in condizioni di buio. Come è mostrato, i più elevati valori si individuano per potenziali minori, dato che l'efficacia del *blocking layer* in queste condizioni è maggiore e dove si distingue la più marcata differenza con il campione privo di strato bloccante [61].

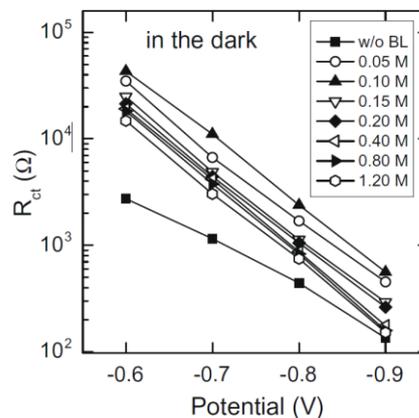


Figura 4.28: Resistenza del trasferimento di carica all'interfaccia R_{ct} in funzione del potenziale dei diversi campioni con la configurazione FTO/blocking_layer/colorante/elettrolita/Pt-FTO, con il blocking layer ottenuto con diverse concentrazioni di soluzione precursore [61].

In conclusione, il *blocking layer* ottenuto tramite *spin coating* da soluzione precursore 0.1 M ha incrementato le *performance* fotovoltaiche della cella, aumentando la corrente generata. L'origine di questo è stata individuata per il miglioramento dell'adesione del *layer* mesoporoso TiO_2 sul substrato, del leggero aumento della trasmittanza della cella, e in particolare, per il grosso aumento della resistenza alla ricombinazione elettronica [61].

L'incremento della trasmittanza promosso dal *blocking layer* è un effetto secondario che molte volte è stato individuato durante gli esperimenti con le DSSC. Infatti, è spesso riportato che il *layer* di ossido depositato sopra il substrato vetroso riduce lo *scattering* della luce e diminuisce le perdite di luce, cosicché la quantità di fotoni assorbiti dal colorante aumenta e la corrente generata dal dispositivo è maggiore [57, 61]. Al contrario, nello studio di Boschloo e collaboratori è messa in discussione questa caratteristica; è stato registrato che la trasmittanza della cella diminuisce a seguito della presenza del *blocking layer* per via dell'interfaccia

aggiuntiva tra il vetro FTO e l'ossido, che causa degli aggiuntivi fenomeni di riflessione [57]. Goes e collaboratori hanno evidenziato che la riduzione della trasmittanza delle celle provviste di *blocking layer* possa essere anche attribuita a delle specie chimiche precursori dell' TiO_2 non ossidate durante il trattamento; tuttavia, nei loro esperimenti non hanno riscontrato delle grosse differenze di trasmittanza tra le celle con e senza *blocking layer* [63].

Infine, un altro effetto secondario che spesso si riscontra è che le celle dotate di *blocking layer* mostrano una più elevata riproducibilità. Infatti, alcune caratteristiche elettriche delle DSSC sono dipendenti dalla tipologia di vetro FTO e sono fortemente legate al suo grado di pulizia; la presenza del *layer* riduce tale dipendenza e permette una minore variabilità dei parametri elettrici delle celle [55].

Oltre al comune TiO_2 è possibile impiegare anche altri ossidi semiconduttori come *blocking layer* nelle DSSC, come ad esempio il SnO_2 . Questo materiale ha un *energy gap* di 3.8 eV, è trasparente, chimicamente stabile e possiede un'elevata mobilità elettronica. Nonostante siano presenti pochi articoli scientifici che testimonino le sue proprietà bloccanti, l'ossido di stagno sottoforma di film sottile ha dimostrato di essere efficace al fine di migliorare le *performance* fotovoltaiche quando è depositato sopra il vetro FTO [62].

Yong e collaboratori hanno indagato le proprietà del *blocking layer* in SnO_2 , depositato tramite il trattamento al SnCl_4 , sulle *performance* della DSSC con anodo in TiO_2 , colorante N179 ed elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- (soluzione AN-50 *Solaronix*). L'analisi ha impiegato dei campioni caratterizzati da diverso tempo di immersione nella soluzione di SnCl_4 per lo sviluppo del *blocking layer*. Aumentando il tempo di immersione nella soluzione cresce lo spessore del *layer*; in Tabella 4.6 sono schematizzati i dati che correlano il tempo di immersione con lo spessore del *blocking layer* ottenuto [62].

Tabella 4.6: Nomenclatura delle celle, tempo di immersione nella soluzione SnCl_4 e spessore del *blocking layer* ottenuto [62].

Nomenclatura e tempo di immersione [min]	C-BL-0	C-BL-5	C-BL-15	C-BL-30	C-BL-60	C-BL-90
Spessore layer [nm]	0	9.92	11.72	13.44	18.76	25.67

In Figura 4.29 sono rappresentate le curve corrente-tensione in condizioni di buio delle celle provviste di *blocking layer* di diversi spessori, prive del *layer* mesoporoso e del colorante. È evidente che lo strato bloccante sopprime le reazioni di ricombinazione all'interfaccia con il vetro FTO; inoltre, tanto è elevato lo spessore del *layer* e tanto più aumenta l'effetto bloccante [62].

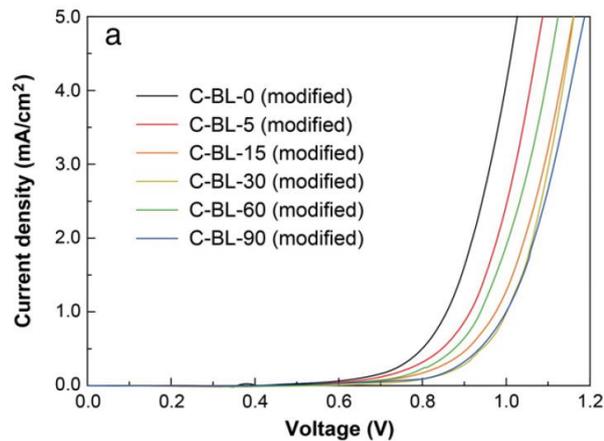


Figura 4.29: Curve corrente-tensione in condizioni di buio delle celle modificate, provviste di *blocking layer* di diversi spessori [62].

In Figura 4.30 sono rappresentate le curve corrente tensione in condizioni di illuminazione delle celle provviste di *blocking layer*. L'effetto dello strato bloccante risulta fortemente sensibile allo spessore: la V_{oc} cresce leggermente fino a spessori di ≈ 12 nm (C-BL-15) per poi decrescere molto rapidamente; la J_{sc} aumenta molto velocemente fino a spessori di ≈ 12 nm (C-BL-15) per poi calare lentamente, restando sempre più elevata per tutte le celle provviste di *blocking layer* rispetto a quella priva [62].

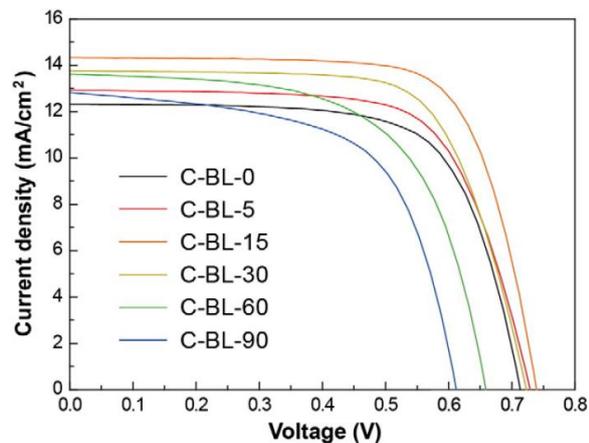


Figura 4.30: Curve corrente-tensione in condizioni di illuminazione delle DSSC provviste di blocking layer di diversi spessori [62].

Per interpretare le proprietà del *blocking layer* in SnO_2 , è necessario valutare la struttura energetica a bande a cascata che nasce dall'accoppiamento tra i componenti della cella di diverso materiale, ovvero il substrato vetroso, il *blocking layer* ed il layer mesoporoso: $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$. In Figura 4.31 è rappresentata la struttura a bande a cascata che si origina dall'accoppiamento [62].

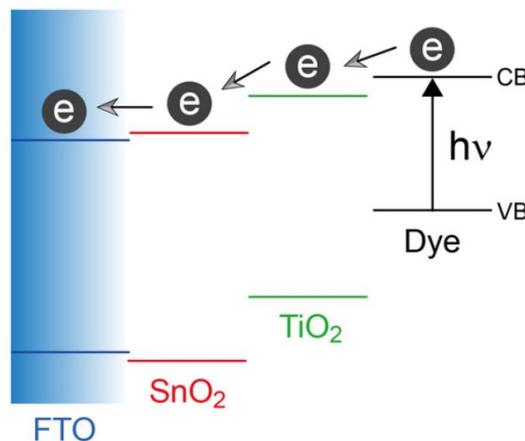


Figura 4.31: Rappresentazione della struttura a bande a cascata che nasce dall'introduzione del blocking layer in SnO_2 tra FTO e TiO_2 [62].

Il livello della banda di conduzione del TiO_2 si trova ad un livello energeticamente maggiore della banda di conduzione del SnO_2 , che a sua volta si trova ad un livello maggiore rispetto a quella del FTO. Quindi, gli elettroni fotogenerati ed iniettati dal colorante al TiO_2 possono facilmente transire verso SnO_2 , arrivando, infine, al substrato FTO. Quest'ulteriore spinta termodinamica riduce la cinetica delle

reazioni di ricombinazione, aumenta il tempo vita degli elettroni e migliora l'efficienza di raccolta degli elettroni all'interfaccia SnO_2/FTO [62].

Dunque, l'incremento della V_{oc} è promosso dalla riduzione delle reazioni di ricombinazione ed originato dallo spostamento positivo del livello di quasi-Fermi del fotoanodo. Tuttavia, il livello della banda di condizione dell' SnO_2 è ≈ 0.5 eV minore rispetto a quello del TiO_2 -anatasio; quindi, il livello di quasi-Fermi del fotoanodo potrebbe anche portarsi ad un livello energetico minore. Quando predomina il primo effetto si assiste ad un miglioramento della V_{oc} della cella (sperimentalmente, per le celle C-BL-5, C-BL-15 e C-BL-30); al contrario, quando predomina il secondo effetto si osserva una riduzione della V_{oc} (sperimentalmente, per le celle C-BL-60 e C-BL-90) [91]. L'aumento della J_{sc} promosso dal *blocking layer*, unicamente per le celle C-BL-5 e C-BL-15, è stato interpretato come risultato di diversi meccanismi: per il suo effetto di diodo che riduce il flusso di carica dal FTO all'elettrolita, per l'aumento del tempo vita degli elettroni e per il miglioramento del contatto elettrico del TiO_2 con il vetro FTO a causa del *layer* compatto aggiuntivo tra i due [91]. Infine, in Tabella 4.7 sono confrontate due DSSC identiche, ma con diverso materiale impiegato per lo sviluppo del *blocking layer*: una con lo strato bloccante in SnO_2 prodotto mediante trattamento al SnCl_4 (la cella C-BL-15), l'altra in TiO_2 prodotto mediante trattamento al TiCl_4 . Nella Tabella sono visibili anche le *performance* di una DSSC priva di *blocking layer* di riferimento [62].

Tabella 4.7: Parametri fotovoltaici delle celle provviste di blocking in TiO_2 ed in SnO_2 . Anodo in TiO_2 , colorante N179 ed elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- (soluzione AN-50 Solaronix) [62].

DSSC	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	FF	η [%]
No blocking layer	12.15	724	0.692	6.08
Blocking layer in SnO_2	13.66	744	0.721	7.33
Blocking layer in TiO_2	12.37	777	0.739	7.07

In conclusione, si è dimostrato che il *blocking layer* in SnO_2 possiede delle ottime proprietà di blocco delle reazioni di ricombinazione; è anche emerso che con questo materiale si possono raggiungere efficienze di conversione migliori rispetto all'impiego del TiO_2 come *blocking layer* [62].

4.3 Produzione del blocking layer

Il *blocking layer* si può realizzare con diversi ossidi di materiale semiconduttore ad ampio *energy gap*, il più comune dei quali è il TiO_2 . In letteratura sono raccolte numerose tecniche con cui è possibile depositare questo *layer* di materiale compatto sopra al substrato vetroso. Le principali tecniche impiegate per realizzare il *blocking layer* in TiO_2 sono *dip-coating*, *spray pyrolysis*, *CVD*, *PVD*, *atomic layer deposition*, *sol-gel*, *chemical-bath deposition*, *layer by layer deposition* [23, 33]. Queste tecniche verranno descritte nel *paragrafo 4.4 tecniche di deposizione di film sottili*.

Ogni tecnica comporta i propri vantaggi e svantaggi, sviluppa l'ossido con le proprie peculiarità (microstrutturali e chimiche), che si riflettono infine sulle *performance* del dispositivo DSSC. La purezza chimica, l'omogeneità del ricoprimento e la presenza di cricche, la densità del *layer*, la cristallinità ed i livelli energetici caratteristici dell'ossido semiconduttore sono i fattori che determinano la qualità del *blocking layer* [11].

In Figura 4.32 sono rappresentati due principali difetti che derivano da un disomogenea deposizione dello strato bloccante. Il *defect A* descrive una zona dell'FTO priva di copertura dell'ossido compatto, caratterizzata da una rapida cinetica di trasferimento di carica; invece, il *defect B* una zona dell'FTO parzialmente coperta, dove è consentito il trasferimento di carica, ma con una lenta cinetica [67].

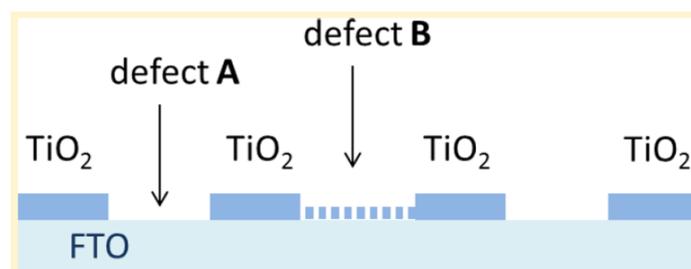


Figura 4.32: Rappresentazione di due differenti difetti di un disomogeneo blocking layer [67].

In Figura 4.33 sono raccolte due immagini SEM: a sinistra un vetro FTO rivestito dal *blocking layer* in TiO_2 e a destra un altro analogo ricoperto anche dal *layer* poroso. Lo strato bloccante è ottenuto tramite *chemical bath deposition*, immergendo il substrato in una soluzione di TiCl_4 0.54 M in H_2O per 30 min a 90°C , poi sinterizzato per 30 min a 450°C . Lo spessore misurato del *blocking layer* è di $0.5\ \mu\text{m}$, risulta ben adeso al vetro FTO, con una struttura uniforme, compatta e priva di cricche [33].

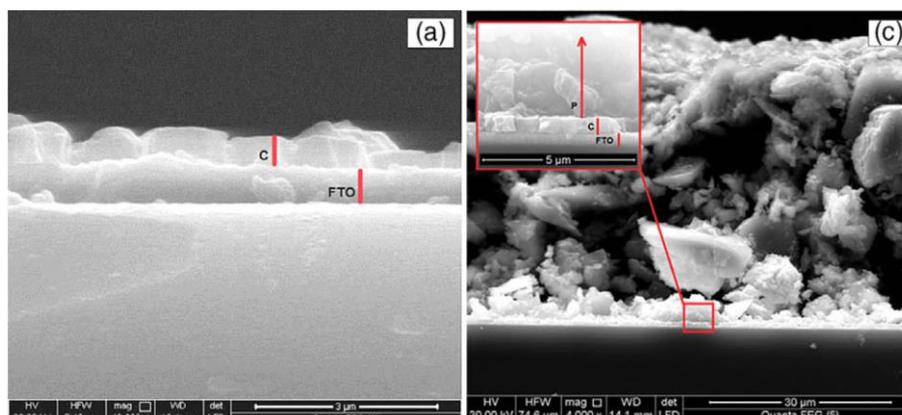


Figura 4.33: Micrografie SEM di due fotoanodi. L'immagine di sinistra mostra il vetro FTO ricoperto dal blocking layer in TiO_2 (denotato con la lettera C) ottenuto per chemical bath deposition. L'immagine di destra mostra il vetro FTO rivestito dal blocking layer, a sua volta ricoperto dal layer mesoporoso in TiO_2 (denotato con P) [33].

La morfologia e lo spessore del *layer* dipendono dalle tecniche produttive, dai parametri di deposizione e dall'eventuale processo di sinterizzazione. Lo spessore del *blocking layer* può variare da poche decine di nanometri fino a diverse centinaia [56, 57, 59, 60, 61, 67, 64, 68].

Ito e collaboratori riportano che il miglior incremento di *performance* promosso dal *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *sputtering* è ottenuto con uno spessore di 200 nm. Invece, Manca e collaboratori hanno registrato che lo spessore ottimale del *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *PVD*, impiegando la tecnica *electron beam evaporation*, è pari a 120 nm [60]. Sempre un *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *PVD*, lo *sputtering* in radio frequenza, è stato studiato da Goes e collaboratori che rivelarono che lo spessore ottimale si limita a 50 nm [63].

Nello stesso studio di Ito e collaboratori, si è osservato che lo spessore ottimale del *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *dip coating* di una soluzione precursore è di 250-500 nm [61]. Una conclusione analoga è stata anche individuata nel corso degli esperimenti di Spiccia e collaboratori, dove lo spessore preferibile di un *blocking layer* ottenuto tramite *spin coating* è pari a 250-500 nm [68]. Tuttavia, un risultato nettamente diverso è stato mostrato da Yoo e collaboratori, dove le migliori *performance* fotovoltaiche sono state individuate nelle celle con un *blocking layer* sviluppato per *spin coating* di spessore di 16 nm [61]. Zhao e collaboratori hanno studiato le proprietà del *blocking layer* in ZnO ottenuto tramite *spin coating*, in questo caso lo spessore ottimale è risultato essere 150 nm [59]. Boschloo e collaboratori hanno individuato che lo spessore del *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *spray pyrolysis* da soluzione precursore in grado di restituire le

migliori *performance* fotovoltaiche è di 50 nm [57]. Grätzel e collaboratori impiegarono l'*atomic layer deposition* per lo sviluppo del *blocking layer* in TiO₂, ed in questo caso, uno spessore di 5 nm è risultato sufficiente per migliorare la cella [56].

Il trattamento di sinterizzazione che segue la deposizione del precursore dell'ossido risulta fondamentale al fine di ottenere un *blocking layer* compatto e di buona qualità. L'elevata temperatura promuove le interconnessioni tra le nanoparticelle, riduce le porosità e/o le cricche, migliora l'adesione con il substrato vetroso e con il *layer* nanoporoso; inoltre, favorisce la rimozione delle eventuali specie organiche residue che causano difetti intrabanda [36].

4.4 Tecniche di deposizione di film sottili

Di seguito, sono esposte le principali caratteristiche delle tecniche di deposizione del *blocking layer*. Il *blocking layer* impiegato nelle DSSC prodotte nel lavoro sperimentale di tesi è stato sviluppato mediante *spray pyrolysis*, *dip-coating* e *doctor blade*: i reagenti ed i parametri di processo impiegati in laboratorio per lo sviluppo del *blocking layer* sono esplicitati assieme al procedimento seguito, nel *Capitolo 5, Lavoro sperimentale*.

4.4.1 Chemical vapor deposition (CVD)

La deposizione chimica da vapore è una famiglia di processi impiegati per la deposizione di film sottili sulla superficie di un substrato. Queste tecniche si caratterizzano per avere i reagenti, ovvero le specie chimiche che formeranno il ricoprimento, in fase vapore. Queste specie reagiscono chimicamente sopra la superficie del substrato sviluppando al di sopra di esso il film sottile. I precursori sono veicolati da miscele gassose fino alla superficie di reazione; queste possono partecipare direttamente alla formazione del ricoprimento ed essere quindi miscele reattive, riducenti o ossidanti, (O₂, H₂, aria compressa, ecc...) oppure svolgere solo una funzione di trasporto come *carrier* inerti (N₂, Ar, ecc...). La maggior parte dei processi CVD sono termicamente attivati, ovvero mediante un'elevata temperatura del substrato si promuovono le reazioni chimiche (200-2000°C). Sono state sviluppate delle tecniche che operano a bassa temperatura e che impiegano il plasma (PECVD, *plasma-enhanced CVD*, o PACVD, *plasma-assisted CVD*) o un LASER (LECVD, *laser-enhanced CVD*) al fine di attivare le reazioni chimiche che coinvolgono i precursori [70].

La crescita del film attraverso il processo CVD è il risultato di una sequenza di reazioni chimiche, Figura 4.34.

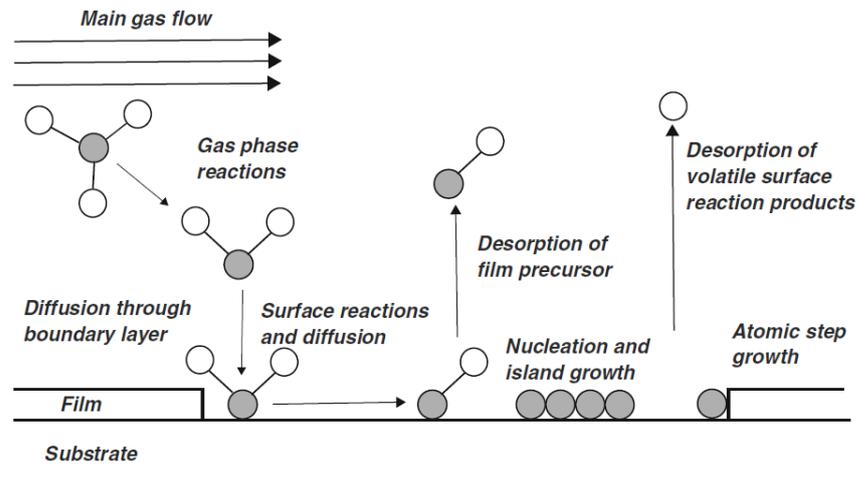


Figura 4.34: Rappresentazione generale della sequenza di reazioni che coinvolgono il processo CVD [70].

Il gas di trasporto veicola il precursore gassoso fino al sito di reazione, dove si sviluppano delle interazioni tra la molecola e la superficie del substrato o del film in crescita. Il precursore è adsorbito dalla superficie (chemisorbito o fisorbito) e reagisce con gli altri adsorbiti, formando dei nuclei o delle isole di crescita; l'interazione tra questi, infine, porta alla formazione del film. Le specie che non partecipano alle reazioni chimiche ed i prodotti di reazione (comunemente H_2 , CO_2 , Cl_2) sono desorbite dalla superficie e vengono veicolate via dal gas di trasporto [70]. I principali vantaggi delle tecniche CVD sono [71]:

- Elevata aderenza del film sul substrato;
- Possibilità di ricoprire superfici di complessa geometria, con porosità o cavità;
- Possibilità di depositare film densi oppure porosi;
- Possibilità di depositare differenti materiali e di realizzare strutture *multilayer*.

I principali svantaggi sono [71]:

- Bassa velocità di deposizione;
- (Spesso) processi ad elevata temperatura;
- Rischio di formazione di sub prodotti corrosivi.

4.4.2 Spray pyrolysis

La *spray pyrolysis* è una tecnica di deposizione chimica di film sottili, nella quale la reazione si svolge in fase vapore a moderate temperature. I reagenti, inizialmente in fase liquida, sono atomizzati e veicolati da miscele gassose (O_2 , N_2 , aria compressa) fino al substrato, dove hanno luogo delle reazioni e/o delle decomposizioni chimiche che portano allo sviluppo del *layer* solido [72].

Gli elementi principali del processo sono l'atomizzatore con l'ugello d'uscita, il sistema di movimentazione, il gas e la soluzione, il substrato ed il suo sistema di riscaldamento [73]. In Figura 4.35 è rappresentato l'intero apparato.

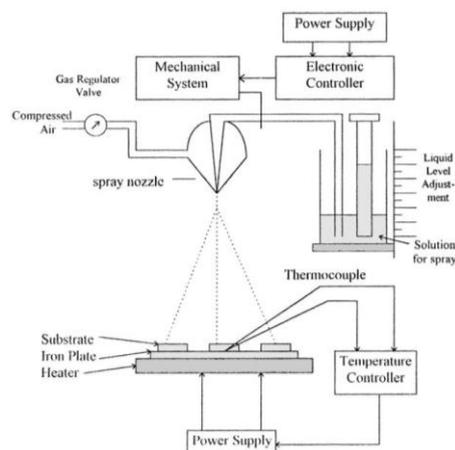


Figura 4.35: Rappresentazione schematica del processo di spray pyrolysis [73].

I reagenti possono essere composti inorganici, metallorganici o soluzioni colloidali; questi possono essere raccolti ed atomizzati da molteplici e svariati apparati [73]: il più semplice strumento che si possa utilizzare, impiegato anche durante il lavoro di tesi, è un aerografo, mostrato in Figura 4.36.



Figura 4.36: Aerografo impiegato per il processo di spray pyrolysis per la stesura in laboratorio del blocking layer [74].

Le goccioline dei reagenti sono trasportate dal gas fino al sito di reazione dove l'elevata temperatura promuove le trasformazioni chimiche del precursore, la sua precipitazione e cristallizzazione, e, inoltre, favorisce l'evaporazione del solvente e/o la sua decomposizione in prodotti volatili [72].

Comunemente, la *spray pyrolysis* è impiegata per la deposizione di ossidi metallici, grazie alla reazione dell'ossigeno molecolare presente nel gas di trasporto direttamente con il precursore, formando l'ossido corrispondente [72].

In generale, le proprietà del film dipendono dalla velocità delle gocce veicolate dal gas e dal loro atterraggio, dalla temperatura del substrato, dalla pressione del gas di trasporto, dalla natura dei precursori, dal solvente e del gas di trasporto, dalla taglia delle gocce e dalla velocità di raffreddamento dopo la deposizione. Lo spessore del film dipende dalla distanza tra l'ugello ed il substrato, dalla temperatura del substrato, della concentrazione della soluzione e della quantità di precursore spruzzato [73].

I principali vantaggi della tecnica di deposizione tramite *spray pyrolysis* sono [73]:

- Possibilità di depositare una vastissima quantità di materiali, regolare il livello di drogaggio e realizzare film di diversa composizione [72];
- Semplicità dell'intero apparato, che si presta sia per l'utilizzo sperimentale che per la scala industriale [75];
- Buona riproducibilità;
- Non è richiesto alcun livello di vuoto, o substrati particolari su cui far cresce il film;
- La velocità di deposizione e lo spessore dei film sono facilmente controllabili;
- Le temperature moderate evitano surriscaldamenti locali;
- Si possono ottenere differenti tipologie di particelle che vanno poi a comporre il film, in termini di dimensione e morfologia. In Figura 4.37 sono rappresentate alcune delle morfologie che si possono ottenere.

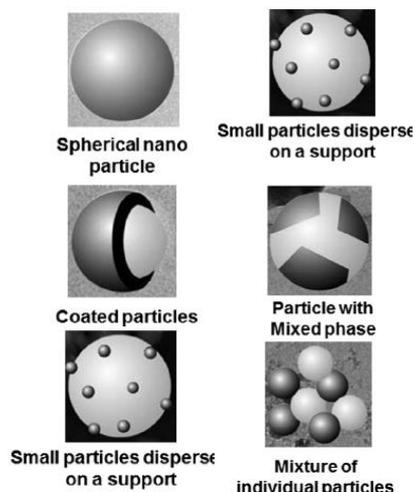


Figura 4.37: Morfologie delle particelle ottenibili con il processo di spray pyrolysis [72].

Data la semplicità del processo e della possibilità di poter depositare ossidi di metalli, la *spray pyrolysis* risulta la più comune tecnica per la deposizione del *blocking layer*, impiegata a tale scopo per la prima volta nel 1995 da Kavan e Grätzel [76]. Alcuni precursori del TiO_2 impiegabili per la deposizione mediante *spray pyrolysis* sono l'acido perossi-polititanico, il TiCl_3 in $\text{HCl}:\text{EtOH}$, il TiCl_4 ed il titanio diisopropossido bis(acetilacetato) in EtOH (o simili) [73]. Quest'ultimo precursore è quello che è stato utilizzato per la deposizione del *blocking layer* durante il lavoro sperimentale; la struttura chimica è rappresentata in Figura 4.38.

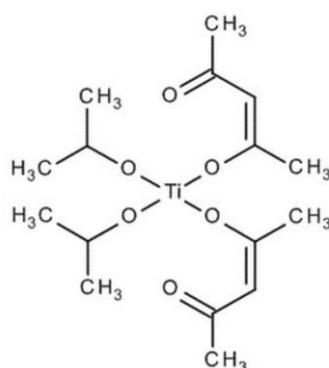


Figura 4.38: Titanio(IV)-bis(acetilacetato) diisopropossido [77].

Ogni precursore del TiO_2 ha i propri parametri di processo, in particolare per quanto riguarda le caratteristiche temperature di decomposizione. La temperatura del substrato di reazione influisce sulle caratteristiche microstrutturali: fase cristallina (rutile o anatasio), porosità, cricche, livello di cristallinità e densità [73].

4.4.3 Atomic layer deposition (ALD)

L'atomic layer deposition è una particolare variante delle tecniche di CVD. Si distingue in quanto il substrato è esposto, in modo alternato, a due flussi distinti di gas reagenti o precursori e la crescita del rivestimento avviene a *monolayer*. La deposizione tramite ALD prevede che il primo gas reagente venga introdotto nella camera dove è situato il substrato; mediante un controllo ottimale della temperatura, si favorisce il suo fisisorbimento sulla superficie e si evita la sua condensazione (processo indesiderato). Dopo aver evacuato la camera dal primo gas, si introduce il secondo reagente che, interagendo con la specie adsorbita sulla superficie, forma il composto desiderato. Infine, si reitera il processo fin quando non si ottiene lo spessore del film desiderato. Possono essere impiegati gas reagenti di specie elementari atomiche o di composti più complessi, come gas alogenuri o organometallici [78].

Il TiO_2 con fase cristallina anatasio o rutilo può essere depositato tramite processo ALD, impiegando come reagenti gassosi TiCl_4 e H_2O . In questo caso, le velocità di deposizione sono approssimativamente di $0.35\text{-}0.52 \text{ \AA}/\text{ciclo}$, dipende dalla temperatura di processo e dal tipo di substrato impiegato. Altri reagenti con cui è possibile ottenere TiO_2 sono: TiF_4 , TiI_4 , diversi precursori alcossidi o alchilammidi di titanio [78].

La tecnica di deposizione tramite ALD permette di ottenere film su superfici con geometrie e strutture complesse, con un elevatissimo controllo sullo spessore del rivestimento. Inoltre, è possibile depositare film di differenti composizioni chimiche, realizzare rivestimenti *multilayer* o di composizione a gradiente [65].

4.4.4 Physical vapour deposition (PVD)

La deposizione fisica da vapore è una famiglia di processi impiegati per la deposizione di film sottili sulla superficie di un substrato. La deposizione del rivestimento avviene attraverso un processo di evaporazione del materiale, da una sorgente liquida o solida. Gli atomi o le molecole liberate raggiungono la superficie del substrato dove avviene la loro condensazione [78].

Comunemente, con le tecniche PVD si realizzano film con spessore di pochi nm fino a diversi μm , si ottengono facilmente strutture *multilayer* o rivestimenti con concertazione a gradiente. La velocità di deposizione di questi processi è $1\text{-}10 \text{ [nm/s]}$. Tramite PVD si realizzano rivestimenti di elementi, leghe metalliche, miscele di diversi elementi o composti solidi; sono stati sviluppati, inoltre, processi

PVD reattivi, in cui il composto è prodotto tramite la reazione con l'atmosfera di lavoro [78].

A seconda del metodo impiegato per l'evaporazione e per il trasferimento degli atomi o delle molecole del rivestimento sopra il substrato, si distinguono le seguenti tecniche PVD [78]:

- *Vacuum deposition*;
- *Sputter deposition*;
- *Arc vapor deposition*;
- Impiantazione ionica.

La *vacuum deposition* è un processo PVD nel quale l'evaporazione del materiale è promossa da una sorgente termica; sono quindi impiegate resistenze elettriche o fasci elettronici (tecnica definita *e-beam*). L'ambiente di lavoro è caratterizzato da un elevato livello di vuoto (10^{-5} - 10^{-9} Torr) che permette di ottenere rivestimenti di elevata purezza, privi di contaminazioni esterne ed evitare che gli atomi o le molecole vaporizzate vengano ostacolate dalle collisioni con le molecole di gas, compromettendo la deposizione. Per questa tecnica, la velocità di deposizione è direttamente proporzionale alla pressione di vapore del materiale del rivestimento [78].

La *sputter deposition* è un processo PVD nel quale le particelle del rivestimento lasciano la sorgente attraverso un processo di espulsione solida, ovvero a seguito del bombardamento della superficie di particelle di dimensioni atomiche maggiori. Comunemente, sono impiegati ioni gassosi che, trasferendo la loro quantità di moto, scalgano gli atomi superficiali. Quindi, il processo può avvenire in presenza di un elevato livello di vuoto, utilizzando un cannone ionico, oppure impiegando il plasma, per accelerare gli ioni contro la superficie e scalgare gli atomi o molecole del rivestimento [78].

L'*arc vapor deposition* è un processo PVD nel quale è impiegato un arco elettrico per vaporizzare le particelle del rivestimento; dato che queste risultano altamente ionizzate, si polarizza il substrato per permettere agli ioni vaporizzati di essere accelerati fino sulla sua superficie [78].

L'impiantazione ionica è un processo PVD nel quale la superficie del substrato è colpita in modo molto accurato, su scala atomica, dalle particelle che compongono il rivestimento; queste, si depositano nei primi strati all'interno del substrato o al di sopra di esso formando il deposito. Le particelle possono essere vaporizzate impiegando diverse tecniche: termica, *sputtering*, arco elettrico o mediante una decomposizione chimica a vapore. Il processo può essere svolto ad un elevato

livello di vuoto o in presenza di un plasma; in questo ultimo caso, impiegando il gas reattivo è possibile la deposizione anche di composti chimici [78].

In Figura 4.39 sono rappresentate le principali tecniche PVD, che a loro volta, si suddividono in molteplici sub-categorie [71].

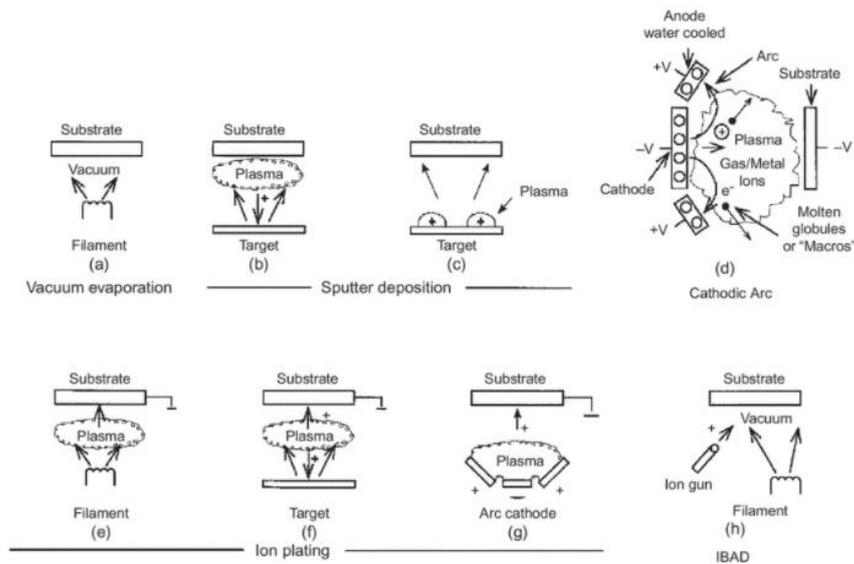


Figura 4.39: Principali tecniche PVD: (a) vacuum evaporation, (b) e (c) sputter deposition assistito da plasma, (d) sputter deposition in vuoto, (e) impiantazione ionica assistita da plasma con evaporazione promossa termicamente, (f) impiantazione ionica da sputtering, (g) impiantazione ionica con evaporazione promossa da arco elettrico, (h) deposizione ionica assistita (IBAD) con evaporazione promossa termicamente e cannone ionico [6].

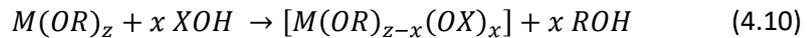
I principali vantaggi delle tecniche PVD sono [71]:

- Si ottengono rivestimenti densi, uniformi e con un basso livello di porosità;
- Elevata purezza chimica del film;
- Possibilità di ottenere film di svariate composizioni chimiche;
- Basse temperature di processo.

4.4.5 Sol-gel deposition

La tecnica sol-gel permette di sintetizzare molteplici composti impiegando dei reagenti precursori (comunemente a base alcossida) attraverso delle reazioni chimiche di idrolisi e condensazione, che si svolgono a bassa temperatura.

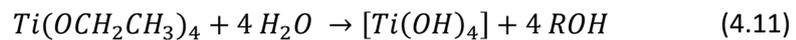
Nel caso generale, la sintesi degli ossidi metallici prevede la reazione chimica di sostituzione nucleofila del ligante alcossido da parte della specie idrossilata XOH [79]:



Dove M è il generico metallo, R è il gruppo alchilico ($R =$ metil, etil, propil, ecc...) e $X =$ idrogeno (idrolisi), un metallo (condensazione) oppure un ligando organico o inorganico (complessazione). Al termine del susseguirsi delle reazioni di sostituzione, i prodotti di reazione $[M(OX)_x]$ reagiscono con gli altri centri metallici per condensazione, per dare prima dei composti oligomerici, ed infine, una struttura continua che comporrà il film.

A seconda della natura dei reagenti, l'alcolossido può trovarsi in soluzione con un solvente, e la reazione può richiedere l'impiego di agenti catalizzatori (acido o base) [79].

I principali reagenti precursori del TiO_2 sono $Ti(OEt)_4$ o il titanio isopropossido; quest'ultimo è in grado di reagire velocemente con H_2O , dando la precipitazione dell'ossido di titanio [79]:



Tramite sol-gel si sintetizza il materiale del ricoprimento, attraverso le tecniche di deposizione del precursore si realizza il film sulla superficie substrato. Alcune tecniche di deposizione del precursore sono *spin coating*, *doctor blade* e *dip coating*.

4.4.5.1 Spin coating

La *spin coating* è una tecnica di deposizione di film sottili che impiega la forza centrifuga per disperdere la soluzione precursore del ricoprimento sulla superficie di substrati piani [80].

Il processo prevede la deposizione di una quantità in eccesso di soluzione precursore sulla superficie del substrato, situato sopra all'apposito rotore. Quando il substrato è posto in rotazione, la soluzione si distribuisce omogeneamente per effetto della forza centrifuga su tutto il piano, mentre l'eccesso è espulso verso i lati. Infine, l'evaporazione del solvente permette la formazione del *layer* [81].

In Figura 4.19 è rappresentata la sequenza del processo di deposizione tramite *spin coating*.

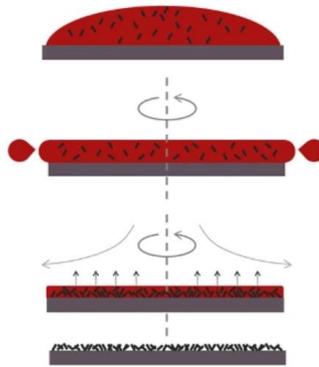


Figura 4.40: Dall'alto verso il basso: deposizione della soluzione sul substrato, rotazione del piatto, evaporazione del solvente, sviluppo del film sottile [82].

I principali parametri di processo sono l'accelerazione e la velocità di rotazione del substrato, il tempo di rotazione e le caratteristiche fisiche della soluzione (densità, viscosità, velocità di evaporazione del solvente) [80, 83]. Lo spessore del *layer* dipende da differenti parametri ed è descritto dalla seguente equazione [69]:

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \left(\frac{3\eta_{vis}m}{2\rho_{A0}\omega^2}\right)^{1/3} \quad (4.13)$$

dove ρ_A e ρ_{A0} sono rispettivamente la densità del solvente e della soluzione, η_{vis} è la viscosità della soluzione, m è la velocità di evaporazione e ω è la velocità angolare di rotazione.

I principali vantaggi di questa tecnica di deposizione sono [84]:

- Processo semplice, veloce e poco costoso;
- Elevata uniformità di spessore.

I principali svantaggi sono [84]:

- Non è applicabile a superfici particolarmente ampie;
- La maggior parte del materiale inizialmente depositato viene perso durante il processo;
- Non si adatta per superfici curve o flessibili;
- Non risulta versatile tanto quanto altre tecniche e non sono ottenibili particolari strutture *multilayer* [68];
- Non è scalabile su scala industriale.

4.4.5.2 Doctor blade

La deposizione tramite *doctor blade* è quella maggiormente impiegata per produrre film sottili su ampie superfici. La stesura del precursore sulla superficie del substrato avviene utilizzando una particolare lama o racla. Il movimento della racla, posta ad una determinata distanza dal substrato, disperde la miscela liquida su tutta la superficie, ricoprendola con un omogeneo film sottile. In Figura 4.20 è rappresentato il processo di deposizione tramite *doctor blade* [85].

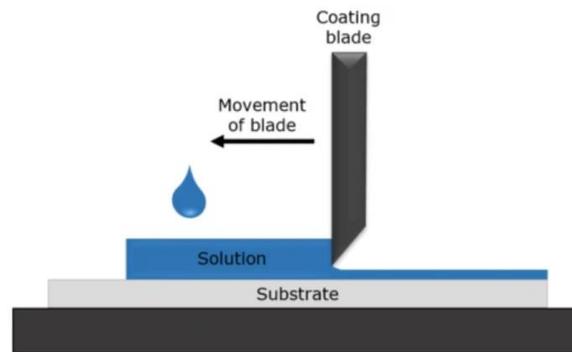


Figura 4.41: Processo di deposizione tramite doctor blade [82].

Lo spessore teorico del *layer* è pari alla distanza tra la punta della lama e del substrato; tuttavia, esso dipende anche dalla natura e dalle proprietà reologiche della miscela liquida, dalla velocità di deposizione e dal processo di sinterizzazione [79].

I principali vantaggi di questa tecnica di deposizione sono [84]:

- Processo che si applica per la scala industriale;
- Si ottengono film sottili uniformi su ampie superfici;
- Processo rapido, semplice e poco costoso;
- Poco materiale sprecato se confrontata con la *spin coating*;

I principali svantaggi sono [84]:

- Non si possono creare film di spessore minore ai 5 μm ;
- Non è una tecnica capace di garantire un'elevata uniformità;
- Si possono ottenere unicamente ricoprimenti di spessore costante;
- Bassa riproducibilità.

4.4.5.3 Dip coating

La deposizione tramite *dip coating* prevede l'immersione del substrato in una soluzione precursore del ricoprimento; dopo un preciso tempo di permanenza, si estrae il substrato e parte della soluzione resta adesa su di esso formando il film sottile. Dopo segue l'asciugatura della superficie per consolidare il rivestimento [35]. In Figura 4.41 è concisamente rappresentato il processo di *dip coating*.

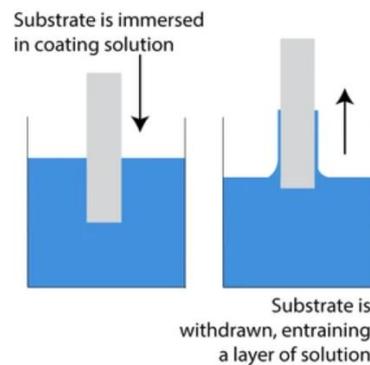


Figura 4.42: Processo di immersione ed estrazione del substrato.

L'adesione del precursore sulla superficie del substrato dipende dalla risultante delle forze drenanti e trascinanti che intervengono durante la fase di emersione. Le prime tendono ad allontanare il liquido dalla superficie, le seconde, invece, lavorano per trattenere il fluido sul substrato. L'equilibrio tra le due forze determina lo spessore del rivestimento; queste dipendono dalla viscosità della soluzione precursore, dalla velocità di emersione, dalla velocità di evaporazione del solvente, dalle tensioni superficiali e dalla bagnabilità della soluzione e del substrato [35].

I principali vantaggi di questa tecnica di deposizione sono [84]:

- Processo rapido, semplice e poco costoso;
- Ideale per superfici piane;
- Lo spessore del rivestimento è molto uniforme e facilmente controllabile da pochi parametri;
- Si possono ottenere film a gradiente;
- Adattabile su larga scala.

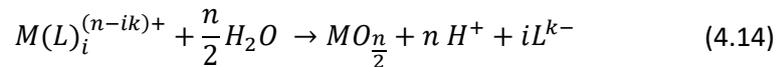
I principali svantaggi sono [84]:

- La soluzione precursore è sensibile a fattori esterni, che possono causare ad esempio moti turbolenti, e compromettere il rivestimento;

- Difficoltoso per superfici curve;
- Durante l'asciugatura si possono creare dei ritiri nel materiale che possono portare allo sviluppo di cricche;
- Richiesta di un serbatoio di soluzione precursore di volume molto maggiore rispetto a quello del substrato.

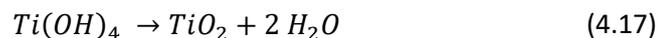
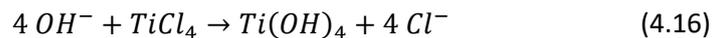
4.4.6 Chemical bath deposition (CBD)

La *chemical bath deposition* è una tecnica di deposizione che permette di produrre film sottili di diversi materiali a bassa temperatura (comunemente <100 °C) attraverso l'immersione del substrato in una soluzione liquida (generalmente acquosa). La deposizione richiede uno o più sali di metalli M^{n+} , una fonte di calcogeno ed un agente complesso [86]. La deposizione tramite CBD di un generico ossido $MO_{n/2}$, impiegando una soluzione acquosa, inizia con la dissociazione del complesso del metallo $M(L)_i^{(n-ik)}$ e quindi la formazione di un composto idrossido solido $M(OH)_{n(s)}$. Questo reagisce deprotonandosi e formando l'ossido finale. La reazione netta è la seguente [86]:



La cinetica della reazione è fortemente influenzata dal pH della soluzione e della temperatura di processo. Tramite la *chemical bath deposition* si possono produrre film di singoli ossidi o di composti chimici di spessore di 100-1000 nm, con velocità (massime) di deposizione di 5 nm/s. I principali vantaggi rispetto alle tecniche CVD sono la semplicità del sistema ed il ridotto costo delle attrezzature, le basse temperature di processo e la possibilità di depositare su molteplici substrati. Rispetto alla sintesi mediante sol-gel, il rivestimento ha minore ritiro volumetrico e quindi risulta dimensionalmente più stabile [86].

Il trattamento al $TiCl_4$ impiegato per depositare il *blocking layer* in TiO_2 , descritto nei capitoli precedenti, è un esempio molto semplice di CBD. Gli step di reazione sono i seguenti:



L'analisi cinetica delle reazioni di ricombinazione degli elettroni con l'accettore dell'elettrolita ha concluso che la ricombinazione che si svolge all'interfaccia FTO/TiO₂, che coinvolge l'elettrone nello stato altamente conduttivo del FTO, predomina per quei dispositivi caratterizzati da un ridotto spessore dell'anodo, che sono soggetti a scarse intensità di illuminazione o si trovano in condizioni di carico prossime al circuito aperto [10, 53].

In letteratura sono raccolti molteplici esempi di come gli strati compatti in ossido semiconduttore possano fungere da *blocking layer* nelle DSSC tradizionali, ostacolando quindi la reazione di ricombinazione all'interfaccia FTO/TiO₂. Tuttavia, la sua efficacia bloccante dipende fortemente delle condizioni di carico, ed il suo effetto diviene significativo unicamente per condizioni di basso potenziale o prossime al cortocircuito [25, 56]. Inoltre, si sono registrati anche degli ulteriori effetti promossi dal *blocking layer*, che possono migliorare le *performance* della cella senza coinvolgere direttamente la reazione di ricombinazione [33, 55, 57, 59, 60, 61, 62]. In conclusione, il *blocking layer* può incrementa tutti i principali parametri fotovoltaici; le sue proprietà sono dipendenti dagli ossidi semiconduttori con cui viene fabbricato e soprattutto sensibili alle tecniche di deposizione. Lo spessore ottimale del *blocking layer*, in grado di restituire le più elevate *performance*, è diverso a seconda del tipo di materiale e della tecnica di deposizione impiegata [56, 57, 59, 60, 61, 67, 64, 68].

Nei prossimi capitoli è presentato il lavoro sperimentale di tesi ed è descritto come questo sarebbe proseguito se l'epidemia di COVID-19 non avesse interrotto l'attività.

Capitolo 5

Lavoro sperimentale

L'obiettivo del lavoro sperimentale è di verificare l'efficacia del *blocking layer* nelle DSSC che impiegano l'acqua come unico solvente della soluzione elettrolitica; a tal fine, sono considerate DSSC liquide e DSSC quasi solide (elettrolita gel).

Come descritto nel capitolo precedente, l'utilità del *blocking layer* nelle DSSC tradizionali sembrerebbe un risultato documentato. Al contrario, l'efficacia del *blocking layer* nelle DSSC acquose è ancora da accertare.

Nonostante le DSSC acquose siano affette da minori *performance* fotovoltaiche, queste celle si distinguono per essere più ecosostenibili e sicure [18, 21, 22], e potrebbero diventare un'alternativa ai dispositivi DSSC tradizionali. In modo analogo alle funzionalizzazioni della superficie dell'anodo, anche il *blocking layer* può incrementare le *performance* fotovoltaiche, riducendo il *gap* con i dispositivi tradizionali e rendendo le DSSC acquose più appetibili per la produzione di energia elettrica. Pertanto, risulta opportuno indagare sperimentalmente gli effetti del *blocking layer*, valutare le sue proprietà bloccanti e quantificare le *performance* anche nel caso dei sistemi totalmente acquosi.

Il lavoro sperimentale ha interessato differenti configurazioni di DSSC acquose, in termini di tipologia di elettrolita e metodi di deposizione del *blocking layer*. Gli effetti e le proprietà elettrochimiche del *blocking layer* sulle DSSC acquose sono stati valutati mediante misurazioni fotovoltaiche ed analisi spettroscopiche ad impedenza. Si è eseguito un confronto fotovoltaico delle celle provviste di *blocking layer*, paragonando le tecniche di deposizione, con le celle prive di strato bloccante. I principali componenti delle DSSC preparate nel lavoro sperimentali sono riportati in Tabella 5.1:

Tabella 5.1: Principali componenti delle DSSC prodotte in laboratorio.

Anodo	Layer mesoporoso in TiO_2
Elettrolita liquido	NaI 3 M e I_2 20 mM in H_2O (<i>grado Milli-Q</i>) satura di CDCA
Elettrolita gel	NaI 3 M e I_2 20 mM in H_2O (<i>grado Milli-Q</i>) satura di CDCA + 3wt% xantano
Soluzione colorante	D131 0.5 M, CDCA 12.5 mM in t-BuOH/ACN 1:1
Blocking layer	TiO_2 - <i>spray pyrolysis, spin coating e doctor blade</i>

5.1 Fabbricazione cella

In Figura 5.1 sono mostrate alcune DSSC preparate per il lavoro sperimentale. Si distinguono i due elettrodi in vetro FTO e lo *spot* fotoattivo in titania, impregnato con la soluzione elettrolitica a base iodio, che dona la caratteristica colorazione arancione.

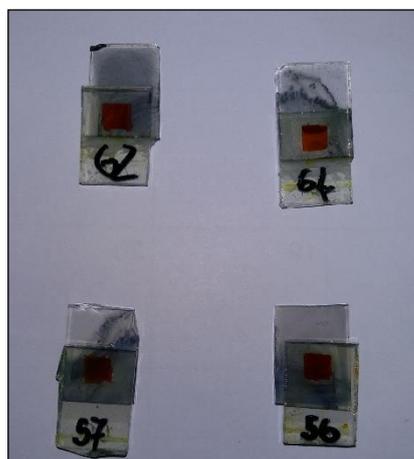
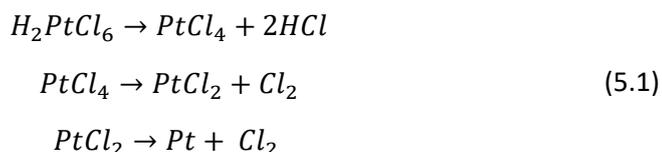


Figura 5.1: DSSC preparate in laboratorio.

La lastra di vetro conduttivo FTO (*GreatCell Solar*), impiegata per la preparazione dei fotoanodi e dei contro elettrodo, è tagliata in sezioni da 20 mm x 15 mm. La pulizia dei vetri è eseguita mediante sonicatore, immergendoli per 15 min in una soluzione di H_2O /detersivo, poi acetone e, infine, etanolo.

Il controelettrodo è costituito dal vetro conduttivo FTO reso cataliticamente attivo (con Pt) mediante decomposizione termica di una soluzione di H_2PtCl_6 5 mM in isopropanolo. Il procedimento di “platinizzazione” prevede la deposizione sul vetro di un volume di 20 μ L di soluzione e, dopo aver atteso 10 min per l’evaporazione del solvente, segue la decomposizione dell’acido a 450 °C per 30 min su piastra riscaldante. Il processo è svolto due volte al fine di ottenere un omogeneo e continuo *layer* di Pt. La reazione di decomposizione termica dall’acido esacloroplatinico con produzione di Pt metallico si svolge in tre step [66]:



In Figura 5.2 sono mostrati due controelettrodi impiegati per le DSSC, quello di sinistra è preparato attraverso il processo di deposizione chimica dall’acido esacloroplatinico mentre quello di destra attraverso sputtering (per confronto).

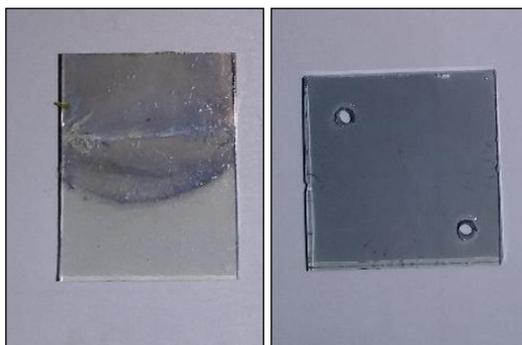


Figura 5.2: Controelettrodi impiegati per le DSSC provvisti di *layer* di Pt, a sinistra deposizione attraverso decomposizione chimica del H_2PtCl_6 , a destra deposizione tramite sputtering.

Il *layer* mesoporoso di TiO_2 si ottiene da una pasta nella quale sono disperse le nanoparticelle di TiO_2 (18NR-T, Dyesol); questa è stesa sul substrato vetroso mediante *doctor blade*. A tal fine, viene impiegata una maschera di spessore $\approx 55 \mu$ m e con luce di 5 mm x 5 mm (alla conclusione del processo, lo spot fotoattivo ha tali dimensioni, ma uno spessore diverso). Dopo 20 min di riposo, il *layer* di TiO_2 è asciugato per 20 min alla temperatura di 100 °C su piastra riscaldante e sinterizzato con il trattamento termico rappresentato in Figura 5.3:

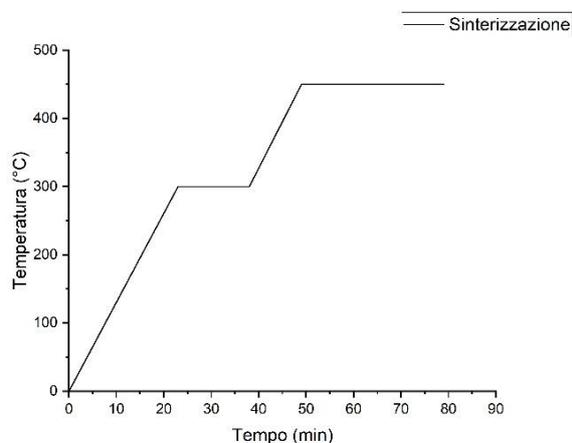


Figura 5.3: Diagramma tempo-temperatura del processo di sinterizzazione del layer mesoporoso in TiO_2 . Il raffreddamento avviene in modo naturale, in condizioni non controllate, all'interno della stufa.

Il fotoanodo viene modificato superficialmente al fine di formare un *ultrathin overcoating layer* tramite immersione in una soluzione di TiCl_4 40 mM in H_2O (*grado Milli-Q*) a 70 °C per 30 min (piastra riscaldante). Dopo l'immersione, segue la pulizia del vetrino con etanolo ed H_2O , infine, una sinterizzazione in forno per 30 min alla temperatura di 500 °C.

L'adsorbimento del colorante sul *layer* mesoporoso di TiO_2 è eseguito tramite immersione del fotoanodo all'interno della soluzione di colorante, D131 0.5 mM, CDCA 12.5 mM in t-BuOH/ACN 1:1, in condizioni di buio, per 4 h a temperatura ambiente. Successivamente, il fotoanodo viene pulito con acetone al fine di rimuovere il colorante non adsorbito sulla superficie.

L'elettrolita liquido impiegato durante l'intero lavoro sperimentale è una soluzione di NaI 3 M e I_2 20 mM in H_2O (*grado Milli-Q*) satura di CDCA. L'elettrolita gel è ottenuto partendo da quello liquido ed aggiungendo il 3 % in peso di gomma xantano; in Figura 5.4 è rappresentata la struttura chimica di questo polimero.

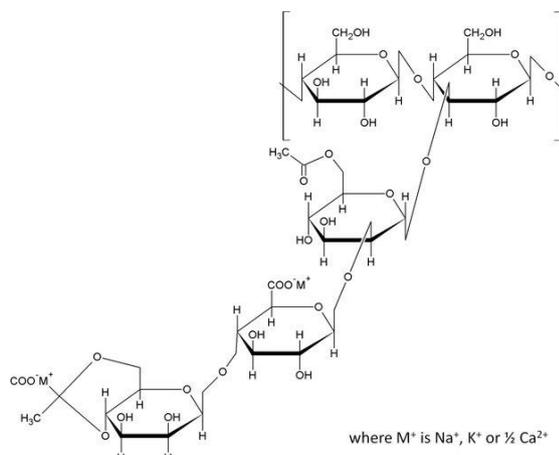


Figura 5.4: Struttura chimica della gomma xantano [87].

A seconda dello stato fisico dell'elettrolita, il procedimento di sua infiltrazione e di chiusura della cella è differente.

Nel caso dell'elettrolita gel, è depositata una quantità di ≈ 16 mg di elettrolita sullo spot fotoattivo in TiO₂. Una cornice di Surlyn, con un'area interna di 6 mm x 6 mm, viene appoggiata sulla faccia del controelettrodo; questo, è accoppiato con l'anodo, in modo tale da circondare lo spot fotoattivo con la membrana polimerica. L'anodo, il Surlyn ed il controelettrodo, a contatto tra loro, sono posti in una pressa a caldo a 97 °C per un tempo di 10 s per una faccia e 5 s per l'altra (durante il lavoro sperimentale sono variati i parametri di quest'ultimo step, portando la temperatura a 110 °C ed aumentando il tempo di pressione rispettivamente a 15 e 10 s). Il polimero rammollisce e sigilla la cella.

Nel caso dell'elettrolita liquido, si procede inizialmente alla (parziale) chiusura della cella e poi alla sua infiltrazione con la soluzione elettrolita. Prima di disporre la cornice di Surlyn attorno allo spot fotoattivo, se ne taglia una piccola porzione, che fungerà da canale di ingresso dell'elettrolita. In modo analogo al caso precedente, si chiude la cella all'interno della pressa a caldo. Tramite una pipetta, si deposita una goccia di soluzione elettrolitica in prossimità del canale di ingresso e per mezzo di una pompa a vuoto si forza il liquido ad entrare nella cella ed a impregnare lo spot fotoattivo. Infine, utilizzando una resina epossidica si sigilla completamente la cella.

5.2 Sviluppo blocking layer

La preparazione del *blocking layer* mediante *spray pyrolysis* prevede l'utilizzo di un precursore del TiO_2 , titanio diisopropossido bis(acetilacetato) 75 wt% in isopropanolo, ad una concentrazione pari a 4 vol% in una miscela di acetilpropanone (6 vol%) ed etanolo (90 vol%). La soluzione viene spruzzata sul vetro FTO manualmente mediante un aerografo, utilizzando come gas di trasporto l' N_2 o aria compressa; il substrato vetroso è poggiato su una piastra riscaldante alla temperatura di 450 °C. Essendo un processo manuale, sono state adottate precise metodologie di esecuzione al fine di garantire una deposizione il più possibile omogenea dell'ossido e con un risultato ripetibile: la distanza di spruzzatura è di ≈ 200 mm, l'angolo di spruzzatura è di $\approx 45^\circ$, il tempo di attesa tra una passata e l'altra è di 10 s. Infine, il *blocking layer* subisce il trattamento di sinterizzazione presentato in Figura 5.3.

In Figura 5.5 è rappresentato il *setup* tecnico impiegato per la deposizione del *blocking layer* tramite *spray pyrolysis*.

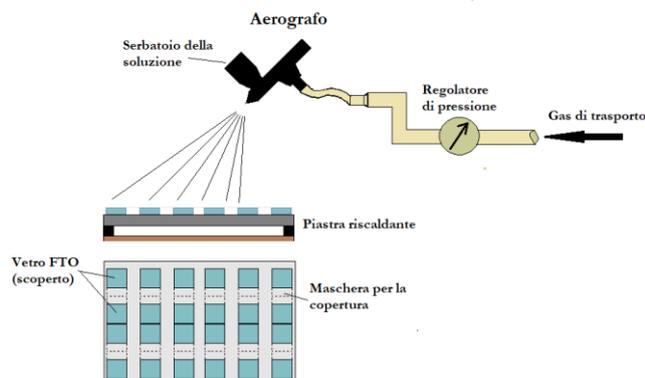


Figura 5.5: Rappresentazione del setup tecnico per la spray pyrolysis; in alto del piano frontale, quella in basso la vista sul piano orizzontale.

In Figura 5.6 si può apprezzare la differenza di opacità tra la superficie esposta alla trattamento di deposizione del *blocking layer* (quella superiore) con quella che è stata coperta dall'opportuna maschera (quella inferiore).

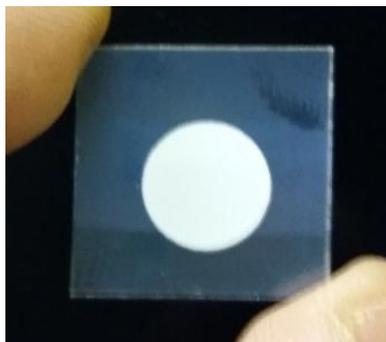


Figura 5.6: Vetro FTO ricoperto dal blocking layer in TiO_2 da deposizione tramite spray pyrolysis.

La preparazione del *blocking layer* mediante *spin coating* prevede l'utilizzo di una pasta commerciale di TiO_2 in α -terpineolo (*BL-1 Blocking Layer Paste, GreatCell Solar*). La pasta commerciale è stata ulteriormente diluita con α -terpineolo in quantità 1:1 e 2:1 per permettere una distribuzione omogenea. La soluzione si deposita durante la rotazione del vetro FTO alla velocità di 25 rps. Dopo 20 min di riposo, il *layer* è asciugato per 20 min alla temperatura di 100 °C su piastra riscaldante e sinterizzato con il medesimo trattamento del *layer* mesoporoso, presentato precedentemente in Figura 5.3.

La preparazione del *blocking layer* mediante *doctor blade* prevede l'utilizzo della medesima pasta commerciale di TiO_2 in α -terpineolo (*BL-1 Blocking Layer Paste, GreatCell Solar*), senza alcuna diluizione dato che possiede già da sé le opportune proprietà reologiche per la deposizione. Analogamente al caso precedente, seguono 20 min di riposo, 20 min di asciugatura alla temperatura di 100 °C su piastra riscaldante e sinterizzazione con il medesimo trattamento, illustrato in Figura 5.3.

5.3 Caratterizzazione della DSSC

La caratterizzazione del dispositivo fotovoltaico viene eseguita mediante delle misurazioni fotovoltaiche ed elettrochimiche.

Le misurazioni fotovoltaiche impiegano un simulatore solare *LSS-7120 Oriel VeraSol* dotato di lampada LED *LSH-7520 Oriel VeraSol*, e un multimetro *Keithley* per la lettura dei parametri elettrici. Prima della misura è necessario che la lampada LED si stabilizzi per 20 min e che il simulatore venga tarato secondo le specifiche tecniche, utilizzando una cella solare in silicio collegata al misuratore di potenza *Newport 841-PE-USB* accoppiato al software *PManager*. Il software di

elaborazione dati, impiegato per la costruzione delle caratteristiche curve tensione-corrente, è *Oreil IV LabVIEW*.

I parametri inseriti per l'analisi sono l'area dello spot fotoattivo pari a 25 mm², l'irradianza di 1000 W/m², la direzione di scansione (dalla condizione di circuito aperto), lo step di scansione di 20 mV e la frequenza di scansione di 200 ms.

La misura elettrochimica di spettroscopia di impedenza impiega il potenziostato *Chi 760D*, si esegue l'analisi in condizioni di buio o di illuminazione (il simulatore di spettro è il medesimo delle misurazioni fotovoltaiche). La raccolta e l'elaborazione dei dati è svolta dal software *Chi 760D Electrochemical Workstation*.

I parametri inseriti per l'analisi sono il *range* di frequenza di scansione 10⁵-0.1 Hz, l'ampiezza della tensione di perturbazione di 10 mV, la frequenza di scansione di 5 s ed il potenziale fisso pari alla V_{oc} del dispositivo.

5.4 Analisi dei dati

In Tabella 5.2 sono confrontati i parametri fotovoltaici medi di 55 DSSC acquose, fabbricate con diverse configurazioni, in termini di tipologia di elettrolita (liquido o gel) o di preparazione del *blocking layer*. 10 DSSC sono prive di *blocking layer* e costituiscono il *batch* di confronto; le restanti 45 DSSC sono dotate di *blocking layer* preparato attraverso le tecniche di *spray pyrolysis* (utilizzando come gas di trasporto aria o N₂), *doctor blade* da pasta BL-1 e *spin coating* da pasta BL-1 in α -terpineolo alla concentrazione 1:1 ed alla concentrazione 2:1.

Tabella 5.2: Parametri fotovoltaici medi delle DSSC. Anodo TiO₂, coppia redox I₃⁻/I⁻, colorante. *Blocking layer* in TiO₂.

Elettrolita	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	Deviazione standard efficienza	Numero celle di riferimento
DSSC prive di <i>blocking layer</i>						
Gel	608	4.07	0.66	1.64	0.18	3
Liquido	597	3.42	0.66	1.35	0.31	7
<i>Blocking layer</i> depositato tramite <i>spray pyrolysis</i> utilizzando come gas di trasporto aria compressa						
Gel	604	3.89	0.70	1.64	0.39	17
Liquido	636	3.56	0.75	1.67	0.15	6
<i>Blocking layer</i> depositato tramite <i>spray pyrolysis</i> utilizzando come gas di trasporto N₂						
Gel	556	3.74	0.73	1.50	0.11	4
Liquido	-	-	-	-	-	-
<i>Blocking layer</i> depositato tramite <i>doctor blade</i>						
Gel	606	2.28	0.68	0.92	0.20	2
Liquido	597	1.81	0.57	0.86	0.33	9
<i>Blocking layer</i> depositato tramite <i>spin coating</i> da pasta BL-1 in α-terpineolo 1:1						
Gel	583	2.80	0.62	1.00	-	1
Liquido	613	3.54	0.62	1.34	-	1
<i>Blocking layer</i> depositato tramite <i>spin coating</i> da pasta BL-1 in α-terpineolo alla concentrazione 2:1.						
Gel	544	2.56	0.68	0.94	0.13	4
Liquido	626	4.41	0.63	1.73	-	1

5.4.1 Blocking layer depositato tramite spray pyrolysis

In Tabella 5.3 sono indicate le variazioni in percentuale dei parametri fotovoltaici medi delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* rispetto al *batch standard* delle celle che ne sono prive.

Tabella 5.3: Variazione in percentuale dei parametri fotovoltaici medi delle celle provviste di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis*. Il processo di deposizione del *blocking layer* è il medesimo, eccetto per il gas di trasporto impiegato: aria compressa o N_2 .

Elettrolita	Blocking layer spray pyrolysis [aria compressa]				Blocking layer spray pyrolysis [N_2]			
	V_{oc}	J_{sc}	FF	η	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
Gel	-0.58	-4.41	+5.79	+0.28	-8.58	-8.12	+10.05	-8.66
Liquido	+6.52	+4.00	+12.56	+24.01	-	-	-	-

Le DSSC con *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis*, utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto, mostrano un netto miglioramento di FF per entrambe le tipologie di elettrolita. Le celle ad elettrolita liquido hanno il miglior guadagno in efficienza di conversione, promosso anche dall'aumento della J_{sc} e della V_{oc} . Le celle ad elettrolita gel hanno un piccolo guadagno in termini di efficienza di conversione, sostenuto unicamente dall'aumento del FF.

Le DSSC con *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis*, utilizzando N_2 come gas di trasporto, mostrano un importante aumento di FF; tuttavia, sia la J_{sc} che la V_{oc} sono diminuite, così, globalmente, l'efficienza di conversione risulta minore rispetto alle celle prive di strato bloccante.

5.4.1.1 Celle più performanti: curve J-V e spettri EIS

In Tabella 5.4 sono indicati i parametri fotovoltaici delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* che mostrano le migliori *performance* fotovoltaiche; in Figura 5.7 sono rappresentate le caratteristiche curve J-V di queste celle. Per il confronto, sono raccolti i dati delle DSSC più performanti prive di *blocking layer*.

Tabella 5.4: Parametri fotovoltaici delle DSSC più performanti. Anodo TiO_2 , coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis.

	Blocking layer	Elettrolita	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	η [%]
Cella 1	No	Liquido	595	4.53	0.67	1.81
Cella 2	No	Gel	599	4.45	0.68	1.81
Cella 3	Aerografo [Aria]	Liquido	667	3.93	0.72	1.90
Cella 4	Aerografo [Aria]	Gel	622	5.52	0.70	2.42
Cella 5	Aerografo [N_2]	Gel	566	4.16	0.70	1.62

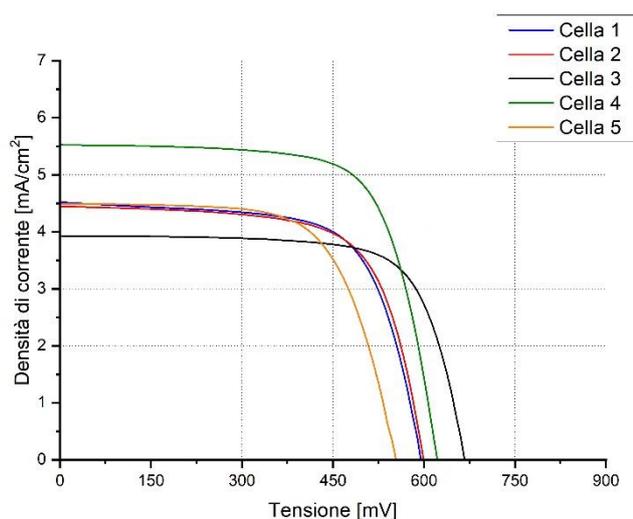


Figura 5.7: Confronto curve J-V. Anodo TiO_2 , coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis.

Il *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis*, utilizzando come gas di trasporto l'aria compressa ha portato ad un aumento della V_{oc} ed il FF, sia per la Cella 3 e sia per la Cella 4; per quest'ultima, si assiste anche ad un importante incremento di J_{sc} . Queste due celle dotate di strato bloccante mostrano un leggero aumento di efficienza di conversione. Diverso è il caso della Cella 5, dotata di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* utilizzando come gas di trasporto

N_2 , che si contraddistingue da tutte le altre per aver il più basso valore di V_{oc} e le peggiori performance fotovoltaiche.

In Figura 5.8 è rappresentato lo spettro di Nyquist della Cella 3, dotata di *blocking layer* e con elettrolita liquido. La Cella 1, priva di *blocking layer*, è assunta come confronto.

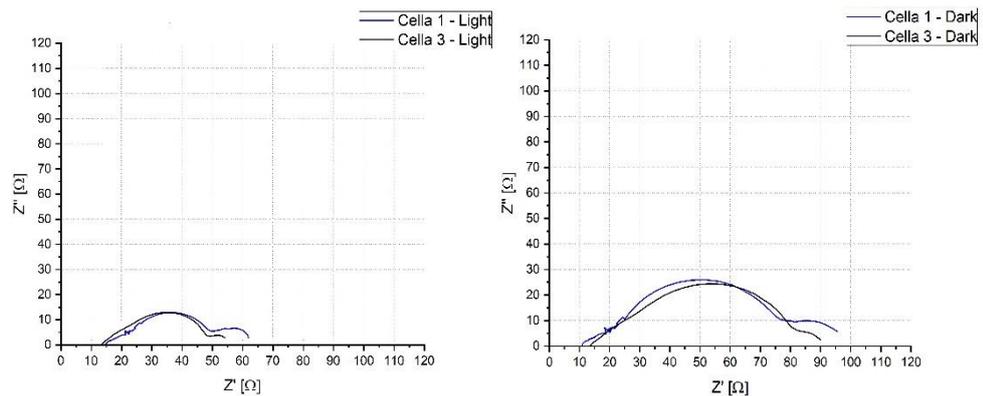


Figura 5.8: Confronto degli spettri d'impedenza. A sinistra sono rappresentati gli spettri in condizioni di illuminazione, a destra in condizioni di buio. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis, utilizzando l'aria compressa.

In Figura 5.9 sono rappresentati gli spettri di Nyquist della Cella 4 e della Cella 5, caratterizzate per avere l'elettrolita gel ed essere dotate di *blocking layer*, depositato, rispettivamente, con l'aria compressa e N_2 . La cella 2, priva di *blocking layer*, è assunta come confronto.

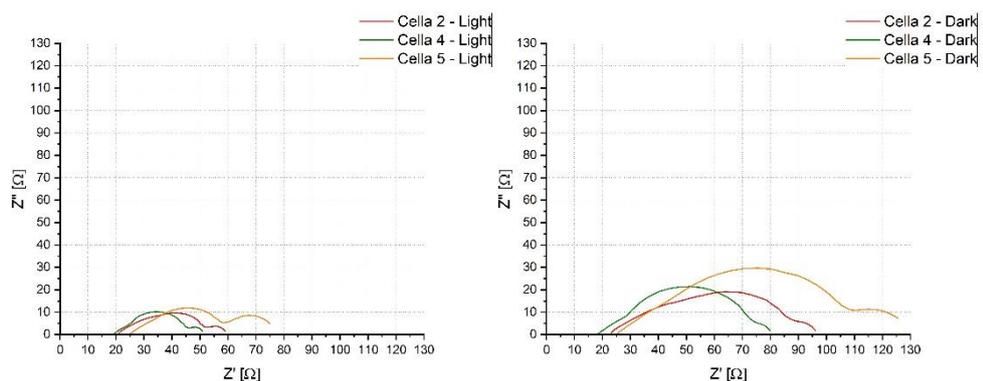


Figura 5.9: Confronto degli spettri d'impedenza. A sinistra sono rappresentati gli spettri in condizioni di illuminazione, a destra in condizioni di buio. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis utilizzando l'aria compressa (Cella 4) o N_2 (Cella 5).

In Tabella 5.5 sono raccolti i parametri elettrici risultanti dal *fitting* delle curve EIS.

Tabella 5.5: Parametri elettrici risultati dal *fitting* delle curve EIS. R_s rappresenta la resistenza in serie, R_t la resistenza di trasporto elettronico nell'ossido semiconduttore, R_{rec} è la resistenza alla ricombinazione elettronica con l'accettore dell'elettrolita (I_3^-), e C_μ è la capacità chimica. In parentesi sono indicati i rispettivi errori.

	Blocking layer	Elettrolita	R_s [Ω]	R_t [Ω]	R_{rec} [Ω]	C_μ [μF]
Cella 1	No	Liquido	13.75 (0.25)	2.36 (0.83)	97.68 (10.5)	37.9 (2.2)
Cella 2	No	Gel	20.15 (0.08)	3.63 (0.47)	43.96 (5.17)	46.2 (3.7)
Cella 3	Aerografo [aria]	Liquido	12.91 (0.06)	3.69 (0.66)	101.50 (8.6)	31.6 (1.0)
Cella 4	Aerografo [aria]	Gel	18.97 (0.06)	1.78 (0.54)	73.09 (7.33)	46.0 (1.8)

La resistenza in serie R_s è in linea con il valore di resistenza caratteristico dei vetri FTO della *GreatCell Solar*; tuttavia, la sensibile variazione di R_s tra le celle è stata imputata come risultato della sommarietà del processo di pulizia dei vetri durante la fabbricazione del dispositivo. Non si è individuato un comportamento specifico per i differenti valori di resistenza al trasporto elettronico nell'ossido semiconduttore; questi campioni provengono da *batch* differenti ed è probabile che ci siano state alcune piccole diversità nella tecnica di stesura dell'anodo. I valori di resistenza alla ricombinazione elettronica delle celle provviste di *blocking layer* non sono in assoluto i più elevati. Tuttavia, confrontando le celle con la stessa tipologia di elettrolita, le celle provviste di *blocking layer* hanno R_{rec} maggiori rispetto alle celle che sono prive di stato bloccante. La crescita di R_{rec} della DSSC ad elettrolita liquido provvista di *blocking layer* è pari a 3.9 %; invece, per quanto concerne la DSSC ad elettrolita gel provvista di *blocking layer* è del 66.7 %. Infine, non si è riscontrato alcun aumento di capacità chimica del fotoanodo per entrambe le celle provviste di *blocking layer*.

L'analisi qualitativa dello spettro EIS della Cella 5, provvista *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* utilizzando come gas di trasporto N_2 , suggerisce che il dispositivo possiede un più elevato valore di resistenza alla ricombinazione elettronica rispetto alla Cella 2 di confronto; infatti, si distingue un ampio semicerchio del picco di impedenza riscontrato alle medie frequenze.

5.4.2 Blocking layer depositato tramite spin coating

In Tabella 5.6 sono indicate le variazioni in percentuale dei parametri fotovoltaici medi delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *spin coating* rispetto al *batch standard* delle celle che ne sono prive.

Tabella 5.6: Variazione in percentuale dei parametri fotovoltaici medi delle celle provviste di *blocking layer* depositato tramite *spin coating* (utilizzando la pasta precursore a differente concentrazione) rispetto a quelle che ne sono prive.

Elettrolita	Blocking layer spin coating Pasta BL-1/ α -terpineolo 1:1				Blocking layer spin coating Pasta BL-1/ α -terpineolo 2:1			
	V_{oc}	J_{sc}	FF	η	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
	Gel	-4.06	-31.26	-6.53	-38.90	-10.48	-37.21	+1.76
Liquido	+2.72	+3.52	-6.32	-0.69	+4.90	+28.96	-4.81	+28.21

Le DSSC con *blocking layer* depositato tramite *spin coating* da pasta precursore BL-1 in α -terpineolo alla concertazione 1:1 mostrano una diminuzione di efficienza: le celle con elettrolita gel hanno una forte caduta di efficienza, quelle liquide invece solo una piccola riduzione. Le celle ad elettrolita liquido provviste di *blocking layer* hanno valori di V_{oc} e di J_{sc} più elevati rispetto a quelle prive di strato bloccante, tuttavia sono affette da un importante decremento di FF.

Il confronto delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *spin coating* da pasta precursore BL-1 in α -terpineolo alla concertazione 1:1 è solamente parziale, in quanto è stato preparato un numero limitato di celle.

Le DSSC con *blocking layer* depositato tramite *spin coating* da pasta precursore BL-1 in α -terpineolo alla concertazione 2:1 mostrano un comportamento molto diverso a seconda della tipologia di elettrolita. Le celle con elettrolita gel provviste di *blocking layer* hanno una forte caduta di efficienza di conversione, che deriva dalla diminuzione di V_{oc} e dall'intensa riduzione di J_{sc} . Invece, le celle con elettrolita liquido rivelano un netto miglioramento di efficienza di conversione promosso dall'aumento della V_{oc} e, in particolare, della J_{sc} ; tuttavia, i valori di FF di queste mostrano una riduzione.

Il confronto delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *spin coating* da pasta precursore BL-1 in α -terpineolo alla concentrazione 2:1, con elettrolita liquido, è solamente parziale, in quanto è stato preparato un numero limitato di celle.

5.4.2.1 Celle più performanti: curve J-V e spettro EIS

In Tabella 5.7 sono indicati i parametri fotovoltaici delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *spin coating*, e mostrano le migliori *performance* fotovoltaiche. Invece, in Figura 5.10 e 5.11 sono rappresentate le caratteristiche curve J-V di queste celle, rispettivamente, con elettrolita liquido ed elettrolita gel.

Tabella 5.7: Parametri fotovoltaici delle DSSC più significative. Anodo TiO_2 , coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e *blocking layer* in TiO_2 .

	Blocking layer	Elettrolita	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
Cella 7	Spin coating Pasta bl-1 α -terpineolo 1:1	Liquido	613	3.54	0.62	1.34
Cella 8	Spin coating Pasta bl-1 α -terpineolo 1:1	Gel	583	2.80	0.62	1.00
Cella 9	Spin coating Pasta bl-1 α -terpineolo 2:1	Liquido	626	4.41	0.63	1.73
Cella 10	Spin coating Pasta bl-1 α -terpineolo 2:1	Gel	590	5.01	0.66	1.95

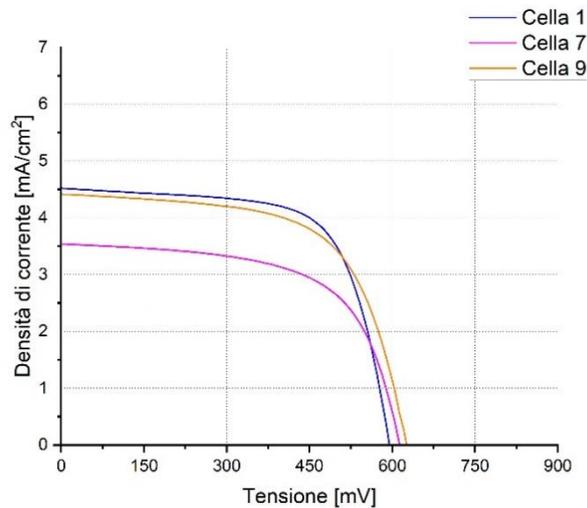


Figura 5.10: Confronto curve J-V. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO_2 depositato tramite spin coating.

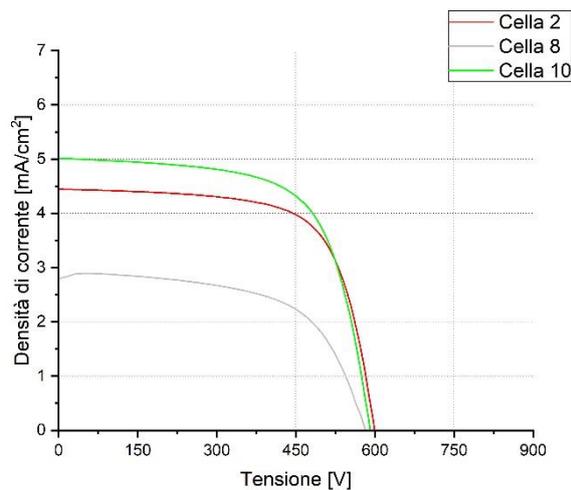


Figura 5.11: Confronto curve J-V. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO_2 depositato tramite spin coating.

La Cella 7 e la Cella 8, dotate di *blocking layer* depositato tramite *spin coating* da pasta BL-1 in α -terpineolo 1:1, hanno delle pessime caratteristiche fotovoltaiche in confronto alle DSSC prive di strato bloccante. La V_{oc} è paragonabile alla cella di confronto, ma si nota una forte diminuzione della J_{sc} . La Cella 9 non ha una marcata differenza di *performance* con la DSSC di riferimento priva di *blocking layer*; invece, la Cella 10 mostra una più elevata J_{sc} .

Questo *blocking layer*, depositato tramite *spin coating*, non ha incrementato il FF delle DSSC acquose, a differenza del caso dello strato bloccante depositato tramite *spray pyrolysis*.

In Figura 5.12 è rappresentato lo spettro di Nyquist della Cella 7 e della Cella 9, dotate di *blocking layer* e con elettrolita liquido. La Cella 1, priva di *blocking layer*, è assunta come confronto. In Figura 5.13 è rappresentato lo spettro di Nyquist della Cella 8 e della Cella 10, dotate di *blocking layer* e con elettrolita gel. La Cella 2, priva di *blocking layer*, è assunta come confronto.

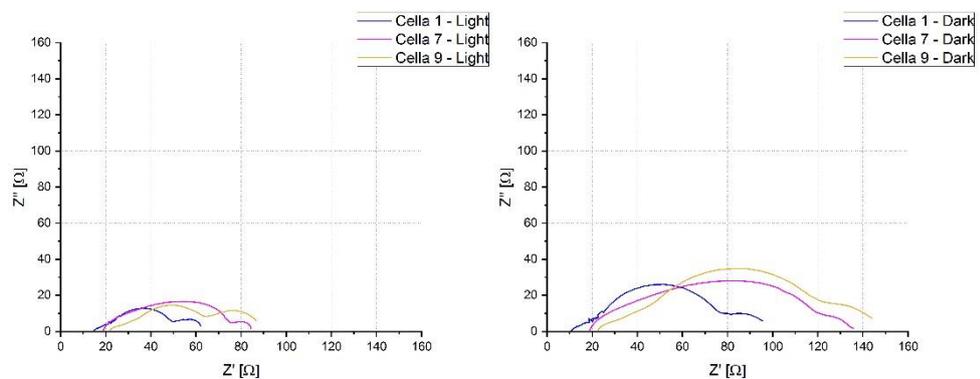


Figura 5.12: Confronto degli spettri d'impedenza. A sinistra sono rappresentati gli spettri in condizioni di illuminazione, a destra in condizioni di buio. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *spin coating*.

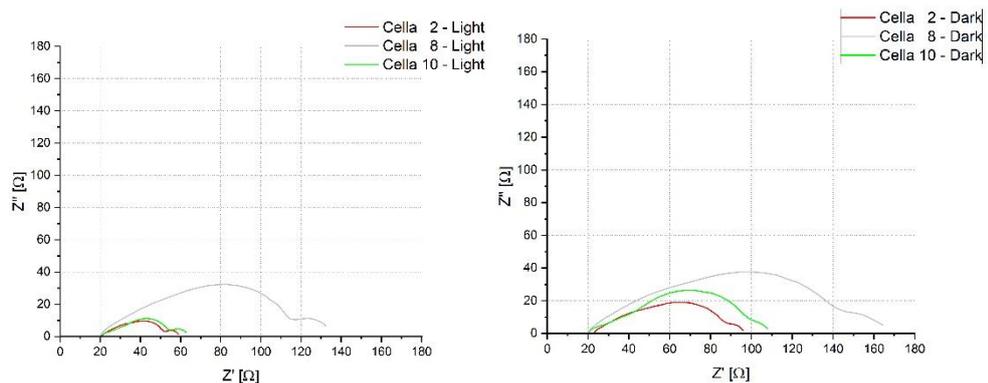


Figura 5.13: Confronto degli spettri d'impedenza. A sinistra sono rappresentati gli spettri in condizioni di illuminazione, a destra in condizioni di buio. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *spin coating*.

L'analisi qualitativa degli spettri EIS indica che il *blocking layer* ha incrementato il picco di impedenza alle medie frequenze in tutti i campioni, quindi, ha portato ad

un aumento della resistenza alla ricombinazione elettronica (si ipotizza che i valori di resistenza al trasporto elettronico all'interno dell'ossido semiconduttore siano simili tra loro, ed il *blocking layer* non li abbia influenzati). Quindi, lo strato bloccante provoca il rallentamento della cinetica delle reazioni di ricombinazione nelle celle che ne sono provviste. Si evidenzia una riduzione del picco ad elevate frequenze per la Cella 7 e per la Cella 9, che denota un miglior trasferimento di carica dal TiO_2 sensibilizzato al vetro FTO per l'incremento del contatto elettrico causato dal *blocking layer*. La Cella 8 ha un importante picco di impedenza a basse frequenze rispetto alle altre, che indica basse cinetiche di trasporto della carica nell'elettrolita; questo distinto carattere può essere segno di qualche difetto di fabbricazione della cella, ed essere la causa principale delle scarse *performance* fotovoltaiche della Cella 8.

5.4.3 Blocking layer depositato tramite doctor blade

In Tabella 5.8 sono indicate le variazioni in percentuale dei parametri fotovoltaici medi delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *doctor blade*, rispetto al *batch standard* delle celle che ne sono prive.

Tabella 5.8: Variazione in percentuale dei parametri fotovoltaici medi delle celle provviste di *blocking layer* depositato tramite *doctor blade* (utilizzando la pasta precursore a differente concentrazione) rispetto a quelle che ne sono prive.

Blocking layer				
Doctor blade - Pasta BL-1				
Elettrolita	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
Gel	-0.36	-44.03	+2.51	-43.79
Liquido	+0.04	-47.14	-14.21	-36.18

Le DSSC con *blocking layer* depositato tramite *doctor blade* hanno una netta riduzione di J_{sc} e mostrano una forte riduzione di efficienza di conversione. Lo stesso comportamento lo si ha sia per quelle liquide che per quelle gel.

5.4.3.1 Celle più performanti: curve J-V e spettro EIS

In Tabella 5.9 sono indicati i parametri fotovoltaici delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato tramite *doctor blade* che mostrano le migliori *performance* fotovoltaiche. Invece, in Figura 5.14 sono rappresentate le caratteristiche curve J-V di queste celle.

Tabella 5.9: Parametri fotovoltaici delle DSSC più significative. Anodo TiO_2 , coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 .

	Blocking layer	Elettrolita	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	η [%]
Cella 11	Doctor blade Pasta BL-1	Liquido	611	2.46	0.61	0.92
Cella 12	Doctor blade Pasta BL-1	Gel	620	2.79	0.61	1.06

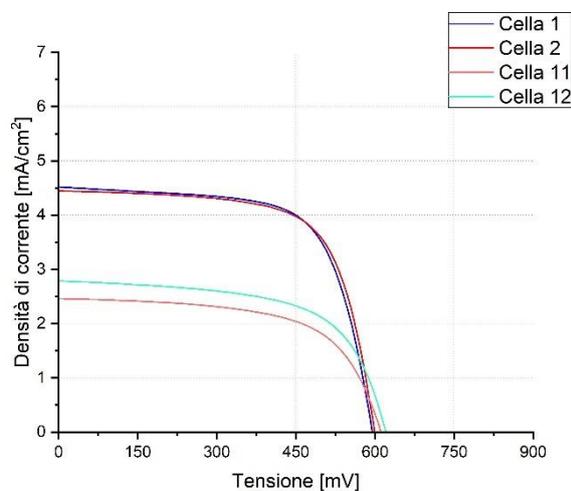


Figura 5.14: Confronto curve J-V. Anodo TiO_2 , coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis.

Le curve indicano la totale inadeguatezza *blocking layer*, che ha causato un crollo della J_{sc} , sia per la cella ad elettrolita liquido che per quella ad elettrolita gel.

5.4.4 Confronto generale blocking layer

In Figura 5.15 sono confrontate le variazioni dei principali parametri fotovoltaici medi delle DSSC provviste di *blocking layer* depositato impiegando le diverse tecniche rispetto al *batch standard*.

Si è riscontrata un'importante differenza di comportamento tra le DSSC liquide e quelle gel; si evidenzia che questa discrepanza è improbabile che possa essere imputabile agli effetti del *blocking layer*.

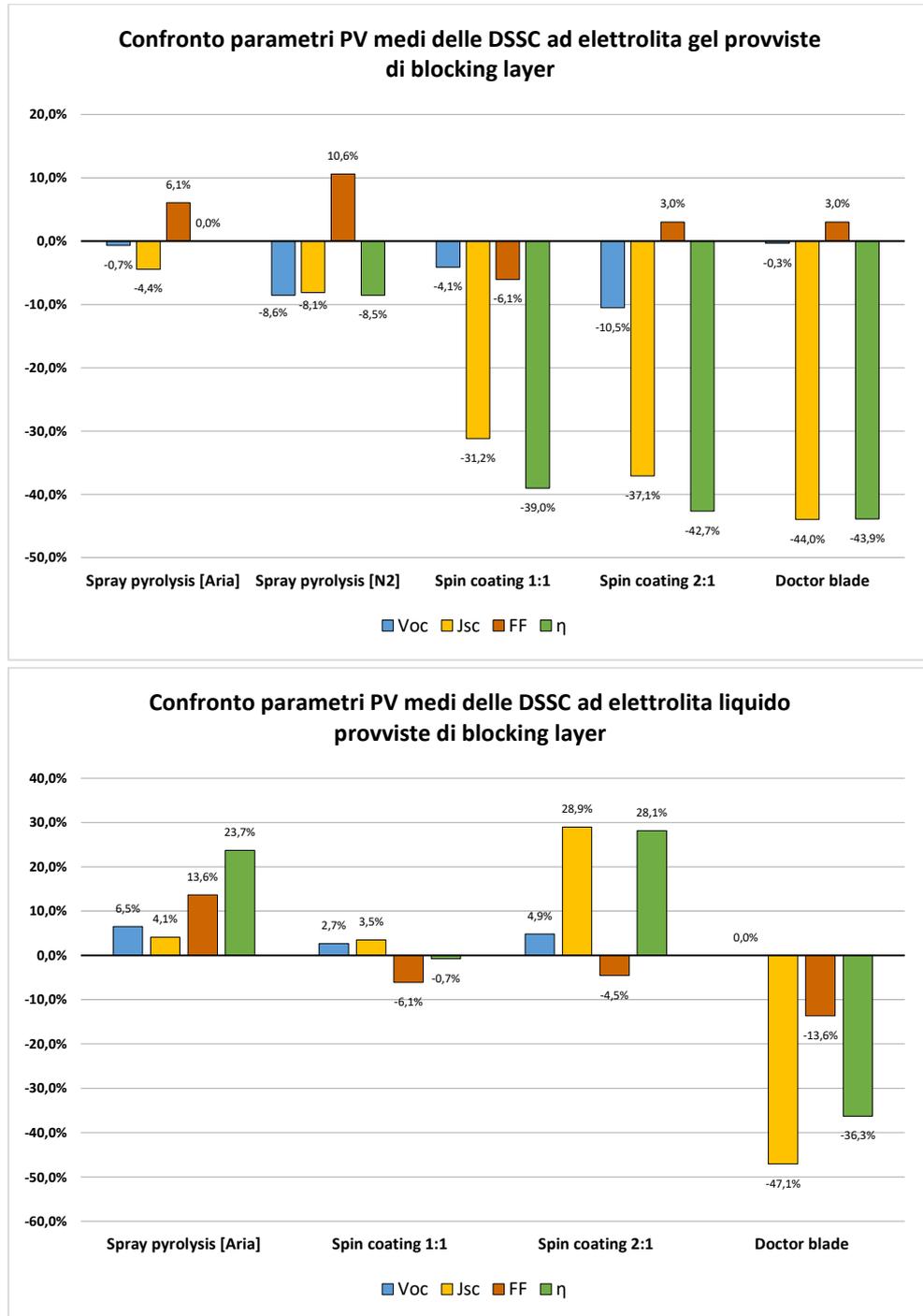


Figura 5.15: Confronto dei principali parametri fotovoltaici medi delle DSSC, ad elettrolita gel (sopra) e ad elettrolita liquido (sotto) preparate con i diversi tipi di blocking layer. Anodo TiO₂ provvisto di ultrathin overcoating layer da trattamento al TiCl₄, colorante D131, soluzione elettrolitica preparata con NaI 3 M e I₂ 20 mM in H₂O (grado Milli-Q) satura di CDCA (eventualmente, +3 wt% xantano), controelettrodo con layer in Pt. Misurazioni fotovoltaiche in condizioni di illuminazione a 1000 W/m².

Considerando i parametri medi delle celle, le DSSC ad elettrolita gel non hanno mostrato alcun incremento di efficienza portato dal *blocking layer*, ed alcuna tecnica di deposizione si è rivelata efficace. Nel caso delle DSSC ad elettrolita liquido, il *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* impiegando l'aria compressa come gas di trasporto è l'unico che è stato capace di sostenere un incremento di *performance*.

La tecnica di deposizione *doctor blade* è risultata inadatta al fine di sviluppare un *layer* bloccante di qualità. Infatti, questo tipo di *blocking layer* ha portato ad una netta riduzione della J_{sc} , senza alterare la V_{oc} della cella; l'efficienza di conversione è calata del 43.9% per le DSSC gel e del 36.3% per quelle liquide. La causa delle basse *performance* potrebbe interessare lo scarso contatto elettrico all'interfaccia tra i due *layer* di ossido semiconduttore, ovvero non si è instaurato un intimo contatto del *layer* mesoporoso con il *layer* bloccante al di sotto. Al fine di risolvere quest'ultimo problema, si propone di modificare il processo di sviluppo della cella: dopo aver depositato la pasta precursore del *blocking layer*, si lascia evaporare il solvente, omettendo il trattamento di sinterizzazione; si procede alla deposizione del *layer* mesoporoso sopra il *blocking layer*, e, infine, con unico trattamento di sinterizzazione, si consolidano i due *layer* di ossido semiconduttore. In questo modo, il contatto all'interfaccia dovrebbe risultare migliore.

I *blocking layer* depositati tramite *spin coating* da pasta precursore BL-1 in α -terpineolo sono risultati quasi sempre inadeguati; questi hanno portato ad una riduzione di tutti i parametri fotovoltaici. In alcuni campioni si è assistito ad una forte riduzione della J_{sc} della cella: si ipotizza che la causa di questo fenomeno sia l'eccessiva concentrazione del solvente nella pasta impiegata per la deposizione. Infatti, una pasta con più diluita lascia delle zone del substrato vetroso (parzialmente) scoperte durante il trattamento di essiccazione e/o sinterizzazione a causa dell'evaporazione dello stesso. Il *blocking layer* con tali irregolarità ha una scarsa efficacia di blocco delle ricombinazioni elettroniche, e, inoltre, riduce la superficie di contatto elettrico tra l'ossido semiconduttore ed il vetro FTO. Per confermare e risolvere il problema si propone di condurre delle analisi microscopiche, ottiche e/o profilometriche per correlare lo spessore del *layer* con la concentrazione di precursore e valutare la sua uniformità sul substrato. L'efficienza di conversione è calata oltre il 30% per le DSSC gel, per entrambe le concentrazioni di soluzione precursore. Si evidenzia che nel caso della cella ad elettrolita liquido il *blocking layer* ottenuto tramite *spin coating* alla concentrazione 2:1 si è ottenuto un importante incremento della J_{sc} e di efficienza di conversione.

Tuttavia, questo ultimo confronto è solamente parziale in quanto è stata preparata, e quindi considerata, un'unica DSSC con tale configurazione.

5.4.5 Test fotovoltaici di invecchiamento

Sono stati condotti sulle celle dei test di invecchiamento, monitorando i parametri elettrici nel tempo tramite analisi fotovoltaiche. Le celle sono state conservate in condizioni di buio e a temperatura ambiente.

L'analisi è stata svolta su 34 DSSC, di cui 8 possiedono l'elettrolita liquido mentre le restanti 26 hanno elettrolita gel.

Il 37.5 % delle celle ad elettrolita liquido (3 celle su 8) hanno mostrato già entro la prima settimana un crollo dei parametri fotovoltaici tale da considerarle non funzionanti. Le restanti 5 celle hanno registrato una certa stabilità fino alla conclusione del monitoraggio, giorno 66.

Il 23.1 % delle celle ad elettrolita gel (6 celle su 26) hanno mostrato già entro la prima settimana un crollo dei parametri fotovoltaici tale da considerarle non funzionanti. La stabilità delle restanti è risultata abbastanza variabile: 1 cella ha smesso di funzionare alla seconda settimana, 3 celle alla terza settimana ed 1 cella alla quarta settimana. Le restanti 15 celle hanno registrato una certa stabilità fino alla conclusione del monitoraggio (che è avvenuto per tempi diversi, 7 celle al giorno 66, 4 celle al giorno 50, 4 celle al giorno 42).

Quindi, il 37.5 % delle celle ad elettrolita liquido ed il 23.1 % delle celle ad elettrolita gel, nonostante funzionassero il giorno seguente della fabbricazione, hanno mostrato un malfunzionamento entro la prima settimana. Confrontando questi due valori percentuali emerge che le celle ad elettrolita liquido hanno un più elevato tasso di decremento delle prestazioni.

È stato interpretato che il malfunzionamento delle celle è causato principalmente dai possibili difetti nella sigillatura. Nel caso particolare dei dispositivi con elettrolita liquido, il difetto causa la rapida evaporazione del solvente, quindi, si ha l'interruzione del funzionamento della DSSC già entro la prima settimana. Invece, per quanto concerne i dispositivi ad elettrolita gel, l'evaporazione è più lenta ed il difetto della sigillatura si manifesta per intervalli temporali maggiori.

In generale, i segni visivi che sono stati di indicazione del malfunzionamento della cella durante il monitoraggio dell'invecchiamento sono stati il cambio di colore dell'elettrolita (da rosso tende a diventare nero), la scomparsa stessa dell'elettrolita o il suo cambiamento di consistenza verso uno stato grumoso. Questi segni sono in accordo con quanto presentato nei capitoli precedenti, poiché la principale causa

dell'invecchiamento delle DSSC è causato dall'evaporazione dell'elettrolita o da dei cambiamenti nella sua composizione [5].

Come confronto della stabilità nel tempo delle due tipologie di DSSC (elettrolita liquido ed elettrolita gel), in Tabella 5.10 sono indicate le variazioni medie di efficienza al 42° giorno dopo la chiusura. Dato che l'intento di questa analisi è quello di limitare gli effetti dei difetti nella sigillatura nella stabilità delle celle, sono state conteggiate unicamente le celle funzionanti al sopraindicato riferimento temporale.

Tabella 5.10: Variazione media di efficienza al 42° giorno delle due tipologie di celle, DSSC con elettrolita liquido e DSSC con elettrolita gel. Anodo TiO₂, elettrolita con coppia redox I₃/I⁻, colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO₂ (ai fini di questa analisi, la presenza o meno del blocking layer non è stata presa in considerazione).

	Variazione media di efficienza al 42° giorno	Deviazione standard	Campioni di riferimento	p-value
Elettrolita liquido	-37.1	14.3	5	0.115
Elettrolita gel	-23.4	17.2	15	

Confrontando la variazione media di efficienza al 42° giorno, emerge che le celle ad elettrolita gel hanno una più marcata stabilità. Tuttavia, i dati presentano un'elevata deviazione standard che è indice di una marcata dispersione; inoltre, il risultato del test d'ipotesi *t-test* indica che i dati raccolti non sono statisticamente significativi ai fini dell'ipotesi iniziale dato che il *p-value* > 0.05 (il *p-value*, è un indice che permette di comprendere se la differenza tra il risultato osservato e quello ipotizzato è dovuta alla casualità introdotta dal campionamento, oppure se tale differenza è statisticamente significativa [49]).

Quindi, si è iterato il calcolo trascurando anche le celle che presentano una significativa variazione di efficienza, Tabella 5.12.

Tabella 5.11: Variazione media di efficienza al 42° giorno delle due tipologie di celle, DSSC con elettrolita liquido e DSSC con elettrolita gel. Anodo TiO_2 , elettrolita con coppia redox I_3/I^- , colorante D131 ed eventuale blocking layer in TiO_2 (ai fini di questa analisi, la presenza o meno del blocking layer non è stata presa in considerazione).

	Variazione media di efficienza al 42° giorno	Deviazione standard	Campioni di riferimento	p-value
Elettrolita liquido	-27.4	6.5	3	0.068
Elettrolita gel	-15.9	7.0	12	

Il risultato indica nuovamente che le celle ad elettrolita gel hanno una più marcata stabilità. Tuttavia, nonostante che sia la deviazione standard e il *p-value* siano diminuiti, il confronto risulta ancora poco significativo; quindi, per confermare la più elevata stabilità delle DSSC ad elettrolita gel rispetto a quelle liquide è indispensabile considerare un numero maggiore di celle.

Nel seguente paragrafo sono mostrati i principali parametri fotovoltaici di alcune celle significative come risultato del monitoraggio nel tempo.

La Tabella 5.13 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 13, elettrolita liquido e priva di *blocking layer*; in Figura 5.16 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.12: Analisi dell'invecchiamento della Cella 13. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3/I^- , colorante D131 priva di blocking layer.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	545	3.18	0.65	1.12	
Giorno 7	543	2.87	0.68	1.05	-6.3
Giorno 16	533	2.75	0.62	0.91	-18.8
Giorno 21	526	2.73	0.66	0.96	-14.3
Giorno 31	529	2.60	0.67	0.92	-17.9
Giorno 38	523	2.59	0.67	0.90	-19.6
Giorno 43	521	2.49	0.67	0.87	-22.3
Giorno 50	518	2.42	0.67	0.84	-25.0
Giorno 60	518	2.37	0.67	0.82	-26.8
Giorno 66	517	2.30	0.67	0.80	-28.6

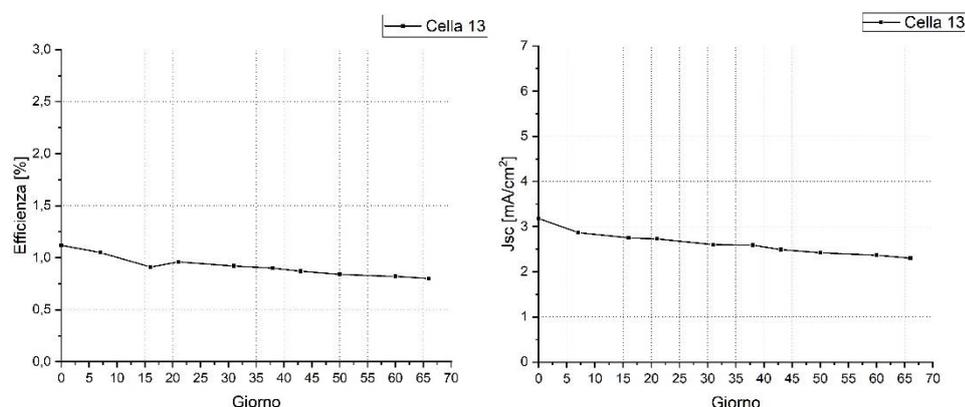


Figura 5.16: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 13, anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

La Tabella 5.14 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 14, elettrolita liquido dotata di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto; in Figura 5.17 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.13: Analisi dell'invecchiamento della Cella 14. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e *blocking layer* in TiO_2 depositato tramite *spray pyrolysis* utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	609	3.66	0.73	1.61	
Giorno 7	606	3.50	0.65	1.38	-14.3
Giorno 16	604	3.48	0.61	1.28	-20.5
Giorno 21	604	3.52	0.62	1.31	-18.6
Giorno 31	603	3.42	0.63	1.29	-19.9
Giorno 38	603	3.44	0.63	1.31	-18.6
Giorno 43	605	3.34	0.63	1.27	-21.1
Giorno 50	604	3.32	0.64	1.29	-19.9
Giorno 60	605	3.27	0.64	1.26	-21.7
Giorno 66	605	3.24	0.65	1.28	-20.5

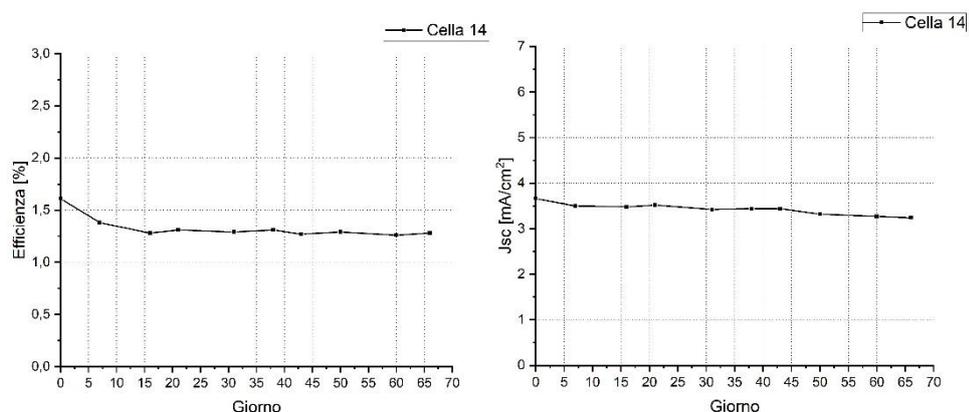


Figura 5.17: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 14. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

La Tabella 5.15 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 4, elettrolita gel dotata di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto; in Figura 5.18 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.14: Analisi dell'invecchiamento della Cella 4. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	622	5.52	0.70	2.42	
Giorno 7	643	4.58	0.70	2.08	-14.0
Giorno 16	639	4.61	0.7	2.07	-14.5
Giorno 21	637	4.68	0.54	1.63	-32.6
Giorno 31	638	4.66	0.67	1.99	-17.8
Giorno 38	616	4.59	0.62	1.75	-27.7
Giorno 43	631	4.53	0.68	1.94	-19.8
Giorno 50	629	4.51	0.67	1.89	-21.9
Giorno 60	630	4.46	0.65	1.84	-24.0
Giorno 66	631	4.37	0.65	1.80	-25.6

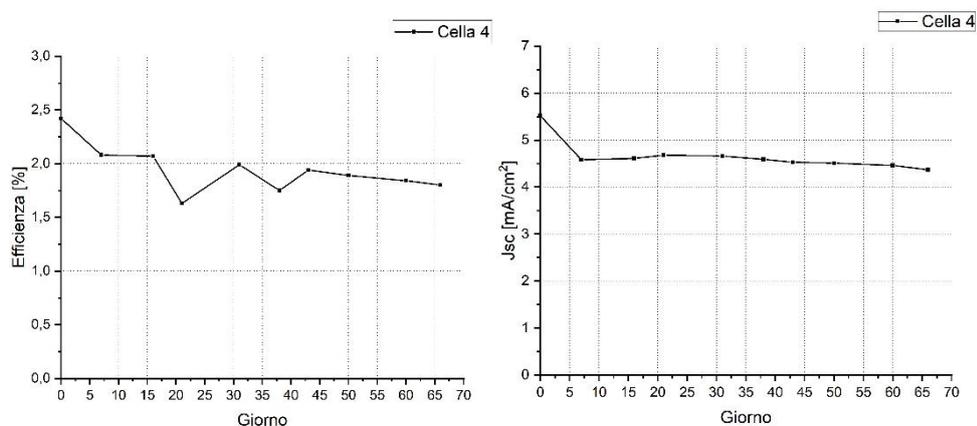


Figura 5.18: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 4. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis utilizzando l'aria compressa come gas di trasporto. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

La Tabella 5.16 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 5, elettrolita gel dotata di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* utilizzando N_2 come gas di trasporto; in Figura 5.19 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.15: Analisi dell'invecchiamento della Cella 5. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis utilizzando N_2 come gas di trasporto.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	556	4.16	0.70	1.62	
Giorno 1	554	4.49	0.66	1.65	+1.9
Giorno 6	547	4.70	0.63	1.62	+0
Giorno 17	543	2.44	0.76	1.01	-37.7
Giorno 22	545	2.49	0.77	1.04	-35.8
Giorno 27	546	2.67	0.73	1.06	-34.6
Giorno 35	582	2.66	0.86	1.34	-17.3
Giorno 44	581	2.44	0.83	1.17	-27.8
Giorno 50	598	2.42	0.87	1.26	-22.2

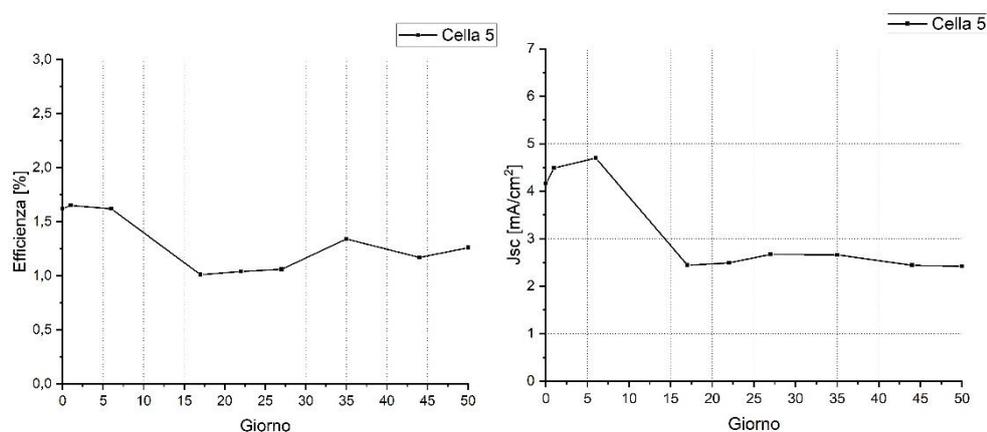


Figura 5.19: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 5. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite spray pyrolysis utilizzando N_2 come gas di trasporto. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

La Tabella 5.17 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 10, elettrolita gel dotata di *blocking layer* depositato tramite *spin coating* della pasta BL-1 in α -terpineolo 2:1; in Figura 5.20 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.16: Analisi dell'invecchiamento della Cella 10. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite *spin coating* della pasta BL-1 in α -terpineolo 2:1.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	590	5.01	0.66	1.95	
Giorno 7	609	4.01	0.64	1.57	-19.5
Giorno 16	609	4.06	0.63	1.55	-20.5
Giorno 21	601	4.16	0.64	1.60	-17.9
Giorno 31	609	4.19	0.63	1.60	-17.9
Giorno 38	590	4.17	0.61	1.51	-22.6
Giorno 43	597	4.05	0.63	1.53	-21.5
Giorno 50	594	4.08	0.63	1.53	-21.5
Giorno 60	592	4.07	0.63	1.53	-21.5
Giorno 66	592	4.07	0.62	1.49	-23.6

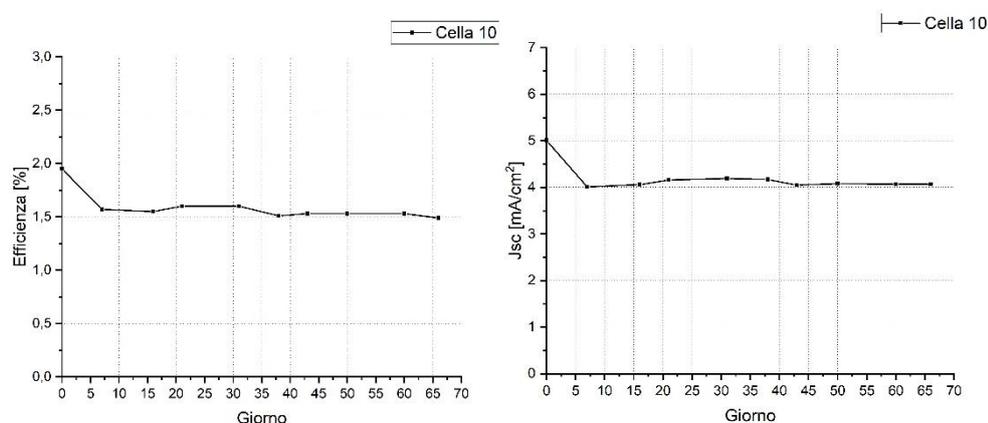


Figura 5.20: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 10. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite spin coating della pasta BL-1 in α -terpineolo 2:1. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

La Tabella 5.18 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 11, elettrolita liquido dotata di *blocking layer* depositato tramite *doctor blade* della pasta BL-1; in Figura 5.21 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.17: Analisi dell'invecchiamento della Cella 11. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite doctor blade della pasta BL-1.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	611	2.46	0.61	0.92	
Giorno 7	488	2.00	0.65	0.63	-31.5
Giorno 16	478	1.92	0.64	0.59	-35.9
Giorno 21	462	1.85	0.63	0.54	-41.3
Giorno 31	468	1.76	0.64	0.53	-42.4
Giorno 38	459	1.70	0.64	0.50	-45.7
Giorno 43	454	1.60	0.64	0.47	-48.9
Giorno 50	488	1.52	0.63	0.43	-53.4
Giorno 60	446	1.44	0.63	0.41	-55.5
Giorno 66	446	1.38	0.63	0.39	-57.6

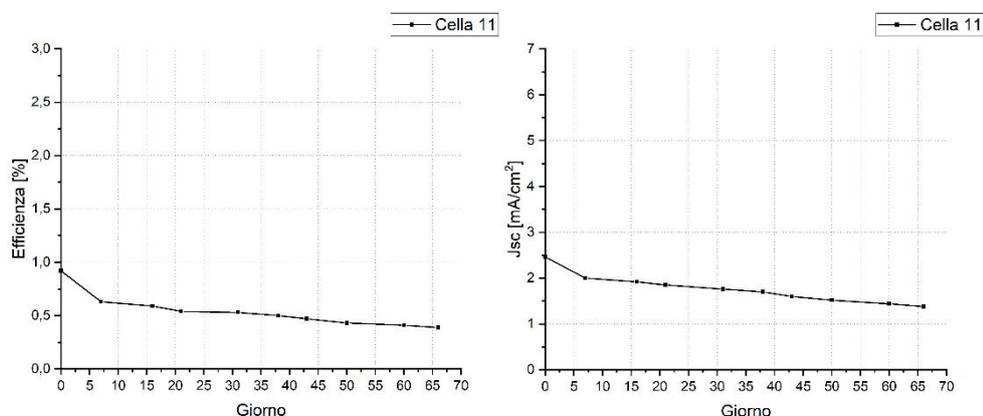


Figura 5.21: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 11. Anodo TiO_2 , elettrolita liquido con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite doctor blade della pasta BL-1. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

La Tabella 5.19 si riferisce all'analisi dell'invecchiamento della Cella 12, elettrolita gel dotata di *blocking layer* depositato tramite *doctor blade* della pasta BL-1; in Figura 5.22 è rappresentato l'andamento dell'efficienza di conversione e della corrente di cortocircuito nel tempo.

Tabella 5.18: Analisi dell'invecchiamento della Cella 12. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite doctor blade della pasta BL-1.

	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	$\Delta\eta$ [%]
Giorno 0	620	2.79	0.61	1.06	
Giorno 7	581	2.60	0.64	0.96	-9.4
Giorno 16	571	2.57	0.63	0.93	-12.3
Giorno 21	570	2.64	0.64	0.96	-9.4
Giorno 31	569	2.57	0.64	0.93	-12.3
Giorno 38	577	2.59	0.62	0.89	-16.0
Giorno 43	561	2.53	0.64	0.90	-15.1
Giorno 50	559	2.53	0.64	0.90	-15.1
Giorno 60	560	2.50	0.64	0.89	-16.0
Giorno 66	561	2.48	0.64	0.89	-16.0

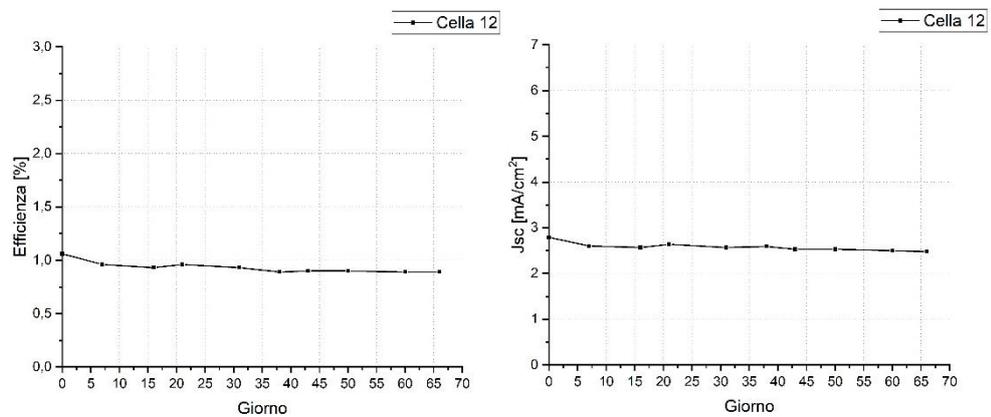


Figura 5.22: Monitoraggio dei parametri fotovoltaici con il tempo della Cella 11. Anodo TiO_2 , elettrolita gel con coppia redox I_3^-/I^- , colorante D131 e blocking layer in TiO_2 depositato tramite doctor blade della pasta BL-1. A sinistra è rappresentato il valore di efficienza di conversione della cella con il tempo. Analogamente, a destra è rappresentato il valore della corrente di cortocircuito con il tempo.

In generale, le celle monitorate mostrano una riduzione di efficienza di conversione nel tempo a seguito della diminuzione della J_{sc} . Ad eccezione della Cella 12, tutti i dispositivi segnano una riduzione di almeno il 20% dell'efficienza entro il 60° giorno dalla chiusura.

Non si è riscontrata alcuna significativa differenza di stabilità tra le celle provviste di *blocking layer* o quelle prive; inoltre, le differenti tecniche di deposizione del *blocking layer* non hanno influenzato il comportamento dei dispositivi nel tempo.

Capitolo 6

Come sarebbe proseguito il lavoro di tesi

I primi mesi di attività in laboratorio sono stati finalizzati all'apprendimento delle tecniche e metodologie per la fabbricazione delle DSSC, in modo tale da produrre dei dispositivi con delle ragguardevoli prestazioni fotovoltaiche.

Particolare attenzione è stata prestata alla riproducibilità delle celle prive di *blocking layer*, che permettesse di definire un idoneo *standard* per il successivo confronto con i dispositivi dotati di strato bloccante. Fin da subito si sono monitorati i parametri fotovoltaici di alcune celle nel tempo, al fine di verificarne la stabilità e la qualità della sigillatura.

In seguito, si è iniziato a fabbricare DSSC provviste di *blocking layer*, depositato attraverso le differenti metodologie illustrate nei capitoli precedenti. Queste celle sono state caratterizzate da un punto di vista fotovoltaico ed elettrochimico, consegnando degli incoraggianti (ma preliminari) risultati al fine di supportare l'efficacia del *blocking layer*.

Si rendevano necessarie quindi delle analisi ottiche e microstrutturali (in aggiunta alle analisi elettrochimiche e fotovoltaiche) per permettere un'ottimizzazione dei parametri di processo delle tecniche di deposizione del *blocking layer* ed individuare le sue migliori caratteristiche per incrementare le *performance* delle DSSC. Infine, si sarebbero impiegate altre coppie redox oltre alla comune I_3^-/I^- , estendendo le indagini anche al sistema redox Co^{3+}/Co^{2+} . Tuttavia, il lavoro sperimentale di tesi è stato interrotto a causa dell'epidemia da Covid-19 e non è stato possibile ripartire.

Nel seguente capitolo sono raccolte delle riflessioni e delle valutazioni sull'ottimizzazione dei parametri di processo per la stesura del *blocking layer* tramite *spray pyrolysis* e *spin coating*. Sono indicati i principali parametri di processo su cui si poteva intervenire in laboratorio al fine di modificare le caratteristiche del *layer* (spessore, fasi cristalline e qualità del ricoprimento). Inoltre, a titolo d'esempio, è descritta un'analisi finalizzata all'ottimizzazione delle

temperature di processo della *spray pyrolysis* (spruzzatura e di sinterizzazione) per la deposizione del *blocking layer* in TiO_2 . Infine, sono illustrati un diffrattogramma e delle immagini FESEM del *blocking layer*, in TiO_2 sviluppato tramite *spray pyrolysis* da soluzione precursore, prodotto nei laboratori del Politecnico di Torino e del NIS.

6.1 Ottimizzazione parametri di processo

I principali parametri di processo della deposizione del *blocking layer* tramite *spray pyrolysis*, che impiega la soluzione precursore di TiO_2 , su cui era possibile intervenire durante il lavoro sperimentale sono:

- Volume di soluzione spruzzato per unità di superficie;
- Velocità di passata e tempo di attesa;
- Distanza tra il substrato e l'ugello dell'aerografo;
- La temperatura del substrato e del processo di sinterizzazione;
- Il tipo e la portata di gas di trasporto.

I principali parametri di processo della deposizione del *blocking layer* tramite *spin coating*, che impiega la pasta BL-1 in α -terpineolo, su cui era possibile intervenire durante il lavoro sperimentale sono:

- Concentrazione della pasta BL-1 in α -terpineolo, quindi la viscosità della soluzione;
- Il numero di ricoprimenti;
- La velocità di rotazione del campione;
- Il tempo di rotazione;
- La temperatura del processo di sinterizzazione.

Una prima caratteristica del *blocking layer* su cui sarebbe opportuno soffermarsi per l'ottimizzazione dei parametri di processo interessa il suo spessore. In differenti capitoli di questo lavoro di tesi è stata messa in evidenza la sua importanza: se il film è eccessivamente spesso limita fortemente la corrente fotogenerata dal dispositivo, mentre se è troppo sottile non garantisce le proprietà di blocco delle ricombinazioni. Lo spessore del *blocking layer* può essere regolato intervenendo sul volume di soluzione spruzzato per unità di superficie, nel caso del processo di deposizione di *spray pyrolysis*, oppure modulando la concentrazione della pasta BL-1 in α -terpineolo ed il numero di ricoprimenti, nel caso dello *spin coating*.

Una seconda caratteristica interessa le fasi cristalline presenti nel *blocking layer*: l'anatasio è quella desiderata, dato che possiede le migliori proprietà elettroniche ed ottiche. Per entrambi i processi di deposizione, le fasi cristalline e la loro quantità relativa non dipendono unicamente dalla natura dei precursori, ma anche dalle caratteristiche temperature di processo.

Infine, la terza caratteristica del *blocking layer* riguarda la qualità del ricoprimento, in termini di compattezza, adesione (sia con il *layer* mesoporoso che con il substrato vetroso), omogeneità del *layer* e livello di ricoprimento del substrato FTO.

Le temperature di processo influiscono sulla qualità del ricoprimento e, nel processo di deposizione tramite *spray pyrolysis*, un ruolo importante potrebbero averlo la velocità di passata, il tempo di attesa e la distanza di spruzzatura.

6.1.1 Ottimizzazione delle temperature del processo di spray pyrolysis e di sinterizzazione

Nel seguente paragrafo sono indagati gli effetti della temperatura del substrato e di sinterizzazione del processo di deposizione del *blocking layer* tramite *spray pyrolysis*, presentati in recenti lavori di letteratura. Si ricercano le temperature che garantiscano il migliore risultato in termini di efficienza di conversione della DSSC. Nella prima parte dall'analisi sono state valutate le caratteristiche microstrutturali dei *blocking layer* sviluppati a differenti temperature del substrato T_{spray} , senza condurre alcun trattamento di sinterizzazione dopo la deposizione *spray* pirolitica. Dopo che è stata identificata la T_{spray} più adatta al processo, si fissa la temperatura del substrato e si indagano gli effetti della temperatura di sinterizzazione T_{sint} sulle caratteristiche microstrutturali del *blocking layer* [75].

Il *blocking layer* impiegato nell'analisi è in TiO_2 ed il precursore è il titanio diisopropossido bis (acetilacetato) (TAA) 0.2 M in isopropanolo. La soluzione liquida è veicolata dal O_2 con una portata di 0.15 mL/s, la velocità di passata è 8 cm/s con un tempo di attesa tra una passata e l'altra di 60 s; il numero totale di passate è 14.

L'analisi termogravimetrica (TGA) condotta sul precursore del TiO_2 permette di identificare la temperatura e la cinetica di decomposizione. In Figura 6.1 è riportato il termogramma del precursore in ambiente ossidante.

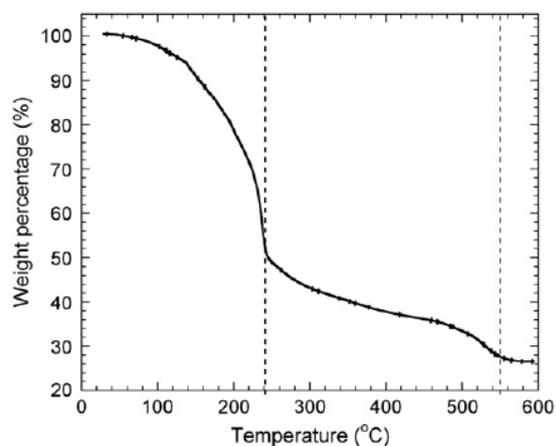


Figura 6.1: Curva TGA del precursore TAA in aria, velocità di riscaldamento di 5°C/min [75].

Il precursore possiede due distinte reazioni di decomposizione: una che presenta la maggior quantità di perdita di peso e si svolge alla temperatura di 240 °C, mentre la secondaria si sviluppa a 550 °C [75].

In Figura 6.2 sono mostrate le immagini raccolte con il microscopio ottico del *blocking layer* sviluppato a differenti T_{spray} .

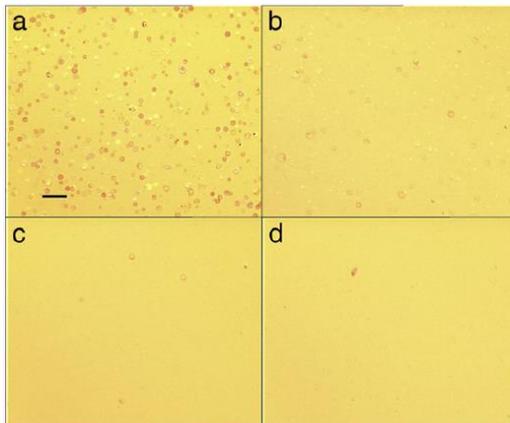


Figura 6.2: Immagini del *blocking layer* in TiO_2 fabbricato mediante spray pyrolysis a differenti T_{spray} : 250°C (a), 300°C (b), 350°C (c), 500°C (d). Barra di scala pari a 50 μm [75].

Basse T_{spray} generano un *layer* di bassa qualità, caratterizzato da una superficie ruvida ed irregolare. A T_{spray} minori di 300 °C si osservano gli *spot* dovuti all'incompleta decomposizione del precursore; al contrario, a T_{spray} superiori di 300 °C il *layer* appare uniforme. Aumentando la temperatura, lo spessore cresce: 75 nm a 300 °C e 85 nm a 350 °C [75].

L'analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD) mostra la cristallinità del *layer*; in Figura 6.3 è riportato il diffrattogramma del *blocking layer* sviluppato a differenti T_{spray} .

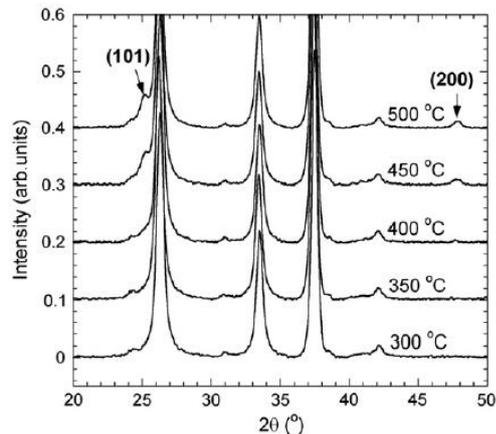


Figura 6.3: Spettro XRD del *blocking layer* in TiO₂ fabbricato mediante spray pyrolysis a differenti T_{spray} . I picchi di diffrazione indicati con (101) e (200) sono quelli caratteristici dell' anatasio [75].

A T_{spray} minori di 350 °C non si osservano picchi di diffrazione ed il film risulta quindi amorfo; i picchi dell' anatasio si rivelano solo a T_{spray} superiori di 400 °C [75].

In Figura 6.4 sono mostrate le immagini raccolte con il microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM) del *blocking layer* sviluppato a differenti T_{spray} . L'analisi permette di valutare la morfologia superficiale dei campioni.

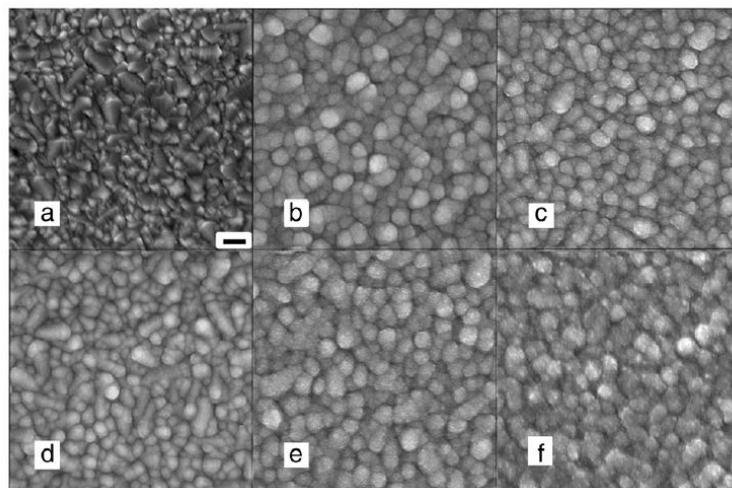


Figura 6.4: Immagini FESEM del substrato FTO (a) e dei *blocking layer* in TiO₂ fabbricato mediante spray pyrolysis a differenti T_{spray} : 300 °C (b), 350 °C (c), 400 °C (d), 450 °C (e), 500 °C (f). Barra di scala pari a 200 nm [75].

Per tutte le T_{spray} , i grani hanno la stessa dimensione di ≈ 110 nm. Per T_{spray} di 300-400 °C i grani cristallini sono lisci e densamente impacchettati; quando si superano i 450 °C la superficie appare ruvida caratterizzata da un ridotto impaccamento dei grani [75].

I parametri fotovoltaici delle DSSC con *blocking layer* fabbricato mediante *spray pyrolysis* a differenti T_{spray} , senza alcun trattamento di sinterizzazione successiva, sono riportati in Tabella 6.1.

Tabella 6.1: Parametri fotovoltaici medi delle DSSC provviste di *blocking layer* preparato tramite *spray pyrolysis* a differenti T_{spray} . Anodo in TiO_2 , colorante D102, elettrolita spiro-OmeTAD e $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}$. È riportata anche l'efficienza massima riscontrata in ogni singolo batch [75].

T_{spray} [°C]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η_{media} [%]	η_{max} [%]
250	810	5.85	0.69	3.26	3.45
300	810	6.54	0.71	3.77	3.94
350	810	6.56	0.72	3.84	3.97
400	820	6.97	0.71	4.05	4.20
450	800	7.20	0.70	4.02	4.08
500	810	5.65	0.53	2.45	3.10
540	760	5.16	0.30	1.20	1.42

La V_{oc} risulta costante fino a 500 °C per poi crollare alla T_{spray} di 540 °C. La densità di corrente cresce fino a 450 °C, mentre il FF resta costante fino a 500 °C. Infatti, quando l'omogeneità del *layer* diminuisce il potere bloccante risulta limitato ed i fenomeni ricombinativi divengono importanti. La migliore efficienza di conversione si ottiene con T_{spray} di 400 °C [75].

Il *blocking layer* che si ottiene a T_{spray} di 400 °C è caratterizzato da una superficie liscia e con un buon impacchettamento dei grani. Tuttavia, l'analisi TGA indica che a questa temperatura di spruzzatura si ottiene un *layer* con una bassa purezza chimica, poiché si ha un'incompleta decomposizione del precursore; inoltre, l'analisi XRD mostra una bassa cristallinità dell'ossido impiegando una T_{spray} di 400 °C. Queste caratteristiche inficiano il trasporto elettronico, riducendo le *performance* della cella. Un successivo trattamento di sinterizzazione, condotto a temperatura $T_{\text{sint}} > T_{\text{spray}}$, potrebbe migliorare la cristallinità ed aumentare la purezza chimica del *blocking layer* [75]. Quindi, al fine di ottenere una superficie liscia ed impacchettata, con un'accettabile livello di decomposizione del

precursore, gli autori dello studio hanno fissato una T_{spray} di 300 °C, e si sono indagati gli effetti del trattamento di sinterizzazione condotti a differenti temperature [75].

In Figura 6.5 è riportato il diffrattogramma del *blocking layer* sviluppato a T_{spray} di 300 °C e differenti temperature T_{sint} . Il successivo trattamento di sinterizzazione incrementa la cristallinità del *layer*; il più marcato aumento lo si individua per T_{sint} superiori di 350 °C [75].

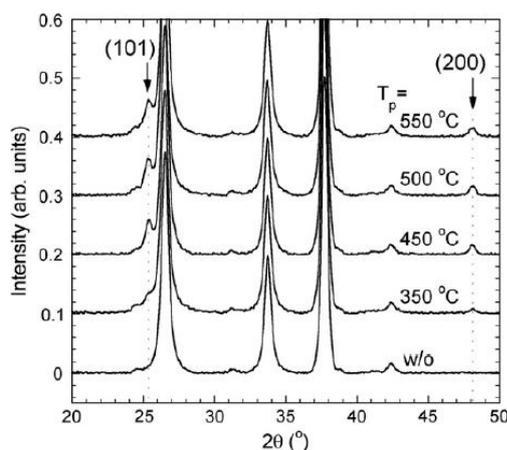


Figura 6.5: Spettro XRD del *blocking layer* in TiO₂ fabbricato mediante spray pyrolysis a $T_{\text{spray}} = 300^\circ\text{C}$, senza e con trattamento di sinterizzazione condotto a differenti T_{sint} [75].

In Figura 6.6 sono mostrate le immagini raccolte al FESEM del *blocking layer* sviluppato a T_{spray} di 300°C e differenti temperature T_{sint} ; queste indicano che il trattamento di sinterizzazione non modifica la morfologia superficiale, per tutte le T_{sint} impiegate per l'esperimento. Non si osserva alcuna marcata differenza, eccetto un piccolo aumento della dimensione dei grani per le temperature di sinterizzazione più elevate [75].

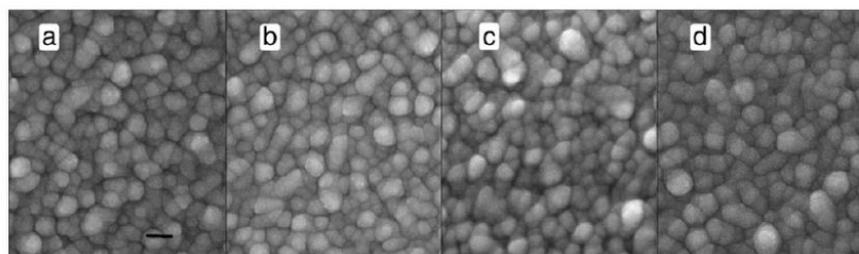


Figura 6.6: Immagine SEM dei *blocking layer* in TiO₂ fabbricato mediante spray pyrolysis a $T_{\text{spray}} = 300^\circ\text{C}$, senza trattamento di sinterizzazione (a) e con, condotto a differenti T_{sint} : 450 °C (b), 500 °C (c), 550 °C (d). Barra di scala pari a 200 nm [75].

I parametri fotovoltaici delle DSSC con *blocking layer* fabbricato mediante *spray pyrolysis* a $T_{\text{spray}} = 300^{\circ}\text{C}$, senza e con trattamento di sinterizzazione, sono riportati in Tabella 6.2.

Tabella 6.2: Parametri fotovoltaici medi delle DSSC provviste di *blocking layer* preparato tramite *spray pyrolysis* a $T_{\text{spray}}=300^{\circ}\text{C}$, senza e con trattamento di sinterizzazione condotto a differenti temperature. Anodo in TiO_2 , colorante D102, elettrolita spiro-OmeTAD e $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}$. È riportata anche l'efficienza massima riscontrata in ogni singolo batch [75].

T_{sint} [°C]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η_{media} [%]	η_{max} [%]
-	810	6.54	0.71	3.77	3.94
500	810	7.05	0.72	4.12	4.53
550	800	7.71	0.71	4.35	4.60

Comparando i parametri fotovoltaici riportati in Tabella 6.1 e 6.2, si registra che il trattamento di sinterizzazione migliora l'efficienza di conversione incrementando il valore di J_{sc} . Questo è stato interpretato come risultato del migliore trasporto elettronico e della diminuzione dei fenomeni ricombinativi promosso dall'aumento di cristallinità e dall'aumento di purezza chimica del *blocking layer* [75].

Le temperature di processo ottimizzate per la deposizione tramite *spray pyrolysis* e del successivo trattamento di sinterizzazione del *blocking layer* [75]:

- T_{spray} compresa tra $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$, al fine di ottenere un *blocking layer* con una superficie liscia e densa;
- T_{sint} compresa tra $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$, al fine di completare la decomposizione chimica del precursore (ed aumentare la purezza del *layer*) ed incrementare il livello di cristallinità.

In conclusione, la temperatura del substrato del processo di deposizione tramite *spray pyrolysis* T_{spray} e la temperatura di sinterizzazione T_{sint} hanno un'importante influenza sulle proprietà microstrutturali del *blocking layer* e quindi sulle *performance* fotovoltaiche della DSSC [75].

Le temperature di processo ed il trattamento di sinterizzazione adottate durante il lavoro sperimentale di tesi per lo sviluppo del *blocking layer* tramite *spray pyrolysis*, sono richiamati in Tabella 6.3.

Si evidenzia che il precursore del TiO_2 utilizzato durante il lavoro sperimentale, titanio diisopropossido bis (acetilacetato), è il medesimo di quello impiegato

nell'analisi appena descritta. Nonostante, le due soluzioni impiegate per la deposizione hanno una diversa concentrazione ed utilizzano differenti solventi, si mette in risalto la discrepanza delle temperature di processo adottate durante il lavoro sperimentale con quelle dell'analisi appena descritta.

Tabella 6.3: T_{spray} e parametri del processo di sinterizzazione del *blocking layer* in TiO_2 ottenuto tramite *spray pyrolysis*.

T_{spray} [°C]	Trattamento di sinterizzazione	
450	Rampa termica: 13 °C/min	
	15 min	300 °C
	Rampa termica: 13 °C/min	
	30 min	450 °C

6.2 Analisi XRD

L'analisi diffrattometrica ai raggi X è impiegata per studiare la microstruttura del *blocking layer*, individuando le fasi cristalline del ricoprimento, la quantità relativa di esse e lo stato di tensionamento.

In Figura 6.7 è rappresentato il diffrattogramma del *blocking layer* in TiO_2 ottenuto tramite *spray pyrolysis* di una soluzione di titanio diisopropossido bis (acetilacetato) 75 wt% in isopropanolo, ad una concentrazione del 4 vol % in acetilacetone 6 vol% ed etanolo 90 vol%, seguendo la procedura descritta nel paragrafo 5.2 *Sviluppo blocking layer*.

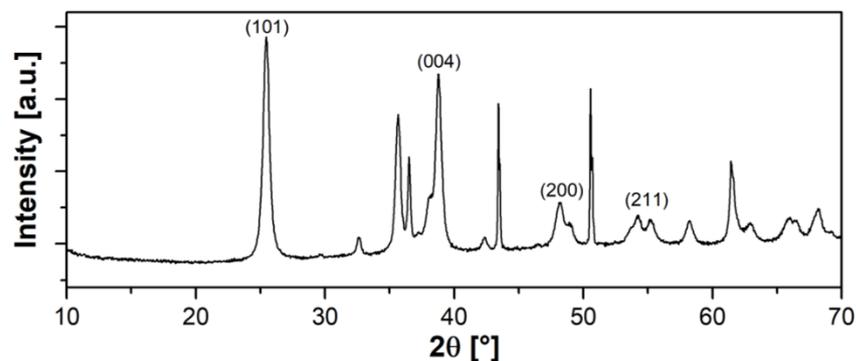


Figura 6.7: Diffrattogramma di un campione di *blocking layer* in TiO_2 ottenuto tramite *spray pyrolysis* su di substrato di Si.

Lo spettro XRD indica che il *blocking layer* è in TiO_2 , con una microstruttura policristallina e di fase anatasio. Infatti, i picchi di diffrazione posti a 25.3° , 37.7° , 48.0° e 55.1° corrispondono rispettivamente ai piani cristallini (101), (004), (200) e (211) - JCPDS file: 89-4921. Gli altri picchi di diffrazione sono dovuti al substrato in Si ed al SiO_2 che si forma durante la sinterizzazione.

La larghezza dei picchi di diffrazione deriva dalla presenza di sollecitazioni interne al materiale causate dall'accoppiamento del *blocking layer* in TiO_2 con il substrato in Si. Infatti, durante lo sviluppo del *layer* bloccante si manifestano delle deformazioni differenziate dei due materiali di origine termica, causate dalla differenza dei coefficienti di dilatazione termica. In prossimità dell'interfaccia, dove il TiO_2 è vincolato al substrato e non sono quindi permesse le deformazioni differenziate, si potrebbero quindi sviluppare delle zone caratterizzate da tensioni interne. Dato che il *blocking layer* è di ridotto spessore, la struttura tensionata si estende con facilità fino all'interfaccia opposta, sulla superficie libera analizzata dall'XRD. Un'altra origine delle sollecitazioni interne potrebbe derivare anche dal *mismatch* tra il reticolo cristallino del TiO_2 con quello del Si.

In conclusione, l'analisi XRD conferma che il processo di deposizione e di sinterizzazione è idoneo al fine di ottenere un *blocking layer* in TiO_2 , di fase cristallina anatasio.

6.3 Analisi FESEM

L'analisi di microscopia FESEM (*field-emission scanning electron microscopy*) condotta sul *blocking layer* è impiegata per studiare la topologia superficiale, verificare la qualità delle interfacce, misurare lo spessore del ricoprimento e valutare qualitativamente la distribuzione e la morfologia dei grani e delle eventuali alti fasi.

In Figura 6.8 è raccolta l'immagine ottenuta al FESEM del *blocking layer* in TiO_2 ottenuto tramite *spray pyrolysis* di una soluzione di titanio diisopropossido bis (acetilacetato) 75 wt% in isopropanolo, ad una concentrazione del 4 vol% in acetilacetone 6 vol% ed etanolo 90 vol%, seguendo la procedura descritta nel *paragrafo 5.2 Sviluppo blocking layer*.

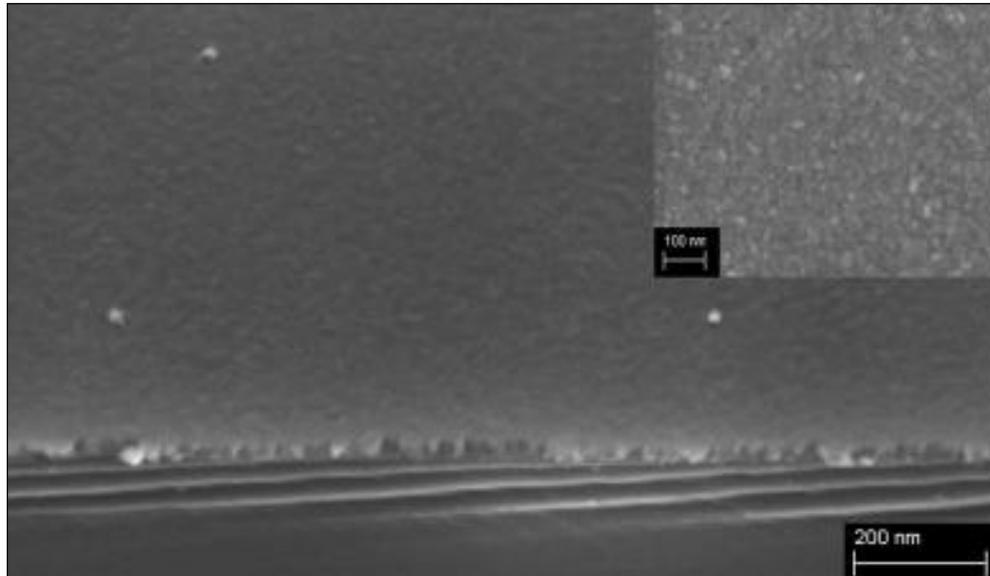


Figura 6.8 Immagine FESEM di un campione di blocking layer in TiO_2 ottenuto tramite spray pyrolysis su di substrato di Si.

Lo spessore medio del *layer* in TiO_2 è stato stimato essere ≈ 30 nm. Si intravede una microstruttura colonnare a grani fini ed il *layer* appare uniforme ed omogeneo. Tramite l'analisi FESEM è possibile valutare l'adesione del TiO_2 sul vetro FTO. A titolo d'esempio, nell'immagine precedente non si evidenzia la presenza di porosità all'interfaccia TiO_2/Si e si può concludere che l'adesione dell'ossido semiconduttore sul substrato è ottima.

Conclusioni

Nel lavoro di tesi sono state presentate le *dye-sensitized solar cell*, una tecnologia fotovoltaica emergente ed innovativa, su cui la comunità scientifica ha concentrato una particolare attenzione. È stato descritto il processo fotoelettrochimico e le principali caratteristiche di questi dispositivi, concentrandosi poi sulle peculiarità delle celle che impiegano unicamente elettroliti a base acquose. Questa tipologia di celle si conferma per essere più ecosostenibile e sicura rispetto alle DSSC tradizionali [18, 21, 22]. Sono stati analizzati i processi di perdita di potenza che riducono l'efficienza di conversione del dispositivo, principalmente causati dalle reazioni di ricombinazione dell'elettrone con l'accettore dell'elettrolita. Si è dimostrato che la reazione di ricombinazione che si sviluppa all'interfaccia TiO_2/FTO diventa importante in condizioni di bassa illuminazione, per spessori ridotti dell'anodo e per condizioni di carico prossime al cortocircuito [26, 55].

Quindi, si è introdotto il *blocking layer* come elemento capace di diminuire questa reazione di ricombinazione: un *layer* di ossido semiconduttore compatto e di spessore variabile (decine di nanometri fino a centinaia di nanometri), depositato sul vetro FTO prima della stesura del *layer* mesoporoso [37, 57]. L'analisi dello stato dell'arte di questo componente ha suggerito che i meccanismi con cui esso agisce per impedire la ricombinazione elettronica sono essenzialmente di due tipologie:

- Agisce da barriera fisica, impedendo all'accettore dell'elettrolita di raggiungere il substrato vetroso e di interagire con l'elettrone nello stato altamente conduttivo all'FTO [55, 56];
- Agisce da barriera di carica, sviluppando una regione di svuotamento, caratterizzata da un eccesso di elettroni all'interfaccia dell'FTO ed un eccesso di lacune sull'altra interfaccia esposta alla soluzione elettrolitica; questa è capace di ostacolare il trasferimento dell'elettrone verso la superficie a contatto con la soluzione (agendo come un diodo) e di impedire la ricombinazione con l'accettore dell'elettrolita [26, 60].

La sua efficacia bloccante nei confronti delle ricombinazioni dipende fortemente dalle condizioni di carico, ed il suo effetto diviene significativo unicamente per condizioni di basso potenziale o prossime al cortocircuito [36, 60].

Inoltre, il *blocking layer* ha degli ulteriori effetti che, senza coinvolgere direttamente la cinetica delle reazioni di ricombinazione, possono influenzare le *performance* della cella:

- Impiegando come *blocking layer* un ossido semiconduttore con il livello della banda di conduzione maggiore di quello dell'ossido mesoporoso, si introduce una barriera di potenziale tra il vetro FTO ed il *layer* mesoporoso. Questa incrementa la densità elettronica al fotoanodo, accrescendo il livello di quasi-Fermi; quindi, questo effetto si manifesta con un aumento della V_{oc} della cella [59].
- Impiegando come *blocking layer* un ossido semiconduttore con il livello della banda di conduzione minore di quello dell'ossido mesoporoso, si sviluppa una struttura a bande a cascata. Questa particolare configurazione riduce la cinetica delle reazioni di ricombinazione, aumenta il tempo vita degli elettroni e migliora l'efficienza di raccolta degli elettroni all'interfaccia con l'FTO; l'effetto si manifesta con un generale aumento di *performance* [62].
- Miglioramento dell'efficienza di trasferimento delle cariche all'interfaccia con l'FTO; infatti, il *blocking layer* migliora l'adesione e quindi il contatto elettrico tra il *layer* mesoporoso ed il substrato vetroso [33, 57, 61].

Quindi, in generale il *blocking layer* può incrementare tutti i principali parametri fotovoltaici; le sue proprietà sono dipendenti dagli ossidi semiconduttori con cui viene fabbricato e soprattutto sensibili alle tecniche di deposizione. Lo spessore ottimale del *blocking layer*, in grado di restituire le più elevate *performance*, è diverso a seconda del tipo di materiale e della tecnica di deposizione impiegata.

Il lavoro sperimentale di tesi ha indagato l'efficacia del *blocking layer* nelle DSSC acquose. Si sono fabbricate celle acquose di differenti configurazioni, in termini di tipologia di elettrolita (liquido o gel) e metodi di deposizione del *blocking layer* (*spray pyrolysis*, *spin coating*, *doctor blade*). Gli effetti e le proprietà elettrochimiche del *blocking layer* sulle DSSC acquose sono stati valutati mediante misurazioni fotovoltaiche ed analisi spettroscopiche ad impedenza, e così si è eseguito un confronto delle tre tecniche di deposizione.

In Figura 7.1 sono confrontati i principali parametri fotovoltaici medi delle celle provviste di *blocking layer* depositato impiegando le diverse tecniche.

Il *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* da soluzione di precursore, impiegando l'aria compressa come gas di trasporto, ha portato ad un incremento di efficienza di conversione (+14.7 %). Si registra un aumento medio di tutti i principali parametri fotovoltaici.

Un piccolo incremento di efficienza di conversione è stato individuato per le celle provviste di *blocking layer* depositato tramite *spray pyrolysis* di soluzione precursore, impiegando N_2 come gas di trasporto (+4.4 %).

Invece, le tecniche di deposizione del *blocking layer* in TiO_2 di *spin coating* e *doctor blade* sono risultate inadatte, riducendo fortemente le *performance* fotovoltaiche.

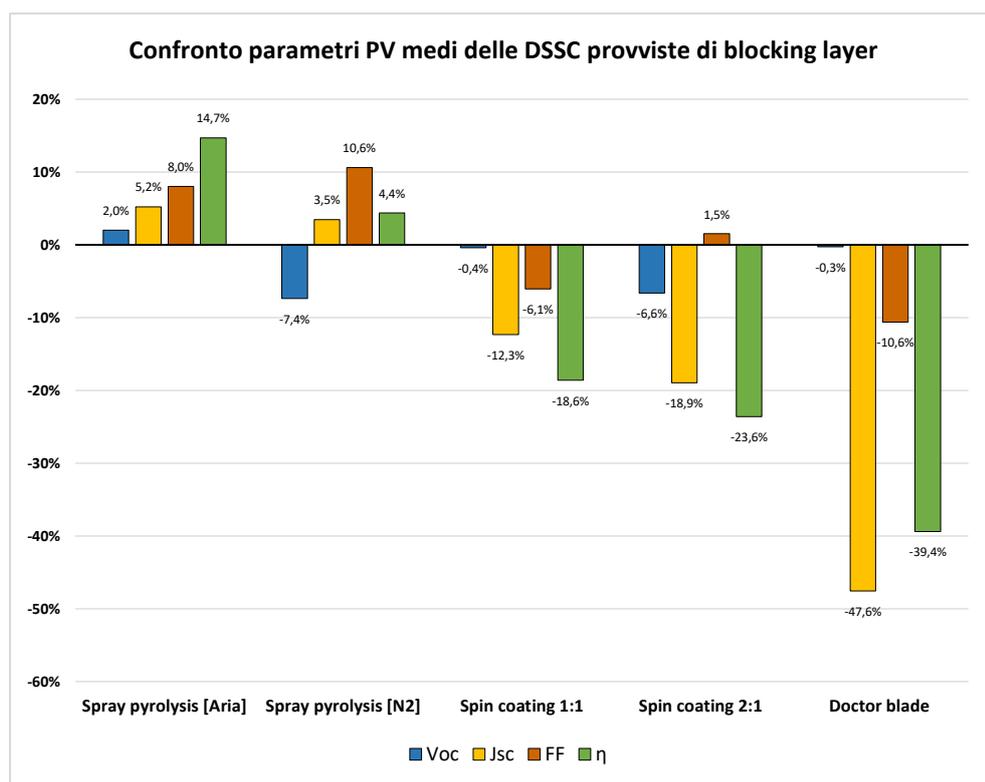


Figura: Confronto dei principali parametri fotovoltaici medi delle DSSC preparate con i diversi tipi di *blocking layer*. Anodo TiO_2 provvisto di ultrathin overcoating layer da trattamento al $TiCl_4$, colorante D131, soluzione elettrolitica preparata con NaI 3 M e I_2 20 mM in H_2O (grado Milli-Q) satura di CDCA (eventualmente, +3 wt% xantano), controlettrodo con layer in Pt. Misurazioni fotovoltaiche in condizioni di illuminazione a $1000 W/m^2$.

Quindi, l'unica tecnica di deposizione del *blocking layer* capace di portare ad un incremento di *performance* delle DSSC acquose sia stata la *spray pyrolysis*. Tuttavia, si giudicano altrettanto valide le altre tecniche di deposizione in quanto si ritiene che questa sia un'analisi parziale, poiché:

- La letteratura scientifica riporta numerosi articoli che indicano le tecniche di *spin coating* e *doctor blade* idonee per la deposizione del *blocking layer*;
- Il numero di campioni studiati è risultato insufficiente per individuare un comportamento riproducibile del *blocking layer*. Infatti, questi dispositivi

sono caratterizzati da un'elevata variabilità di parametri fotovoltaici, fortemente dipendenti dalla fabbricazione e dalla manualità dell'operatore;

- Non si sono ottimizzati i parametri di processo per le tecniche di deposizione del *blocking layer*. Quindi, un processo di deposizione più semplice ed immediato svilupperà, in un primo momento, un *layer* migliore rispetto ad una tecnica di deposizione più complessa. Solo in un secondo momento, ottimizzando i parametri di processo ed affinando la manualità dell'operatore, è possibile svolgere un confronto accurato tra le tecniche di deposizione.

Bibliografia

- [1] EIA 16/09/2020:
<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
- [2] EIA 16/09/2020:
<https://www.eia.gov/energyexplained/renewable-sources/>
- [3] F. Spertino, Dispense del corso *Generazione fotovoltaica ed eolica di energia elettrica*, Politecnico di Torino, A.A 2014-2015
- [4] S.M. Sze, *Dispositivi a semiconduttore, comportamento fisico e tecnologia*, 1991, Ulrico Hoepli Editore
- [5] *Electrical A2Z* 16/09/2020:
<https://electricala2z.com/wp-content/uploads/2018/03/Solar-Spectrum-at-the-Top-of-the-Atmosphere-and-at-Sea-Level.png>
- [6] A. Sacco, *Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in DSSC*, in *Renewable and Sustainable Energy Review*, Novembre 2017, Volume 79, pag 814-829
- [7] A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart, *Solar Cells: Materials, manufacture and Operation*, Second Edition, Elsevier, 2013
- [8] M. Kazici, S. Bozar, A. Gürsen, F. Ongül, A. Karsli, N.S. Sariciftci, S. Günes, *Solar cell, Capitolo 4.15 in Comprehensive energy systems*, Volume 1, *Energy Fundamentals*, I. Dincer, Elsevier, 2018.
- [9] M. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*, 2007, Elsevier
- [10] *Università degli studi del Salento, Ingegneria dell'informazione* 16/09/2020:
www.ingegneria.unisalento.it > document_library > Dispositivi Elettronici
- [11] Y. Wang, H. Cong, B. Yu, *Photovoltaic Material*, in *Handbook of Ecomaterials*, pag. 1033-1054, L.M.T. Martinez, O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, Springer, Cham, 2019
- [12] I.R Grant, *III–V Compound Semiconductors: Growth*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, Elsevier

- [13] R. Nagar, E. Varrla, B.P. Vinayan, *Photocatalysts for hydrogen generation and organic contaminants degradation*, in *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, 2018, pag. 215-236
- [14] A. Boudrioua, A. Fischer, M. Chakaroun, *Organic Semiconductors*, in *An Introduction to Organic Lasers*, Capitolo 1, 2017, ISTE Press, Elsevier
- [15] *JulienBarrier Blog 16/09/2020*:
<http://julienbarrier.eu/blog/2017/07/29/organic-solar-cells.html>
- [16] N. Asim, M. Mohammad, M. Badiei, *Novel Nanomaterials for Solar Cell Devices*, in *Nanomaterials for Green Energy*, Capitolo 8, 2018, pag. 227-277, Elsevier
- [17] L. Fagiolari, F. Bella, *Carbon-based materials for stable, cheaper and large-scale processable perovskite solar cells*, in *Energy & Environmental Science*, 2019, Volume 12, pag. 3437-3472
- [18] F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, *Aqueous dye-sensitized solar cells*, in *Chemical Society Reviews*, 2015, Volume 44, pag. 3431-3473
- [19] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, R. Yamanaka, *Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance*, in *Applied Physics Letters*, 2005, Volume 86
- [20] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.I. Fujisawab, M. Hanaya, *Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes*, in *Chemical Communications*, 2015, Volume 51, pag. 15894-15897
- [21] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo, *Photoanode/Electrolyte Interface Stability in Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells*, in *Energy Technology*, 2017, Volume 5 (2), pag. 300-311
- [22] F. Bella, L. Porcarelli, D. Mantione, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, D. Mecerreyes, *A water-based and metal-free dye solar cell exceeding 7% efficiency using a cationic poly(3,4- ethylenedioxythiophene) derivative*, in *Chemical Science*, 2020, Volume 11, pag. 1485-1493
- [23] K. Hara, S. Mori, *Dye-sensitized Solar Cells*, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Capitolo 15, A. Laque, S.Hegedus, Willey, 2011
- [24] *APSense 16/09/2020*:
<https://www.apsense.com/article/know-about-the-uniqueness-of-beltfurnace-on-efficiency-of-dssc.html>, 16/09/2020

- [25] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Dye-Sensitized Solar Cells*, in *Chemical Reviews*, 2010, Volume 110 (11), pag. 6595-6663
- [26] P.J. Cameron, L.M. Peter, *Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells*, in *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, Volume 107, pag. 14394-14400
- [27] A. Jena, S.P. Mohanty, P. Kumar, J. Naduvath, V. Gondane, P. Lekha, J. Das, H.K. Narula, S. Mallick, P. Bhargava *Dye Sensitized Solar Cells: A Review*, in *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2012, Volume 71, pag. 1-16
- [28] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells*, in *American Chemical Society*, 2019, Volume 42 (11), pag. 1819-1826
- [29] G. Boschloo, *Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*, in *Frontiers in Chemistry*, Febbraio 2019, Volume 7
- [30] A. Listorti, B. O'Regan, J.R. Durrant, *Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells*, in *Chemistry of Materials*, 2011, Volume 23 (15), pag. 3381-3399
- [31] R. Katoha, A. Furube, *Electron injection efficiency in dye-sensitized solar cells*, in *Journal of Photochemistry and Photobiology C-photochemistry Reviews*, 2014, Volume 20, pag. 1-16
- [32] D. Wei, *Dye Sensitized Solar Cells*, in *International Journal of Molecular Sciences*, Marzo 2010
- [33] M.H. Badr, M. El-Kemary, F.A. Ali, R. Ghazy, *Effect of $TiCl_4$ -based TiO_2 compact and blocking layers on efficiency of dye sensitized solar cell*, in *Journal- Chinese Chemical Society Taipei*, Maggio 2019, Volume 66, pag. 459-466
- [34] V. Kumar, R. Gupta, A. Bansal, *Role of chenodeoxycholic acid as co-additive in improving the efficiency of DSSCs*, in *Solar Energy*, Gennaio 2020, Volume 196, pag. 589-596
- [35] OSSILA 16/09/2020:
<https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-filmthickness#Overview>
- [36] Y.B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia, J.N. Hart, D. Menzies, *Microwave processing of TiO_2 blocking layer for dye-sensitized solar cell*, in *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, Volume 40(1), pag. 45-54
- [37] DuPont Packaging & Industrial Polymers, *DuPont Surlyn 8660: Product Data Sheet*, 2020

[38] Dow Chemical Company 16/09/2020:

<https://www.dow.com/en-us/brand/surlyn-ionomers.html>

[39] M. Son, H. Seo, S.K. Kim, N.Y. Hong, B.M Kim, S. Park, K. Prabakar, H.J. Kim, *Analysis on the Light-Scattering Effect in Dye-Sensitized Solar Cell according to the TiO₂ Structural Differences*, in International Journal of Photoenergy, 2012, Volume 2012

[40] A. Kay, M. Grätzel, *Dye-Sensitized Core-Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide*, in Chemistry of Materials, 2002, Volume 14 (7), pag. 2930-2935

[41] U.O. Krašovec, M. Bokalič, M. Topic, *Ageing of DSSC studied by electroluminescence and transmission imaging*, in Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, Volume 117, pag. 67-72

[42] C.H. Law, S.C. Pathirana, X. Li, A.Y. Anderson, P.R.F. Barnes, A. Listorti, T.H. Ghaddar, B.C. O'Regan, *Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells*, Advanced Materials, 2010, Volume 22(40), pag. 4505-4509

[43] H. Iftikhar, G.G. Sonai, S.G. Hashmi, A.F. Nogueira, P.D. Lund, *Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells*, in Materials (Basel), 2019, Volume 12 (12)

[44] Sigma-Aldrich 16/09/2020:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/214000?lang=it®ion=IT>

[45] S.K. Chaurasia, J.T. Lin, *Metal-Free Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells*, in Chemical record, 2016, Volume 16 (3)

[46] W. Xiang, F. Huang, Y.B Cheng, U. Bachbcd, L. Spiccia, *Aqueous dye-sensitized solar cell electrolytes based on the cobalt(II)/(III) tris(bipyridine) redox couple*, in Energy and Environmental Science, 2013, Volume 6, pag. 123-127

[47] D.W. Zhang, X.D. Li, H.B. Li-Chen, Z. Sun, X.J. Yin, S.M. Huang, *Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells*, in Carbon, Dicembre 2011, Volume 49 (15), pag. 5382-5388

[48] L.Kavana, J.H Yumb, M. Grätzel, *Graphene-based cathodes for liquid-junction dye sensitized solar cells: Electrocatalytic and mass transport effects*, in Electrochimica Acta, 2014, Volume 128, pag. 349-359

[49] Wikipedia, l'enciclopedia libera, Wikimedia Foundation, 2001

- [50] H. Saito, S. Uegusa, T.N. Murakami, T. Miyasaka, N. Kawashima, *Fabrication and efficiency enhancement of water-based dye-sensitized solar cells by interfacial activation of TiO₂ mesopores*, in *The Electrochemical Society of Japan*, 2004, Volume 72, pag. 310-316
- [51] H.J. Son, C. Prasittichai, J.E. Mondloch, L. Luo, J. Wu, D.W Kim, O.K. Farha, J.T. Hupp, *Dye Stabilization and Enhanced Photoelectrode Wettability in Water-Based Dye-Sensitized Solar Cells through Post-assembly Atomic Layer Deposition of TiO₂*, in *Journal of the American Chemical Society*, 2013, Volume 135 (31), pag. 11529-11532
- [52] *PubChem* 16/09/2020:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/OCTADECYLTRICHLOROSILANE>
- [53] *Ossila, enabling materials science* 16/09/2020:
<https://www.ossila.com/products/spiro-ometad?variant=23115455681>
- [54] *Take it global* 16/09/2020:
<https://takeitglobal.my/products/polysorbate-20-tween-20-switzerlandlonzaù>
- [55] P.J. Cameron, L.M. Peter, S. Hore, *How Important is the Back Reaction of Electrons via the Substrate in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells?*, in *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, Volume 109 (2), pag. 930-936
- [56] J.H Yum, T. Moehl, J. Yoon, A.K. Chandiran, F. Kessler, P. Gratia, M. Grätzel, *Toward Higher Photovoltage: Effect of Blocking Layer on Cobalt Bipyridine Pyrazole Complexes as Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells*, in *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, Volume 118 (30), pag. 16799-16805
- [57] K. Nonomura, N. Vlachopoulos, E. Unger, L. Häggman, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *Blocking the Charge Recombination with Diiodide Radicals by TiO₂ Compact Layer in Dye-Sensitized Solar Cells*, in *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, Volume 166
- [58] P.J. Cameron, L.M. Peter, *How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells?*, in *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, Volume 109 (15), pag. 7392-7398
- [59] Y. Liua X. Suna, Q. Taia, H. Hua, B. Chena, N. Huanga, B. Seboa, X.Z. Zhaoab, *Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells by interfacial modification of*

conducting glass/mesoporous TiO_2 using a novel ZnO compact blocking film, in *Journal of Power Sources*, 2011, Volume 196, pag. 475-481

- [60] M. Manca, F. Malara, L. Martiradonna, L. De Marco, R. Giannuzzi, R. Cingolani, G. Gigli, *Charge recombination reduction in dye-sensitized solar cells by means of an electron beam-deposited TiO_2 buffer layer between conductive glass and photoelectrode*, in *Thin Solid Films*, 2010, Volume 518 (23), pag. 7147-7151
- [61] B. Yoo, K.J Kim, S.Y Bang, M.J Ko, K. Kim, N.G Park, *Chemically deposited blocking layers on FTO substrates: Effect of precursor concentration on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells*, in *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, Volume 638 (1), pag. 161-166
- [62] S.M. Yong, N. Tsvetkov, L. Larina, B.T. Ahn, D.K. Kim, *Ultrathin SnO_2 layer for efficient carrier collection in dye-sensitized solar cells*, in *Thin Solid Films*, 2014, Volume 556, pag. 503-508
- [63] M.S Góes, E. Joanni, E.C. Muniz, R. Savu, T.R. Habeck, P.R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, *Impedance Spectroscopy Analysis of the Effect of TiO_2 Blocking Layers on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells*, in *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, Volume 116 (23), pag. 12415-12421
- [64] Q. Wang, J.E. Moser, M. Grätzel, *Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells*, in *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, Volume 109 (31), pag. 14945-14953
- [65] *Forge Nano Inc. 16/09/2020:*
<https://www.forgenano.com/education/atomic-layer-deposition-applications/#:~:text=Benefits%20of%20Atomic%20Layer%20Deposition&text=On%20top%20of%20this%2C%20ALD,a%20variety%20of%20metal%20oxides.>
- [66] J. Haron, W.Z.W. Yunus, *The Differences in Thermal Breakdown of H_2PtCl_6 and cis- $Pt(NH_3)_2Cl_2$ in Carbon Furnace Atomic Absorption*, in *Pertanika*, 1989, Volume 12(1), pag. 79-82
- [67] L. Kavan, N. Tétreault, T. Moehl, M. Grätzel, *Electrochemical Characterization of TiO_2 Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells*, in *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, Volume 118 (30), pag. 16408-16418
- [68] J.N. Hart, D. Menzies, Y.B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia, *TiO_2 sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells*, in *Comptes Rendus Chimie*, 2006, Volume 9 (5-6), pag. 622-626

- [69] S.M. Yong, N. Tsvetkov, L. Larina, B.T. Ahn, D.K. Kim, *Ultrathin SnO₂ layer for efficient carrier collection in dye-sensitized solar cells*, in *Thin Solid Films*, 2014, Volume 556, pag. 503-508
- [70] H. Pedersen, S.D. Elliott, *Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry*, in *Theoretical Chemistry Accounts*, 2014, Volume 133
- [71] M. Pavese, Dispense del corso di *Materiali funzionali*, Politecnico di Torino, A.A 2016/2017
- [72] D.S. Jung, Y.N. Ko, Y.C. Kang, S.B. Park, *Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries*, in *Advanced Powder Technology*, 2014, Volume 25 (1), pag. 18-31
- [73] P.S. Patil, *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*, in *Material Chemistry and Physics*, 1999, Volume 59 (3), pag. 185-198
- [74] *QualeScegliere.it 16/09/2020:*
<https://www.qualescegliere.it/aerografo/>
- [75] C. Jiang, M.Y. Leung, W.L. Koh, Y. Li, *Influences of deposition and post-annealing temperatures on properties of TiO₂ blocking layer prepared by spray pyrolysis for solid-state dye-sensitized solar cells*, in *Thin Solid Films*, 2011, Volume 519 (22), pag. 7850-7854
- [76] L. Kavan, M. Grätzel, *Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis*, in *Electrochimica Acta*, 1995, Volume 40 (5), pag. 643-652
- [77] *Merk 16/09/2020:*
https://www.merckmillipore.com/IT/it/product/TitaniumIVbisacetylacetonate-diisopropoxide,MDA_CHEM-843742
- [78] T. Kääriäinen, D. Cameron, M.L. Kääriäinen, A. Sherman, *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications*, 2013, Wiley
- [79] M. Menning, M.A. Aegerter, *Sol-gel technologies for glass producers and users*, 2004, Kluwer Academic Pub
- [80] J.F. Taylor, *Spin Coating: An Overview*, in *Metal Finishing*, 2001, Volume 99 (1), pag. 16-21
- [81] B.S. Yilbas, A. Al-Sharafi, Haider Ali, *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, Elsevier, 2019
- [82] *Ossila 16/09/2020 :*

<https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory>

[83] A. Mishra, N. Bhatt, A.K. Bajpai, *Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications*, in *Nanomaterials-Based Coating*, Capitolo 12, 2019, Elsevier

[84] *OSSILA 16/09/2020*:

<https://www.ossila.com/pages/solution-processing-techniquescomparison>

[85] M. Menning, M.A. Aegerter, *Sol-gel technologies for glass producers and users*, 2004, Kluwer Academic Pub

[86] T.P. Niesen, M.R. De Guire, Review: Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions, in *Journal of Electroceramics*, 2001, Volume 6, pag. 169-207

[87] T. Quinten, T.D. Beer, J. Remon, C. Vervaet, *Overview of injection molding as a manufacturing technique for pharmaceutical applications*, in *ResearchGate*, 2011

Ringraziamenti

L'attività sperimentale è stata svolta presso il Gruppo di Elettrochimica del Politecnico di Torino e presso il Gruppo MOF (*Materiali organici funzionali*) dell'Università degli Studi di Torino. Quindi, vorrei porgere un ringraziamento ai titolari dei due gruppi di ricerca che mi hanno permesso di lavorare nelle loro strutture, la Prof.ssa Silvia Bodoardo e la Prof.ssa Claudia Barolo, ed a tutti i dottorandi e/o ricercatori che operano in questi laboratori.

Ringrazio il Dott. Daniele Bottigliengo che, con assoluta disponibilità, mi ha brillantemente aiutato con le analisi statistiche.

Un ringraziamento al Dott. Matteo Bonomo per la revisione dell'intero lavoro di tesi.

Un sentito ringraziamento alla dott.ssa Lucia Fagiolari per avermi guidato nello svolgimento del lavoro sperimentale, mostrandomi come operare nei laboratori e per avermi insegnato con assoluta precisione la fabbricazione delle DSSC.

Un ringraziamento al relatore della tesi, il Prof. Federico Bella, che ha mi ha seguito ed assistito durante il lavoro, svolgendo a pieno il suo ruolo istituzionale.