

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria dell'Informazione

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA



**Dye-Sensitized Solar Cell: nuova frontiera del fotovoltaico a
basso-costo**

Relatore: **Prof. Andrea Cester**

Laureando: **Agostino Benvegna'**

Matricola: **580183**

Anno Accademico 2009/2010

Indice

1	Introduzione	5
2	La tecnologia attuale: celle solari a semiconduttore	9
2.1	Principi teorici	9
2.2	Celle solari al silicio	11
3	Dye-sensitized solar cells	13
3.1	Fotosintesi	13
3.2	Principio di funzionamento del dye-sensitized solar cell	14
3.3	Materiali DSSC	15
3.3.1	Film di semiconduttori cristallini	15
3.3.2	Colorante	18
3.3.3	Elettrolita	22
3.3.4	Catalizzatore	24
3.3.5	Elettrodi	25
3.4	Realizzazione di una cella solare sensibilizzata al colorate di lamponi	25
3.5	Efficienza energetica	27
3.6	Modello equivalente di una cella fotovoltaica reale	28
3.7	Spettro solare e massa d'aria	29
3.8	Commercializzazione	31
3.9	Esperienza in laboratorio	33
3.9.1	Materiale usato e specifiche	34
3.9.2	Procedimento	34
4	Conclusioni	39

Capitolo 1

Introduzione

Negli ultimi anni l'aumento dell'inquinamento, la minaccia dell'esaurimento delle risorse petrolifere e l'aumento della popolazione mondiale hanno portato a porsi il problema di come l'umanità potrà soddisfare il suo fabbisogno energetico. E' aumentato, quindi, l'interesse verso la generazione elettrica da fonti rinnovabili anche grazie al fatto che queste nuove risorse offrono innovative soluzioni e rendimenti rispetto al passato.

Tra le fonti rinnovabili l'energia solare offre buone opportunità. Si pensi che il sole colpisce



Figura 1.1: Pannelli fotovoltaici

la terra con 120.000 TW di radiazioni elettromagnetiche in modo gratuito, pulito e inesauribile. Inoltre l'energia solare ha un enorme potenziale: può ridurre la dipendenza dai combustibili importati, migliorare la qualità dell'aria e stimolare l'economia creando nuovi posti di lavoro per la produzione e installazione di sistemi solari. Attualmente il settore del fotovoltaico è in crescita con installazioni di impianti di riscaldamento solare dell'acqua e impianti fotovoltaici per la produzione di energia elettrica, realizzati sui tetti delle case e in quest'ultimo periodo anche in grandi spazi inutilizzati, come i tetti delle fabbriche. Si avranno, in futuro, considerevoli benefici nel momento in cui questa nuova

tecnologia sarà integrata completamente in case, edifici e centrali elettriche.

Per l'intero fabbisogno italiano (si ricordi che l'Italia gode di una posizione privilegiata per sfruttare il fotovoltaico) sarebbe teoricamente necessario coprire 1.5% del territorio a pannelli solari, cioè circa 5000 km^2 [1]. Non si può, comunque, totalmente far affidamento sul sole per sua natura altalenante.

Attualmente il principale ostacolo alla larga diffusione delle celle fotovoltaiche sono gli elevati costi di realizzazione e di installazione dei pannelli solari al silicio, tanto da renderli poco convenienti rispetto alle forme tradizionali di sostentamento energetico, sebbene l'efficienza del fotovoltaico sia migliore. Una potenziale alternativa alle celle al silicio cristallino, in termini di costi, è costituita dalle celle di film sottile, realizzate con un film di elemento fotovoltaico di pochi millimetri che può essere depositato su substrati a basso costo mediante tecniche di coating (verniciatura) o printing (stampa), eliminando così gli alti costi del materiale e dei processi tipici dell'industria a semiconduttori in cui la purezza e le alte temperature richieste per la liquefazione, cristallizzazione e drogaggio del silicio provocano dispendio energetico ed economico e causano scarichi nocivi per l'ambiente. I nuovi materiali e le nuove tecniche di fabbricazione previste presentano vantaggi notevoli come il risparmio del 90% del materiale depositato rispetto a quello ordinario. Inoltre è possibile utilizzare processi di produzione continui a roll-to-roll (a nastro) più economici e semplici, che possono realizzare alti volumi di produzione; essi sono già utilizzati per la produzione di LED e nell'elettronica di consumo (vedi Figura 1).

Questi dispositivi sono costituiti da materiali organici aventi straordinarie proprietà semi-



Figura 1.2: Metodo roll-to-roll per la produzione di PV

conduttrici, molto economici, che possono essere applicati a ogni superficie rigida (vetro,

metallo) o flessibili (fogli di plastica). Inoltre la flessibilità meccanica, la trasparenza e la leggerezza hanno portato queste celle a un facile integrazione architettonica, a basso impatto ambientale, anche su superfici curve, al contrario di quelle al silicio. Le dye-sensitized solar cells tra le celle fotovoltaiche a film sottile sono quelle più vicine ad una maturazione tecnologica e quindi ad uno sfruttamento commerciale per applicazioni in larga scala. Negli ultimi anni hanno ottenuto efficienze massime del 10 – 12% e tempi di vita di circa 20 anni, valori comunque in costante aumento, che si avvicinano molto alla prestazioni del fotovoltaico al silicio che ha rendimenti del 15% ma arrivano fino al 30% in prototipi sperimentali ancora molto costosi. Nella prima parte del mio scritto descriverò brevemente il funzionamento delle celle solari e nello specifico di quelle al silicio, per poi approfondire dal punto di vista teorico le dye-sensitized solar cells e i suoi elementi. Nella seconda parte mi dedicherò alle misure in laboratorio e allo studio dell'efficienza delle celle solari.

Capitolo 2

La tecnologia attuale: celle solari a semiconduttore

2.1 Principi teorici

Una cella solare è un dispositivo in grado di trasformare una radiazione luminosa proveniente dal sole in corrente elettrica. Tutte le celle solari sono costituite da degli elettrodi metallici e dai dei semiconduttori, generalmente di silicio, che devono assorbire la luce e generare portatori di carica elettrica da convogliare agli elettrodi. A temperatura ambiente, il silicio puro è un pessimo conduttore quindi viene drogato con piccole quantità di atomi del III gruppo o del V gruppo. Questi atomi drogati vanno a sostituire il silicio nel reticolo cristallino e si legano al silicio allo stesso modo, solo che gli atomi del III gruppo hanno tre elettroni nella banda di valenza invece quelli del V gruppo ne hanno cinque. Il silicio drogato con elementi del III gruppo, tipo alluminio e gallio, è chiamato silicio di tipo *p* perché la maggior parte dei portatoti di carica positiva (lacune) invece il silicio drogato con elementi del V gruppo, tipo fosforo e arsenico, è chiamato silicio di tipo *n*, in quanto la maggior parte dei portatori di carica sono negativi (elettroni). Alla base del funzionamento delle celle solari vi sono due processi: l'assorbimento di luce e la generazione di corrente elettrica.

Foto assorbimento

Tutti i materiali sono in grado di assorbire un fotone, secondo la legge di Plank $E_2 - E_1 = hv_{21}$ dove h è la costante di Plank, v_{21} è la frequenza e $E_2 - E_1$ è la differenza di energia (gap) tra il livello energetico più basso e quello più alto. Questa energia eccita un elettrone

ed esso in questo modo salta da un livello a uno più alto.

Conduzione

A livello di struttura elettronica dei materiali viene definita una teoria delle bande nei metalli conduttori, semiconduttori e isolanti. Per ognuno dei 3 tipi di materiali troviamo una banda di valenza che sono i livelli più bassi e contiene gli elettroni e una banda di conduzione con i livelli più alti che possono contenere elettroni liberi a seconda del materiale; nel caso dei conduttori la banda di conduzione è parzialmente piena e applicando un campo elettrico gli elettroni si muovono nella direzione opposta ad esso, contribuendo a creare la corrente. A secondo dei casi tra queste due bande, ci può essere un band-gap che rappresenta un intervallo di energia tra le bande. Nei conduttori metallici la banda

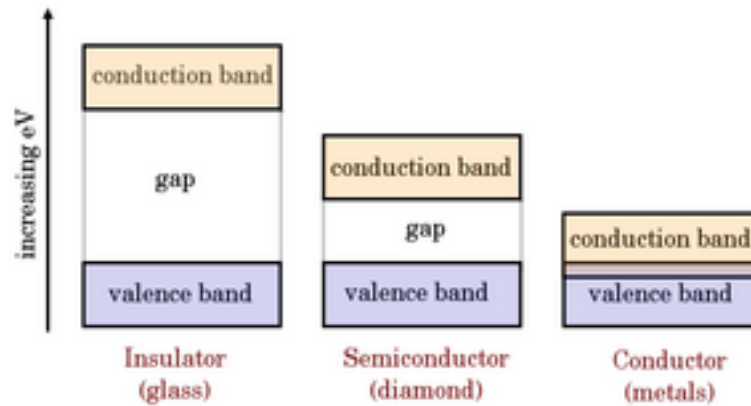


Figura 2.1: Diagramma a bande di materiali conduttori, semiconduttori e isolanti

di valenza è parzialmente riempita o è vicina o sovrapposta alla banda di conduzione, quindi il band-gap è nullo alla temperatura di $0^\circ K$. In quest'ultima situazione gli elettroni risultano praticamente mobili e possono facilmente passare da un livello energetico ad uno più, alto generando così una corrente elettrica. Poiché il band-gap è nullo la creazione di portatori di carica richiede poca energia ed è per questo i metalli sono buoni conduttori. Un importante parametro caratterizzante i materiali è l'energia di Fermi ϵ_F che è il valore dell'energia che separa il più alto valore energetico occupato dal più basso livello energetico non occupato nello stato fondamentale a $0^\circ K$. Nel caso che il band-gap sia maggiore di zero si parla di materiali semiconduttori o isolanti a seconda del suo valore e della temperatura del materiale. Per i materiali semiconduttori come il silicio e il germanio cristallino, che hanno un band-gap rispettivamente di $1.14 eV$ e $0.67 eV$, la banda di valenza è separata dalla banda di conduzione da un piccolo gap energetico. Con il processo di drogaggio,

ad esempio del silicio, è possibile rendere conduttore un qualsiasi metallo; inserendo una lacuna si può arrivare ad annullare un gap energetico. Inoltre è possibile spostare il livello di Fermi verso il basso per i semiconduttori drogati p e verso l'alto per i semiconduttori di tipo n .

2.2 Celle solari al silicio

Se un dispositivo costituito da una giunzione pn viene colpito da un fotone possiamo ottenere due situazioni: il fotone attraversa indisturbato il materiale o viene assorbito. Nel primo caso, l'energia del fotone è minore del band-gap del silicio e il fotone attraversa il materiale; invece nel secondo caso il fotone cede la propria energia a un elettrone del reticolo cristallino che si trova solitamente in banda di valenza, legato covalentemente con gli altri atomi [2]. Grazie all'energia acquisita dal fotone l'elettrone viene eccitato e portato nella banda di conduzione, dov'è libero di muoversi. A sua volta l'elettrone che ha cambiato banda ha lasciato un buco libero, detto lacuna, che viene riempito da un elettrone dei legami vicini, lasciando dietro di sé un nuovo buco, che sarà di nuovo riempito; tale processo si ripeterà e la lacuna si muoverà all'interno del semiconduttore generando quelle che sono chiamate coppie elettrone-lacuna. Le radiazioni che vengono emanate dal sole sono costituite per la maggior parte da fotoni con energia molto maggiore della band-gap del silicio, necessaria all'elettrone per passare dalla banda di valenza a quella di conduzione: questa energia in eccesso viene convertita in calore. Se il dispositivo è collegato a un circuito esterno gli elettroni si muovono dalla banda di conduzione della zona n verso il catodo mentre le lacune migreranno dalla zona p verso l'anodo, come si può vedere in Figura 2.2. Come accennato prima il problema più grande è il costo: le celle solari richiedono uno spesso strato di silicio drogato per ottenere un buon assorbimento dei fotoni e la lavorazione del silicio è costosa. Ci sono stati diversi approcci per risolvere il problema, uno di essi è il film sottile, ma per una serie di problemi pratici hanno visto un'applicazione limitata. Un'altra linea di ricerca è stata quella di migliorare l'efficienza attraverso un approccio a multi-giunzione ma ha elevati costi.

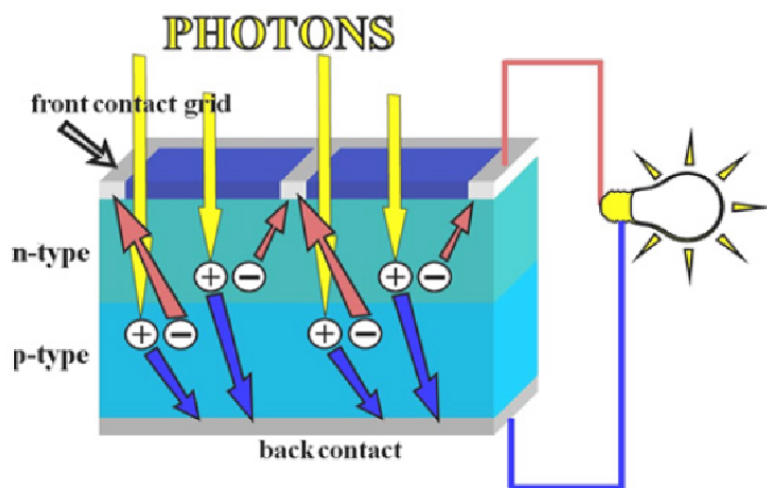


Figura 2.2: Schema di una cella solare al silicio

Capitolo 3

Dye-sensitized solar cells

Le DSSCs sono celle solari ibride che oggi forniscono un' alternativa promettente alla giunzione p-n nel fotovoltaico. Nel campo del fotovoltaico il predominio del fotovoltaico inorganico è minacciato dalla terza generazione di celle solari, basata sui conduttori organici e nanocristallini. Questa nuova tecnologia va a sostituire al classico dispositivo solido un dispositivo con un ossido, una parte attiva e un elettrolita solido, liquido o gel in modo da ottenere una cella-elettrochimica. Questi prototipi basano il loro funzionamento sull'utilizzo di un sensibilizzatore che ha una banda di assorbimento dello spettro solare molto larga; esso viene depositato sopra a un film di ossido nanocristallino: questa combinazione permette di catturare una vasta gamma spettrale che si estende dal UV fino al IR.

Queste celle solari sono state inventate nei primi anni novanta da Michael Gratzel e Brian O'Regan nella loro versione ad alta efficienza e sono entrate nel mercato mondiale nel 2007 con i primi moduli commerciali.

3.1 Fotosintesi

Un esempio di celle solari è la foglia che utilizza il processo di fotosintesi, raccoglie la luce mediante delle molecole di coloranti (pigmenti) trasformandola in una forma di energia più comoda e facilmente accumulabile. L'assorbimento di un fotone avviene da parte di una molecola-antenna, eccita una molecola di colorante che acquisisce l'energia necessaria ad innescare il trasferimento di elettroni dall'acqua al NADP¹, che esegue la sintesi dei carboidrati. Questo trasferimento di energia avviene con una altissima efficienza ed es-

¹(nicotinammide- adenosin-dinucleotide-fostato) è una biomolecola il cui ruolo biologico consiste nel trasferire gli elettroni, quindi nel permettere le ossido-riduzioni

perimenti fatti dimostrano che le piante raccolgono la luce e la trasformano in energia chimica con efficienza del 90%. Le celle solari sensibilizzate da coloranti o chiamate celle di Graeziel si ispirano concettualmente alla fotosintesi: uno strato di nanoparticella di TiO_2 sostituisce il NADP ed il biossido di carbonio, mentre l'elettrolita sostituisce l'acqua. I primi tentativi per creare una celle solare foto-elettrochimica imitando la fotosintesi risalgono al 1970 con i primi esperimenti che utilizzano un cristallo di biossido di titanio semiconduttore coperto da uno strato di clorofilla. Però a causa della riluttanza degli elettroni a muoversi attraverso lo strato di pigmento, l'efficienza che si ottiene è di circa del 0,01% [3]. All'inizio degli anni ottanta gli scienziati riuscirono ad aumentare l'efficienza dello strato poroso di nanoparticelle con diametro di 20 nm ricoperto da un sottile strato di pigmenti, invece di utilizzare un pezzo unico di semiconduttore di cristallo di titanio.

3.2 Principio di funzionamento del dye-sensitized solar cell

Il principio di funzionamento di questo dispositivo è mostrato schematicamente in Figura 3.1. La dye-sensitized solar cell è composta da due superfici di conduttori trasparenti,

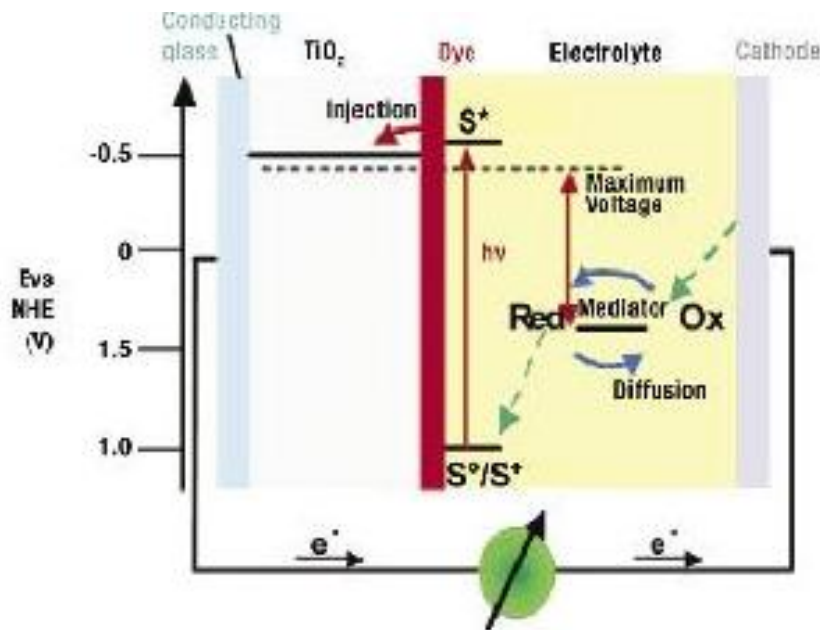


Figura 3.1: Schema di funzionamento di una DSSC

per esempio due lamine di vetro dove è applicato uno strato di ossido (ITO), su uno dei quali l'anodo viene applicata uno strato di ossido mesoporoso ² composto da nanoparti-

²sono materiali con pori con dimensione da 2 a 50 nm

celle che sono state sintetizzate per ottenere la conduzione elettrica. Il materiale scelto in questo caso è TiO_2 , ma sono stati studiati altri ossidi con una banda-gap simili come ZnO e Nb_2O_5 . Sopra a questa superficie è posta un film nanocristallino di colorante, a contatto a sua volta con un elettrolita, che trasferisce le cariche. L'eccitazione del colorante promuove elettroni dal più alto orbitale occupato (HOMO) del colorante al suo orbitale a più bassa energia non occupato (LUMO); da qui l'elettrone passa al semiconduttore, poi all'anodo e quindi ad un circuito esterno dove può svolgere un lavoro elettrico. E' da ricordare che nei materiali organici il fotone assorbito causa una eccitazione degli stati eccitati (eccitoni) un trasferimento di elettroni dall'HOMO al LUMO, ma questo fenomeno non porta alla formazione di portatori di carica come nel silicio. Perchè gli eccitoni si dissocino, devono arrivare vicino alla giunzione con un'altro materiale con caratteristiche elettriche diverse in modo da estrarre un elettrone dalla molecola eccitata.

Lo stato originale del colorante è ripristinato dalla donazione di un elettrone dell'elettrolita, solitamente un solvente organico contenente un sistema redox, come una coppia ioduro/trioduro regolata da $2Dye^+ + 3I^- \rightarrow 2Dye + I_3^-$. Se idealmente non avvenisse questa rigenerazione, il colorante si decomporrebbe. Lo ioduro si rigenera a sua volta con la riduzione del triioduro al contro-elettrodo secondo la formula $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, mentre l'elettrone migra dall'anodo al contro-elettrodo chiudendo il circuito. La tensione generata in presenza della luce corrisponde alla differenza di potenziale tra il livello di Fermi di elettroni nel solido TiO_2 e il potenziale redox dell'elettrolita, che è circa 0,7 V. In definitiva il dispositivo genera energia elettrica della radiazione luminosa senza subire alcuna trasformazione chimica permanente. La coppia redox in elettrolita ioduro/ triioduro funziona efficacemente in quanto il tempo di trasferimento dell'elettrone da TiO_2 a I_3^- è maggiore che dal triioduro al contro-elettrodo.

3.3 Materiali DSSC

3.3.1 Film di semiconduttori cristallini

Le giunzioni nanocristalline sono composte da una rete di ossidi mesoscopici o particelle calcogenure come il TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 e $CdSe$ connessi tra di loro per permettere la conduzione elettrica. Nei DSSCs utilizziamo il biossido di titanio, componente su cui si basa questo sistema, in quanto oltre ad essere altamente efficace è un semiconduttore abbondante, poco costoso, non tossico; biocompatibile ed utilizzato in

campo sanitario e nelle vernici. La Figura 3.2 mostra un ingrandimento al microscopio

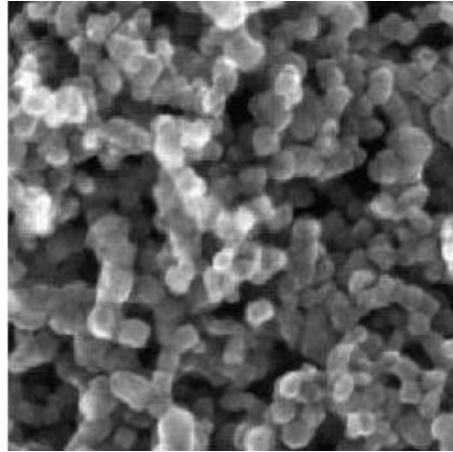


Figura 3.2: Scansione elettronica del TiO_2 nanocristallino (anatasio) usato in DSSC

elettronico di TiO_2 depositato su un vetro conduttore che funge da collettore comune. Lo spessore del film varia tra 5 ai $20\mu m$, ha una massa di circa $1 - 4mg/cm^2$ e dalle analisi morfologica risulta che ha una porosità del 50 – 65% e una dimensione media di $15\ \mu m$. Queste particelle di anatasio assumono strutture di tipo quadrato-bipiramidale o pseudocubiche [4]. L'orientamento prevalente della superficie anatasio è 101. Sotto al film di TiO_2 è depositato uno strato conduttore come vetro conduttivo, film flessibile di polimeri o foglio metallico. Questi strati sono depositi con il metodo doctor-blading o con il metodo screen-printing (entrambi sono metodi di stampa), in pratica diffondono particelle collidali³ di TiO_2 su un conduttore metallico prima di essere sintetizzate ad alte temperature. Per la produzione in larga scala si utilizza una struttura a multi-strato del biossido di titanio ottimizzato [5] con tre strati (in Figura 3.3) include strati compatti: uno strato nanoporoso con piccoli pori, uno con i pori più grandi e particelle di scattering⁴.

Inoltre lo strato di biossido di titanio deve essere abbastanza sottile in modo da non avere una resistenza serie troppo grande e deve avere una rugosità elevata in modo di aumentare la superficie a contatto con l'elettrolita. Il film di nanocristalli assorbe una quantità enorme di molecole di colorante e aumenta l'efficienza di raccolta di energia solare. Tuttavia le superfici enormi aumentano la ricombinazione tra gli elettroni in banda

³sostanza che si trova in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione omogenea e la dispersione eterogenea

⁴significa diffusione e sono tutti quei fenomeni in cui onde o particelle vengono deflesse cioè cambiano traiettoria a causa della collisione con altre particelle

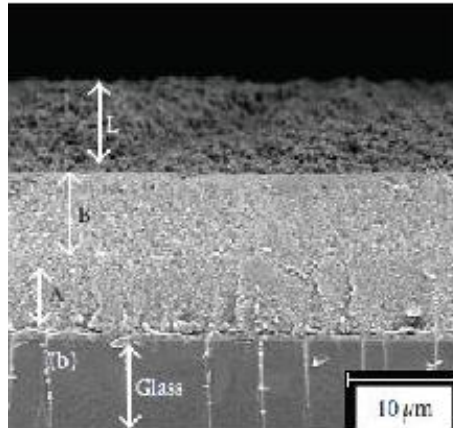


Figura 3.3: FE-SEM microfotografia del film di TiO_2

di conduzione dell'ossido e l'accettazione di elettroni dell'elettrolita. Per rendere questa tecnologia commerciabile e competitiva nel campo delle celle solari flessibili, sono stati messi appunto nuovi metodi come la preparazione di film di semiconduttivi su substrati conduttivi con un processo di ricottura a temperature basse inferiori a 150° [6][7]. Un'altro metodo è quello di utilizzare metodi di compressione per tenere collegato elettricamente il TiO_2 [8][9]. Per primo Picholt et al. è riuscito a ottenere TiO_2 senza tensioattivi⁵ organici per sinterizzazione a 100° e con efficienza di conversione pari a 1,2% [6]. Inseguito Hagfeldt et al. è riuscita a comprimere uno strato di TiO_2 su una pellicola di plastica producendo un fattore di riempimento pari al 47% e una efficienza del 3% [9] invece Miyasaka et al. sempre con la stessa tecnica è riuscito a migliorare il fattore di riempimento fino ad arrivare al 61% e un'efficienza del 4,1% con trattamento chimico e un trattamento termico a 150° [10]. Uno dei migliori risultati l'ha avuto il gruppo Gratzel con le celle solari flessibili con una efficienza del 7,2%, che hanno una struttura su cui si basano le attuali DSSC [11]. La preparazione di semiconduttore ad alta efficienza è di notevole importanza per migliorare l'efficienza e l'applicazione della DSSC. La massima efficienza ottenuta dai DSSC è del 12%. Questo risultato è stato raggiunto raccogliendo tutti gli elettroni iniettati, dimostrando che il TiO_2 è un efficiente mezzo di trasporto degli elettroni. Questo fatto è sorprendente perché il TiO_2 è un isolante piuttosto che un semiconduttore [12]. La soluzione colloidale di TiO_2 è stata ottenuta da una idrolisi di titanio isopropoxide mediante un trattamento idro-termico in autoclave; per determinare le dimensioni della particelle di TiO_2 si agisce sulle condizioni di reazione del PH, additivi e reazione di temperatura. Solitamente le

⁵sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi

dimensioni delle particelle del preparato sono 10 – 20 nm, 30 nm, 40 nm e 350 nm [13]. A livello commerciale si utilizza un TiO_2 di 250nm con aggiunta di polimeri organici additivi nella soluzione TiO_2 colloidale. Vedremo adesso che le prestazioni del DSSC sono influenzate dallo spessore del film del TiO_2 . Analizzando la Figura 3.4 si può osservare che J_{sc} aumenta con l'aumentare dello spessore del ossido invece diminuisce V_{oc} . Per aumentare l'efficienza e così anche J_{sc} si utilizza l'effetto di luce scattering sul TiO_2 : dalle ultime simulazioni su questo effetto ha visto l'aumento dell'incidenza degli elettroni e della efficienza (IPCE). Nel campo della ricerca si sta cercando di ottenere una morfologia dei

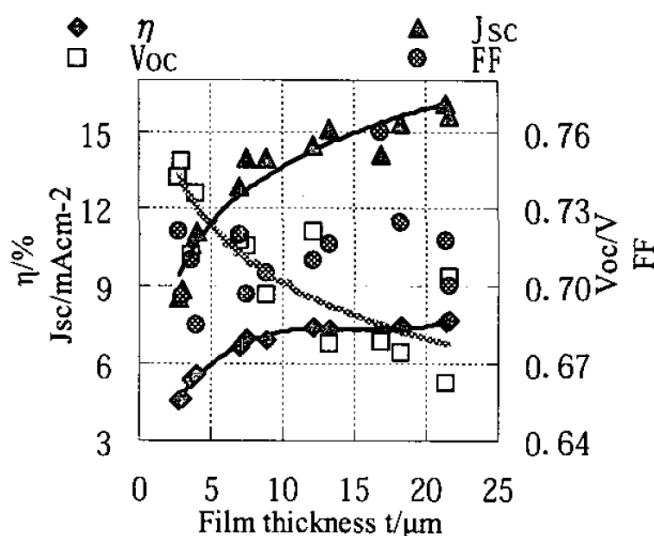


Figura 3.4: Grafico dell'efficienza in funzione della dimensione del film del TiO_2

film in modo che i canali mesoporosi o nano-tubi siano allineati e paralleli tra di loro in modo da favorire la diffusione e quindi ottenere un accesso facilitato alla superficie del film [14].

3.3.2 Colorante

Un foto-sensibilizzante ha il compito di assorbire l'energia solare, le cui proprietà determinano l'efficienza; per questo motivo per ottenere un buon DSSC, esso deve rispettare determinati requisiti: come deve assorbire una intensa regione del visibile, deve avere un buon assorbimento nella superficie del semiconduttore, deve iniettare efficientemente nella banda di conduzione con un rendimento quantico pari a 1 del semiconduttore; inoltre deve rigenerare rapidamente il livelli di mediatori⁶ per evitare processi di ricombinazione degli

⁶sono composti organici che facilitano il passaggio di elettroni al elettrolita

elettroni. Il livello di energia dello stato eccitato deve essere abbinato al livello delle bande inferiore da conduzione dell'ossido in modo di minimizzare le perdite di energia durante il trasferimento di elettroni. La transizione metallo-colorante (MLCT) è caratterizzata da un trasferimento di carica che avviene mediante l'eccitazione della tintura che trasferisce un elettrone dall'orbitale della superficie di ancoraggio della tintura bipyridyl da dove è rilasciato entro fs o ps nella banda di conduzione del TiO_2 [15]. Il sensibilizzante ideale per i DSSC (STANDARD A.M. 1.5) deve assorbire tutta la luce sotto di una soglia di lunghezza d'onda di circa 920 nm , che equivale a un semiconduttore con un band-gap di $1,4\text{ eV}$. Il sensibilizzante si innesta sulla superficie di TiO_2 attraverso gruppi di ancoraggio, tipo carbossilato e fosfonato o hydraxamate, che assicurano una elevata probabilità che una volta assorbito un fotone, lo stato eccitato della molecola di colorante possa emettere un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore. Infine il sensibilizzante

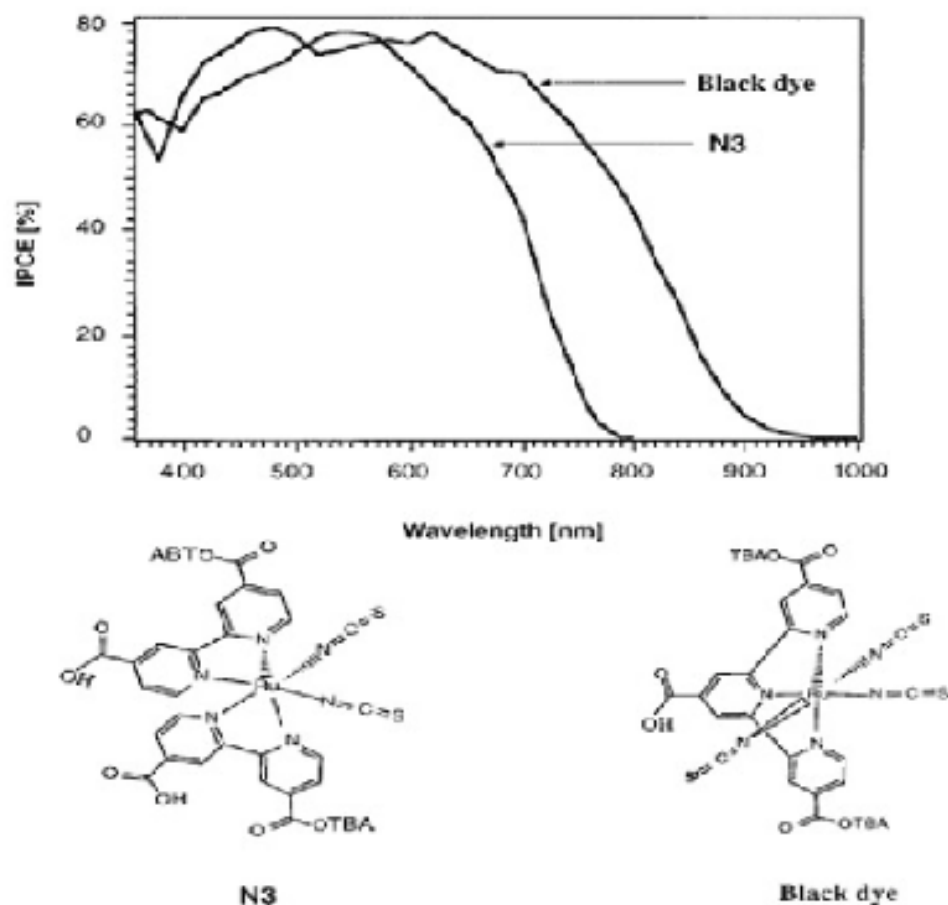


Figura 3.5: Strutture molecolare del N3 e della tintura nera e grafico IPCE dei due composti in funzione della lunghezza d'onda

dovrebbe essere abbastanza stabile per permettere almeno 10^8 cicli redox pari a 20 anni di esposizione della luce solare [15]. I sensibilizzatori usati nei DSSC sono stati divisi in due tipologie: quelli inorganici e quelli organici. I coloranti inorganici basano la loro struttura su metalli complessi come i polypyridyl di rutenio e osmio, porfirina e ftalicianina. I coloranti organici rispetto a quelli inorganici hanno sia una elevata stabilità termica che chimica. Le migliori prestazioni fotovoltaiche per quanto riguarda la conversione, il rendimento e la stabilità a lungo termine sono realizzate dal polypyridyl con complessi di rutenio e osmio grazie alla sua elevata stabilità ed eccezionali proprietà redox. Il sensibilizzatore ha una struttura generale $ML_2(X)_2$ [17][18]. Il rutenio complesso *cis* – $RuL_2(NCS)_2$, mostrato in Figura 3.5, conosciuto come colorante N3 ha il massimo di assorbimento a 518 e 380 nm; è stato scoperto nel 1993 e per 8 anni non ha avuto uguali per le sue prestazioni.

Dye	Abs/nm ($\epsilon/10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	IPCE ^(a)	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
N3	534(1.42)	83%	18.2	720	0.73	10
N719	532(1.4)	85%	17.73	846	0.75	11.18
Black Dye	605(0.75)	80%	20.53	720	0.704	10.4
Black Dye	—	80%	20.9	736	0.722	11.1
Z907	526(1.22)	72%	13.6	721	0.692	6.8
Z907	526(1.22)	72%	14.6	722	0.693	7.3
K8	555(1.80)	77%	18	640	0.75	8.64
K19	543(1.82)	70%	14.61	711	0.671	7.0
N945	550(1.89)	80%	16.5	790	0.72	9.6
Z910	543(1.70)	80%	17.2	777	0.764	10.2
K73	545(1.80)	80%	17.22	748	0.694	9.0
K51	530(1.23)	70%	15.40	738	0.685	7.8
HRS-1	542(1.87)	80%	20	680	0.69	9.5
Z955	519(0.83)	80%	16.37	707	0.693	8.0

^(a) Platform region. IPCE, Incident photon-current conversion efficiency.

Figura 3.6: Performance dei diversi polypyridyl ruthenium(II) complexes

Tutta via nel 2001 è stata realizzata la "tintura nera" tri(cyanato)-2,2'2''-terpyridyl-4,4'4''-tricarboxylate Ru(II) che ha un rendimento alto, pari a 10.4%. In evidenza nel campo della ricerca Pechy et al. ha sviluppato il primo colorante polypyridyl rutenio fosfonato che ha la durata di vita di stato eccitato di 15 ns e il coefficiente di assorbimento Langmut 8×10^6 che è più grande di quello del colorante N3; inoltre ha una efficienza di conversione che raggiunge il massimo del 70% alla lunghezza d'onda di 510 nm. Nella Figura 3.7 viene mostrato la struttura molecolare delle coloranti complessi e nella Tabel-

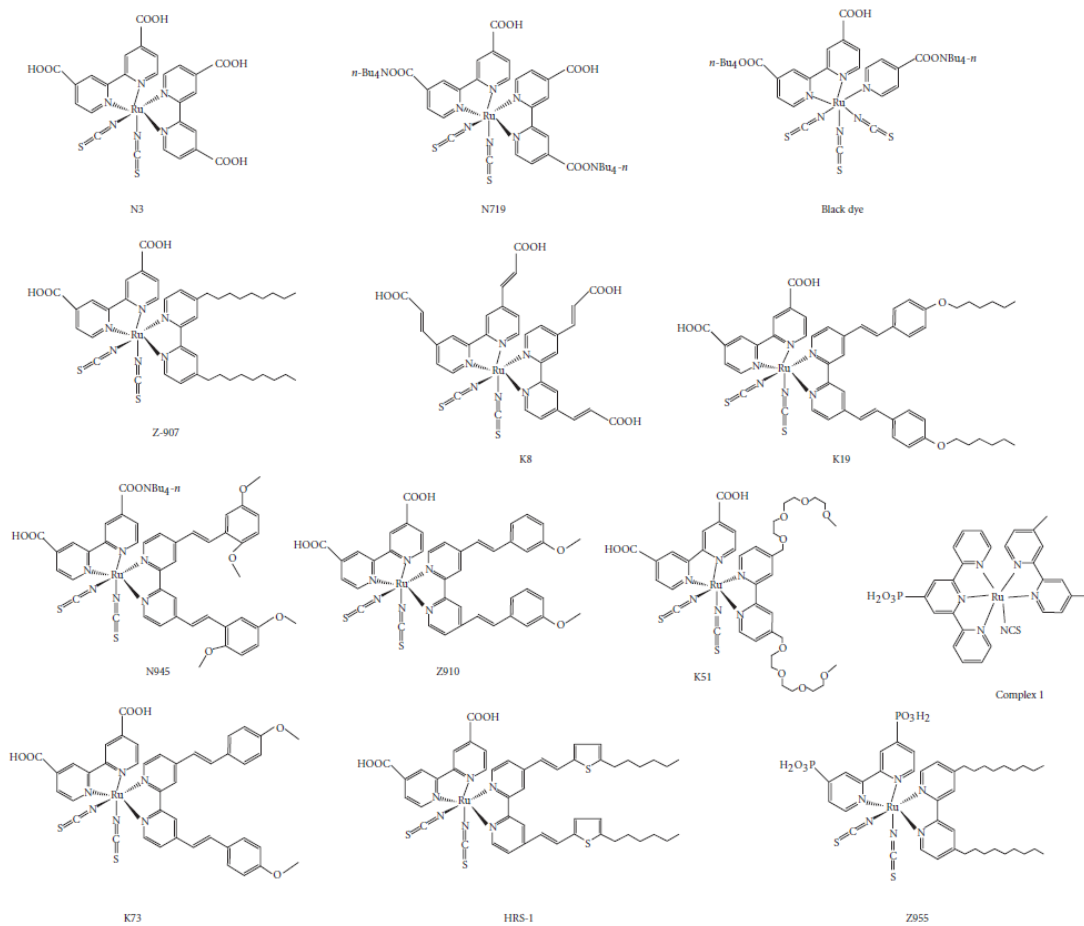


Figura 3.7: Strutture molecolari dei coloranti complessi) complexes

la3.9 le loro prestazione fotovoltaiche.

In Figura3.5 si può osservare la risposta spettrale della foto corrente dei due sensibilizzanti N3 e la "tintura nera"; la efficienza di conversione corrente (IPCE) della DSC è in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione. Entrambi i sensibilizzanti mostrano valori molto elevati nel campo del visibile di IPCE. Tuttavia, la risposta della tintura nera si estende oltre a quella di N3 per altri 110nm verso IR. Sovrapponendo le curve in Figura 3.5 con l'emissione solare AM 1.5 si vede che il fotocorrenti di cortocircuito del DSSC con sensibilizzante N3 e "tintura nera" sono rispettivamente 16 e 20.5 mA/cm^2 , in accordo con le osservazioni sperimentali [18]. I coloranti organici si sono sviluppati molto negli ultimi anni grazie alla loro efficienza di conversione che è paragonabile a quella basata sul colorante polypyridyl rutenio. Questa tintura ha una struttura generale "donatore(D)-p coniugazione ponte-accettore (A)" e assorbe la luce visibile vicino al rosso. Si è notato

che utilizzando un singolo colorante sensibilizzato ha un uso limitato in quanto assorbe uno spettro minore. Invece Zhang et al. ha scoperto che utilizzando una serie di coloranti insieme migliorano l'efficienza del 13% del DSSC, in quanto aumentano lo spettro assorbito. La ricerca della tintura è rivolta alla identificazione e la sintesi di colorante per migliorare i requisiti, visti all'inizio del paragrafo, mantenendo la stabilità elettrochimica. Un vantaggio dei DSSCs è che il suo rendimento è insensibile alla variazione della temperatura. Quindi passando da una temperatura di 20° a 60° non sussiste nessun cambiamento nel rendimento. Al contrario le celle solari al silicio presentano un calo dell'efficienza in funzione della temperatura del 20% in questa fascia. Quindi visto che le celle solari si trovano esposte normalmente alla temperatura di 60° i DSSC hanno una miglior resa. I pigmenti utilizzati dalle prime tinture erano composti da sintetici inorganici (costosi) o da organici (più economici). Un'alternativa ai pigmenti artificiali viene dagli antociani naturali che sono presenti nei vegetali, nei fiori, nelle piante, nelle frutti, etc. . In particolare sono stati utilizzati arance rosse di Sicilia, more, melanzane e uva. Prodotti presenti in grande abbondanza sul nostro territorio, privi di tossicità, riciclabili e non inquinanti. Le proprietà fotoelettrochimiche di alcuni coloranti naturali utilizzati nelle celle solari sotto illuminazione con simulatore solare ad Air Mass (A. M.) 1.5 sono riportate in Tabella 3.2.

materiale	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(mV)$	$J_{max}(mA/cm^2)$	$V_{max}(mV)$	$F.F.(%)$	$n(%)$
Melanzana (bucce)	3.40	350	2.413	200	40	0.48
Arance rosse (succo)	3.84	340	2.92	225	50	0.66
Vino rosso	2.35	300	1.59	150	33	0.24
cis-(dcbH2)2Ru(NCS)2	10.94	660	10	450	62	4.5

Tabella 3.1: Prestazioni coloranti

3.3.3 Elettrolita

L'elettrolita è uno dei componenti chiave del DSSC e le sue proprietà determinano l'efficienza e la stabilità della cella. Questo componente ha essenzialmente il compito di fornire un elettrone ai coloranti e di chiudere il circuito tra anodo e catodo. La composizione dell'elettrolita comprende un solvente (normalmente organico), una coppia redox (la più usata è la coppia I_3^-/I^-) e additivi per incrementare l'efficienza della conversione fotoelettrica. L'elettrolita che si utilizza nel DSSC può essere di tre tipi: elettrolita solido, gel o liquido. Quest'ultimo può ancora essere diviso in base ai solventi elettrolita utilizzati:

organico e elettrolita liquido ionico. I solventi organici in elettrolita liquido sono nitrili come acetonitrile, valeronitrile, 3-methoxypropionitrile, carbonato di etilene (CE), carbonato di propilene (PC) e γ -butirrolattone. Invece gli additivi che possono essere usati nei DSSCs sono 4-tert-butylpyridine (TBP) e N-methylbenzimidazole (NMBI). Il catione alcalino imidazolium[4], che era usato come contro-ione della coppia I_3^-/I^- , viene assorbito dalla superficie del semiconduttore e ha il compito di formare lo strato di Helmholtz che limita il contatto tra il triioduro e il semiconduttore e quindi riduce la ricombinazione tra il triioduro e gli elettroni della banda di conduzione. Utilizzando questo catione si ottiene un miglioramento del fattore di riempimento e l'efficienza di conversione della cella. Inoltre l'elevata solubilità di questo catione in un solvente organico e l'alta attività di ioduro aumentano l'efficienza e la stabilità dello sensibilizzante. La miglior efficienza del DSSC si è ottenuta utilizzando solventi organici elettrolitici, soprattutto quelli altamente volatili, usato per la loro efficiente infiltrazione nel film nanocristallino; essi però sono svantaggiosi in quanto hanno una stabilità a lungo-termine minore. Per ovviare al problema negli ultimi anni sono stati sviluppati liquidi ionici che hanno una buona stabilità termica, pressione del vapore trascurabile, elevata conducibilità ionica e alta sensibilità, sia per i materiali organici che inorganici. Negli ultimi anni, l'elettrolita liquido ionico è si è sviluppato enormemente; Kubo et al. ha studiato le proprietà fisico-chimiche dello ioduro 1-alkyl-3-methylimidazolium [19]. Ha scoperto che la viscosità dei sali fusi aumenta con l'aumentare la lunghezza della catena alcalina per le forze di van der Waals⁷. Inoltre la conducibilità dei sali fusi diminuisce con l'aumento della viscosità e la diffusione di ioni in un liquido dipende dalla sua viscosità. Per migliorare la mobilità della coppia redox in un elettrolita e le prestazioni del fotovoltaico sono stati sviluppati nuovi liquidi ionici a bassa viscosità. Gratzel et al. ha segnalato dei liquidi ionici a bassa viscosità e la miscela MP11, che si possono osservare in Figura 3.8. La Figura 3.9 riassume la struttura e la viscosità di alcuni liquidi ionici e le loro prestazioni

L'incapsulamento della cella è una fase molto importante perché determina l'ermeticità del dispositivo; se è fatto male può comportare l'evaporazione dell'elettrolita o l'ingresso di aria, diminuendo così irrimediabilmente le prestazioni della cella, quindi è stato necessario lo sviluppo di diverse tecniche per migliorare l'incapsulamento.

⁷si intende un tipo di debole attrazione intermolecolare causata da dipoli indotti

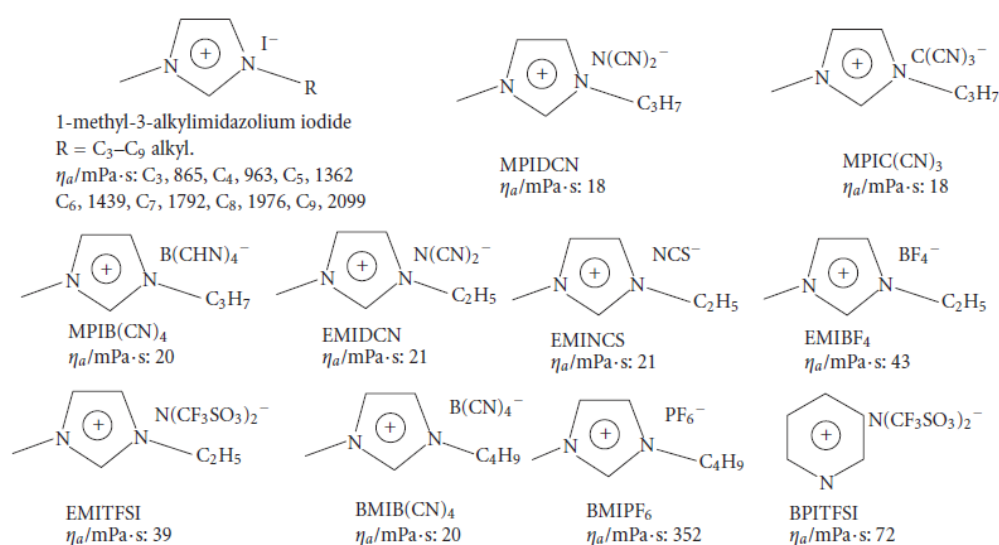


Figura 3.8: Strutture molecolari e viscosità dei liquidi ionici complessi

Composition of electrolyte	Dye	η /%
I ₂ , LiI, and NMBI in PMII and EMIDCN (13:7,v/v)	Z907 N719	6.6 5.0
HMII, I ₂ et al.	N719	5.0
I ₂ and NMBI in MPII	Z907	6.0
I ₂ , GuSCN, TBP in PMII and EMINCS (13:7,v/v)	Z907	7.0 and 6.4*
I ₂ , NMBI, and GuSCN in MPII and EMIB(CN) ₄ (13:7,v/v)	Z907	7.0 and 6.4*
I ₂ , GuSCN, and NMBI in PMII and EMINCS (13:7,v/v)	Z955 K19, DPA	5.5 6.3
MPII, LiI, I ₂ TBP in EMIDCA	N3	5.5
MPII, LiI, I ₂ , TBP in EMITFSI	N3	4.5
I ₂ and NMBI in PMII and functional PMII derivative ionic liquids (13:7, v/v)	K19 PPA	5.4~5.9
EMII, I ₂ , LiI, TBP in EMITFSA	N3	4.5(0.45 cm ²). 2.7(69 cm ²)
(Bu ₂ Me)SI and 1% I ₂ , TBP	N719	3.7 (0.1 sun)
MPII, LiI, I ₂ TBP in PTFSI	N3	2%
GuSCN, K(SeCN) ₃ , NMBI in EMISecN	Z907, PPA	7.5

* With and without PPA as coadsorbent, PTFSI: 1-butylpyridinium bis-(trifluoromethane sulfonyl)imide.

Figura 3.9: Efficienza elettroliti ionici

3.3.4 Catalizzatore

Il catalizzatore è una sostanza o un materiale che si interpone tra il catodo e la soluzione elettrolita, non necessario al funzionamento del dispositivo, ma importante perchè aumenta notevolmente il rendimento della cella. La funzione del catalizzatore è principalmente quella di accelerare il trasferimento degli elettroni dalla coppia redox al catodo e normal-

mente esso è costituito da carbonio (grafite), platino o polimeri (PEDOT/PSS). Inoltre il catalizzatore deve avere una superficie rugosa come quella dell'ossido in modo da migliorare il rendimento.

3.3.5 Elettrodi

Gli elettrodi del DSSC sono realizzati con un sottile strato di ossido (TCO) depositato sopra uno strato conduttivo. Il TCO più usato è ITO (Indium Tin Oxide), cioè ossido di indio drogato con lo stagno. Il film viene depositato con un metodo a deposizione chimica mediante vapori e deve avere uno spessore che realizzi un buon compromesso tra conducibilità e trasparenza; ad esempio, se si realizza un film spesso si otterrà un film con una migliore conducibilità ma una peggior trasparenza.

Tuttavia le produzioni di massa del film di ITO sono costose e complicate, inoltre la componente IR fa fatica a passare e ha un rendimento basso causato dalle perdite di energia dovute all'aumento della resistenza. Gli ultimi studi in questo campo hanno portato alla scoperta delle caratteristiche dell'ossido di indio-titanio (ITiO) [20], che ha una resistenza bassa, un'elevata mobilità e una trasparenza vicino a IR (ha una banda di assorbimento fino a 1500 nm) e ha una bassa resistenza. Il film di ITiO viene depositato mediante il sistema RF magnetron sputtering [21] che lavora a basse temperature, da 150° a 250°, con un vuoto applicato pari a 5×10^{-7} torr. Utilizzando questo metodo abbiamo ottenuto buone prestazioni in conducibilità, trasparenza ed efficienza. Il sistema RF magnetron sputtering utilizza una deposizione per polverizzazione catodica, che è un processo fisico di deposizione per il deposito di film sottile, espellendo il materiale che costituisce il film da un target (bersaglio) a depositandolo su un substrato. Il substrato viene posto su una camera a vuoto e il processo inizia quando una carica negativa viene applicata al target causando un plasma o una scarica luminosa; gli ioni positivi del gas prodotto dal plasma sono attratti verso il target polarizzando negativamente il piatto a una velocità molto alta e le collisioni che si creano espellono dal film sottile al substrato, depositandolo su di esso.

3.4 Realizzazione di una cella solare sensibilizzata al colorate di lamponi

La realizzazione di un dispositivo foto-elettrochimico tipo un DSSC è semplice, economica ed a basso impatto ambientale rispetto alle attuali celle al silicio [22]. Si comincia mettendo

6 g di polvere di biossido di titanio e 9 ml di soluzione di acido acetico in un recipiente e mescolando in modo da ottenere un composto omogeneo. Si Applicano poi quattro pezzi di scotch su un lato conduttivo della lastra di vetro in modo da mascherare una striscia di 1–2 mm su tre lati e una striscia di 4–5 mm sul quarto lato. Il lato con di nastro più spesso sarà utilizzato per mettere i fili di collegamento quando la cella è assemblata. Mettiamo tre gocce della miscela del biossido su un vetrino, che diventerà l’anodo e distribuiamoli uniformemente facendo scorrere una bacchetta orizzontalmente sopra il vetrino. Lasciamo il tutto ad asciugare all’aria. Dopo un minuto, o quando il film è asciutto, rimuoviamo con attenzione il nastro e otteniamo un rettangolo bianco di biossido di titanio. Prendiamo 60 g di lamponi e aggiungiamo 1.2 ml di acqua; pestiamo fino a che diventi denso per poi passarlo attraverso un filtro da caffè in modo che il liquido arrivi sotto su una capsula di Petri. Versiamo la tintura ottenuta sopra alla biossido di titanio e lasciamo riposare per 15 minuti in modo che il colorante si depositi bene sull’ossido; poi lavaamo il vetrino con dell’acqua in modo da togliere il colorante in eccesso. Risciacquiamo il vetrino con la bottiglia contenenti un liquido isopropilico. Il liquido isopropilico attrae l’acqua in eccesso intrappolando la tintura nel biossido di titanio. Poi prendiamo un vetrino e con una matita applichiamo sopra uno strato di grafite. Posizioniamo il vetrino con la grafite sopra il vetrino con la tintura e ossido in modo che i lati conduttivi siano uno di fronte all’altro. I bordi diventeranno i punti di contatto per gli elettrodi negativi e positivi; posizioniamo le due clip in modo da tenere sovrapposte i due vetrini e quindi tenere insieme la cella. Aggiungiamo 1-2 gocce di soluzione elettrolitica a un bordo dei vetrini. Assicuriamoci che

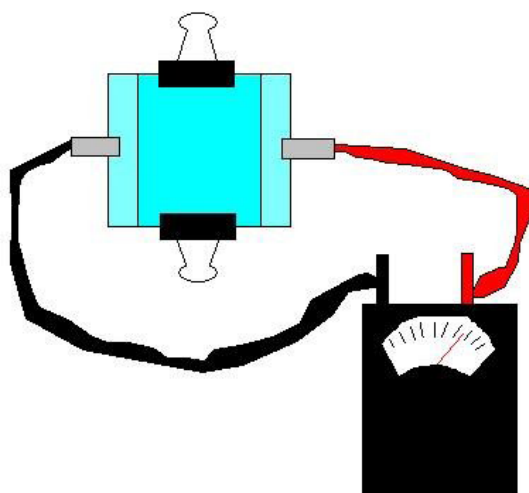


Figura 3.10: Schema della cella solare ai lamponi collegata al tester

tutta la superficie del biossido di titanio sia coperta dal elettrolita. Puliamo gli elettroliti in eccesso fuori dai bordi con un tovagliolo di carta. Posizioniamo l'elettrodo negativo sul biossido di titanio rivestito e l'elettrodo positivo sul vetrino contro-elettrodo. Il filo nero è collegato all'elettrodo negativo e quello rosso all'elettrodo positivo che attacchiamo al multimetro per fare le misure in tensione e corrente.

3.5 Efficienza energetica

L'efficienza energetica è un numero adimensionale o una percentuale ed è definito come il rapporto tra potenza in uscita e potenza in entrate; rappresenta la quantità di energia elettrica prodotta da una celle solare colpita da determinata energia solare. L'energia elettrica è definita anche come il prodotto tra tensione e corrente: in questo caso è il prodotto di J_{sc} e V_{oc} massimi. Invece la fisica utilizza "l'efficienza quantistica" cioè il rapporto tra il numero di portatori di carica raccolti dalla cella solare e il numero di fotoni con una certa energia luminosa che vengono assorbiti dalla cella solare. I DSSCs ha una buona efficienza quantistica grazie alla profondità degli strati sia del colorate che del biossido di titanio: vi è una probabilità alta che un fotone venga assorbito; inoltre i coloranti ha una ottima capacità di iniettare elettroni. Per esempio l'efficienza quantica per assorbire il verde è circa del 90% e le perdite sono dovute alle perdite ottiche dell'elettrodo superiore. Ci sono due tipi di **efficienza quantica** di una cella solare:

- Efficienza quantica esterna (rappresenta dal simbolo η_{QE}) è il rapporto tra il numero di elettroni erogati al circuito esterno e il numero di fotoni incidenti nella cella solare. A volte l'efficienza quantica esterna è chiamato IPCE (Incident Photo to Current Efficiency).
- Efficienza quantica interna (rappresentato dal simbolo η_{QI}) è il rapporto tra il numero di elettroni erogati al circuito esterno e il numero di fotoni assorbiti dalla cella nello strato attivo.

Un η_{QI} basso indica che lo strato attivo della cella solare è in grado di avere un buon assorbimento dei fotoni. Invece un η_{QE} basso può indicare che ci sarà molta luce riflessa. Per misurare la η_{QI} , si misura prima la η_{QE} del dispositivo solare, poi si misurano la sua trasmissione e la sua riflessione e combinando i dati si ottiene il η_{QI} .

Il rendimento complessivo (η_{global}) della cella fotovoltaica è calcolato in funzione della

densità di fotocorrente di cortocircuito (I_{SC}), del guadagno di tensione a circuito aperto (V_{oc}), del fattore di riempimento della cella (FF) e dell'intensità della luce incidente ($I_s = 1000 \text{ W/m}^2$):

$$\eta_{global} = \frac{I_{sc} * V_{oc} * FF}{I_s} \quad (3.1)$$

Un parametro importante è il fattore di riempimento, definito come il rapporto tra il prodotto della densità di corrente e la tensione massime e il prodotto della densità di corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto. In pratica misura la quadratura della caratteristica I-V. Vedremo gli altri parametri in seguito.

3.6 Modello equivalente di una cella fotovoltaica reale

Si può rappresentare il funzionamento di una cella DSSC mediante un modello equivalente parametrizzato, rappresentato in Figura 3.11. Il generatore di corrente eroga una corrente

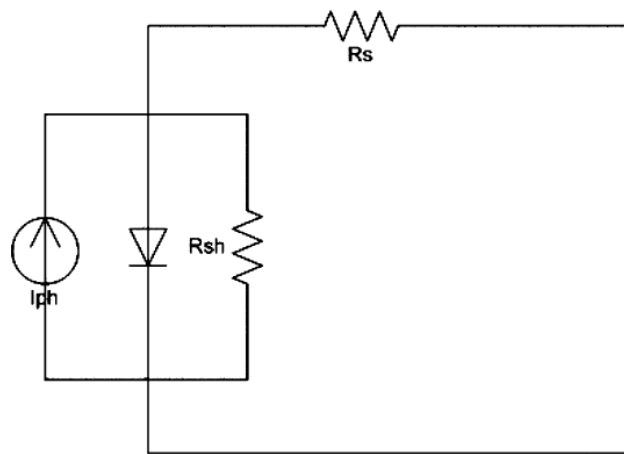


Figura 3.11: Circuito equivalente DSSC

pari all'intensità della radiazione solare incidente. Il diodo tiene conto della polarizzazione diretta della cella, dovuta dalla corrente di elettroni iniettata, del catodo e delle lacune dell'anodo. R_{sh} è la resistenza di ricombinazione che tiene conto dei portatori fotogenerati che si ricombinano all'interno della cella e che non escono verso il circuito esterno. Infine c'è la resistenza di contatto R_s introdotta per tener conto del trasporto di carica attraverso i film organici, della caduta di tensione sui conduttori e di tutto quello che non è materiale attivo.

3.7 Spettro solare e massa d'aria

L'energia solare, nota anche come radiazione solare, deriva dall'energia elettromagnetica emessa dai processi di fusione dell'idrogeno contenuto nel sole. La densità di potenza della radiazione solare, al di fuori dell'atmosfera è chiamata costante solare ed è pari a $136.7 \text{ mW/cm}^2 \pm 3.3\%$ (per la diversa distanza Terra - Sole) con i raggi perpendicolari a piano orizzontale. Il 99% della radiazione prima di raggiungere la superficie terrestre

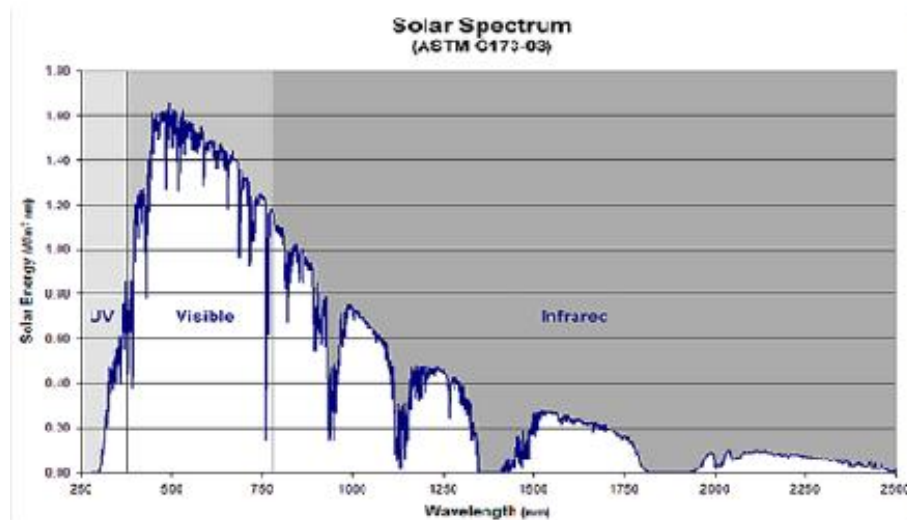


Figura 3.12: Spettro solare

ha una lunghezza d'onda compresa da 0.15 a 4 micrometri. Lo spettro della radiazione attraversando l'atmosfera viene attenuato: una parte viene riflessa verso lo spazio (il 25%), una parte viene assorbita dall'atmosfera e una parte arriva nel suolo terrestre in due componenti: diretta e diffusa. Quindi l'intensità che raggiunge la terra, è minore di quelle esterna all'atmosfera ed è circa 100 mW/cm^2 . L'intensità e la distribuzione spettrale della radiazione solare che arriva sulla superficie terrestre dipendono dalla composizione dell'atmosfera; normalmente la radiazione che incide sulla superficie ha uno spettro da $0.2 \text{ } \mu\text{m}$ a $2.5 \text{ } \mu\text{m}$.

Lunghezza d'onda (μm)	Tipo raggi	% energia
0.2 – 0.38	ultravioletto	6.4
0.38 – 0.78	visibile	48
0.78 – 2.5	infrarosso	45.6

Tabella 3.2: Prestazioni coloranti naturali e tintura nera

All'interno dello spettro elettromagnetico, solo una piccolissima porzione appartiene al cosiddetto spettro visibile: è percepito dall'occhio umano che è sensibile alle lunghezze d'onda comprese tra i 380 e i 780 nanometri: alla lunghezza d'onda minore corrisponde la gamma cromatica del blu-violetto, alla lunghezza d'onda maggiore corrisponde invece la gamma dei rossi come si può vedere in Figura 3.19. L'intensità massima dell'energia

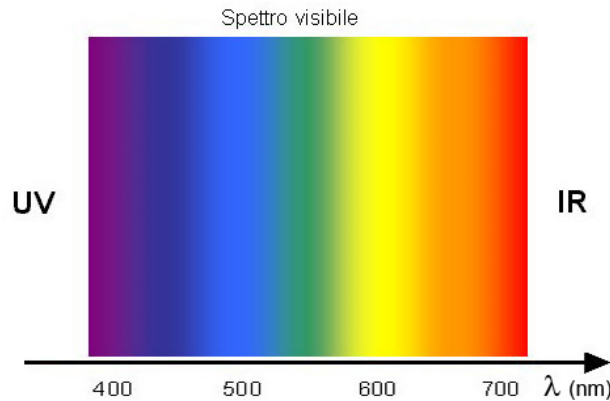


Figura 3.13: Spettro visibile

solare è compresa tra 0.5 e 0.55 micrometri, come si può vedere dallo spettro solare. Ogni dispositivo, o meglio, nel nostro caso, ogni colorante sensibilizzato assorbirà la radiazione in una certa finestra dello spettro, come possiamo ad esempio vedere in Figura 3.5 lo spettro del N3 e la "tintura nera". Invece, le celle fotovoltaiche al silicio cristallino assorbono uno spettro che comincia a 0.35 micrometri fino a tutto l'infrarosso compreso. Per considerare gli effetti dell'atmosfera, si è definita la cosiddetta massa d'aria AM (Air Mass), che rappresenta la lunghezza del cammino ottico della luce che attraversa l'atmosfera terrestre. AM in pratica rappresenta lo spessore che deve attraversare una radiazione perpendicolare al terreno, misurato rispetto al livello del mare. Il coefficiente di AM si calcola nel seguente modo:

$$AM = \frac{1 - 0.1 * \text{altitudine}}{\sin HS} \quad (3.2)$$

approssimabile a: $1/\sin HS$ dove HS è l'angolo tra la linea del sole e il piano orizzontale. Si ha $AM = 0$ al di fuori dell'atmosfera; invece si ha un AM pari a 1 con un angolo di elevazione solare HS pari a 90° . I paesi che sviluppano celle solari si trovano negli Stati Uniti, Europa e Giappone; hanno un AM simile, pari a 1.5 cui corrisponde un angolo

di zenith solare di 48.2° ; si è scelto questo parametro per simulare queste condizione atmosferica in laboratorio [23].

3.8 Commercializzazione

La prima azienda che ha cominciato la produzione industriale dei DSSC è la società australiana Dyesol, che ha voluto scommettere su un nuovo dispositivo robusto, flessibile, leggero e capace di generare energia elettrica anche al chiuso o con scarsa luce; ha prodotto un pannello solare per uso militare che ha superato altre tecnologie fotovoltaiche, (vedi Figura 3.17).



Figura 3.14: Edificio con pannelli solari a DSSC costruito da Dyesol in Newcastle Australia



Figura 3.15: Divisa militare con DSSC G24i

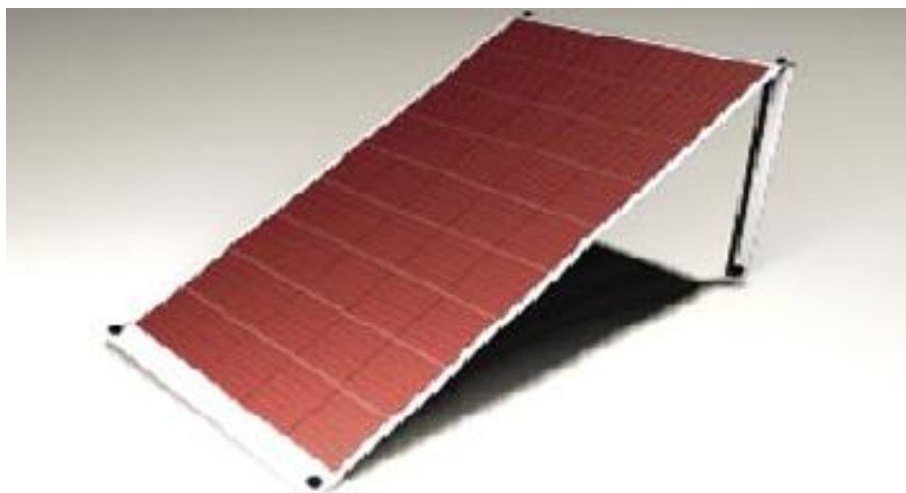


Figura 3.16: Pannello solare DSSC Orion con particolare rivestimento per intemperie

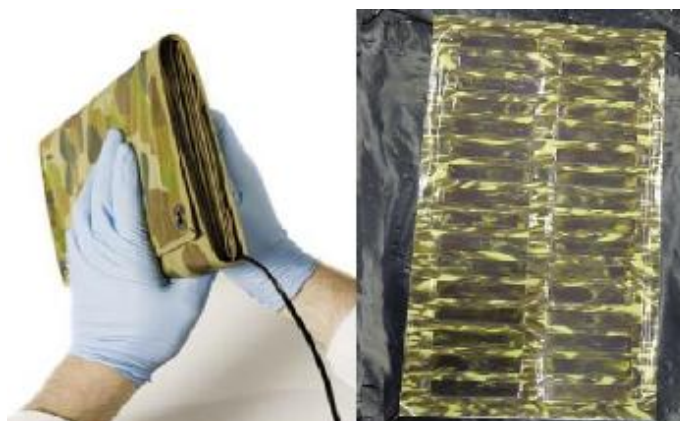


Figura 3.17: Modulo flessibile per uso militare

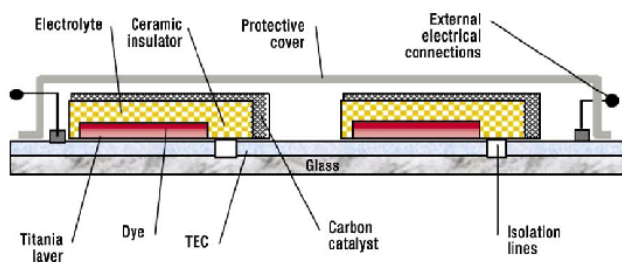


Figura 3.18: Modulo integrato DSSC

Un'applicazione molto promettente dei DSSC è in campo edilizio: grazie alla vasta gamma di coloranti, temperatura di utilizzo e la quasi insensibilità all'angolo di incidenza della luce, vengono integrati nelle finestre, mura e tetti degli edifici. E' stato realizzato un edificio pioneristico, in Figura3.14, in Australia nel 2003 con un sistema di pannelli foto-

voltaici basati sui DSSC. Nel 2002 la Dyesol ha fabbricato pannelli solari a muro, costituiti da un modulo integrato composto da strati di ossido, colorante e elettrolita, chiusi tra due lastre di vetro incapsulati e resistenti ai raggi UV; ha un modulo elettrico che dispensa energia alla rete locale; l'eccesso viene convertito in AC e immesso nelle linee di distribuzione, vedi Figura3.18. OrionSolar ha sviluppato dei moduli poco costosi formati da celle di $15\text{cm} \times 15\text{cm}$, utilizzando un metodo di deposizione del TiO_2 a basso costo formato da uno strato poroso sopra a fogli di plastica flessibile[25], vedi Figura3.16. Invece la G24i ha sviluppato stazioni solari che consentono di usare l'uso di telefoni cellulari dove non arriva la rete elettrica e giacche solari con pannelli integrati per caricare batterie o dispositivi, come si può vedere in Figura3.15.

3.9 Esperienza in laboratorio

Per valutare sperimentalmente l'efficienza di una DSSC si ricorre ad una serie di misure su dispositivo, in modo da tracciare la sua caratteristica corrente-tensione in varie condizioni operative. In laboratorio abbiamo testato un modulo costituito da 3 DSSC prodotto da

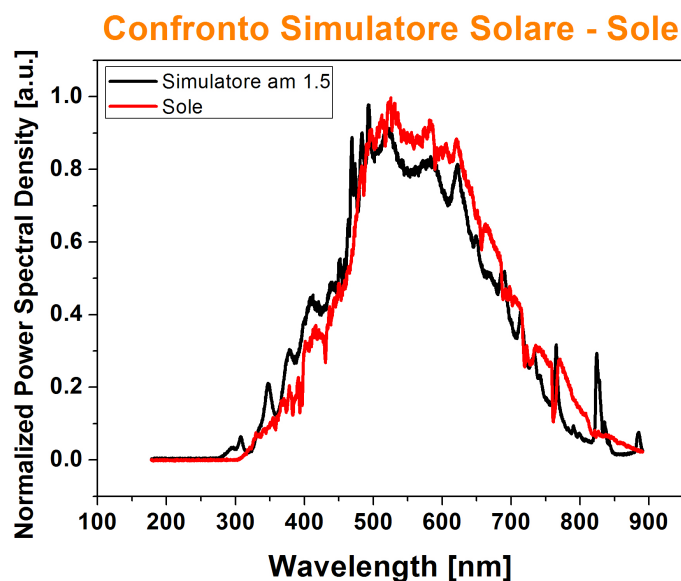


Figura 3.19: Spettro solare e Spettro misurato della lampada solare

un laboratorio dell'Università di Roma, mediante una lampada solare che riproduce la stessa radiazione emessa dal sole che colpisce la Terra; come si può vedere in Figura3.19, l'area delle due curve sono uguali.

3.9.1 Materiale usato e specifiche

1. Termopila newport power meter 1918-c

- Misura potenza ottica da $11pW$ a $20kW$.
- Misura energia da $7\mu J$ a $20kJ$.
- Interfaccia USB per computer.
- Archiviazione dei dati tramite la memoria interna (250K campioni di dati) o USB.
- Plotta, grafica, elabora i dati di post-processing.

2. Model 2612A Dual-channel System SourceMeter Instrument (200V, 10A)

- Al suo interno c'è un alimentatore, un generatore di forme d'onda arbitrarie e generatore di impulsi.
- Sincronizzazione di precisione e sincronizzazione dei canali ($\pm 500ns$).
- 20.000 lettura / s.
- Porta USB per il salvataggio dei dati e gli script di test.
- supporto per l'alta velocità di trasferimento dei dati.

3. Lamp solar newport 67005

- potenza 50 – 500W.
- range radiazione 200 – 2500nm.
- diametro di uscita collimata 33mm.

4. Dye-Sensitized Solar Cell

- film nanocristallino di TiO_2 .
- colorante rutenio.
- contatti in argento.

3.9.2 Procedimento

Abbiamo acceso la lampada solare e abbiamo aspettato un tempo tecnico in modo che la lampada arrivasse a regime e fosse stabile; in questo caso devono passare 30 minuti.

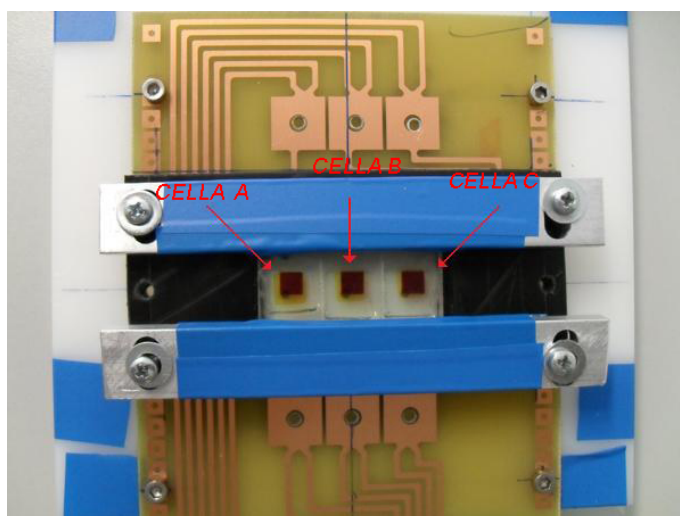


Figura 3.20: Basetta setup con cella A B C

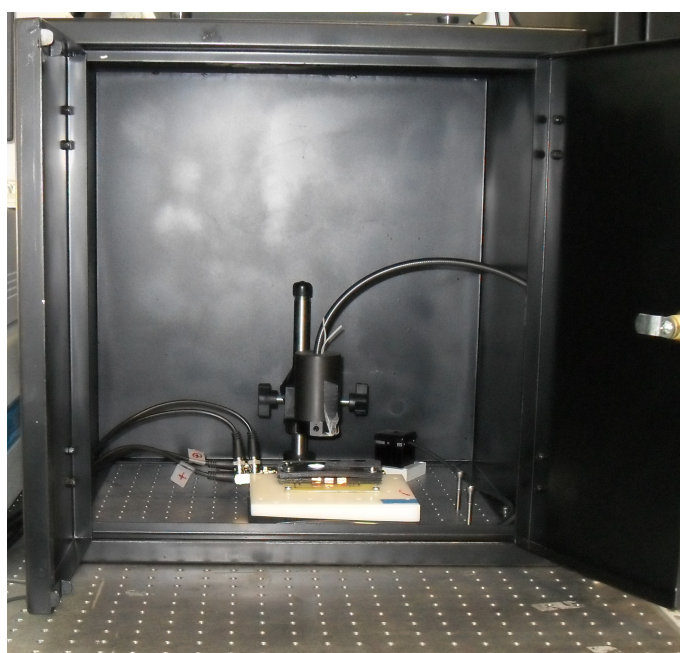


Figura 3.21: DSSC sottoposta a radiazione

Poi impostiamo la potenza della lampada a 1 SUN e la posizioniamo sotto il fascio di una termopila in supporto dedicato per misurare l'intensità del fascio sia quello desiderato. Inseriamo il modulo in un supporto (vedi Figura 3.20) in modo da ottimizzare il contatto tra le celle e lo strumento di misura, ottenendo così una buona riproducibilità delle misure.

Collegiamo la basetta di setup agli strumenti di misura e mediante degli switch selezioniamo una delle tre celle e esponiamo sotto il fascio; prima che la cella vada a regime in questo caso sono necessari 5 minuti. Ora procediamo alle misure, mediante labview

gestiamo tutti gli strumenti di misura e facciamo tre misure:

1. Misuriamo la tensione a circuito aperto V_{oc} , imponendo con il source meter che la corrente della cella sia pari a 0.
2. Misuriamo la corrente di corto-circuito I_{sc} , imponendo che la tensione della cella sia pari a 0.
3. Per ottenere la caratteristica I-V, utilizziamo i parametri ottenuti dalle misure precedenti e mediante labview imponiamo un sweep di tensione con intervallo di acquisizione.

Nel nostro caso, impostiamo labview in modo di avere un sweep di tensione che va da V_{co} a 0 e ci permetta di misura la I_{sc} ogni $5mV$, ottenendo così la caratteristica I-V.

Per comodità plottiamo il grafico J-V, moltiplicando punto per punto la densità di corrente (ottenuta per via analitica dividendo la I_{sc} per la superficie della cella) per la tensione ottenendo la potenza per unità di superficie in funzione della tensione. Di seguito riportiamo la caratteristica J-V in Fogura 3.22 e la caratteristica P-V in Figura 3.23.

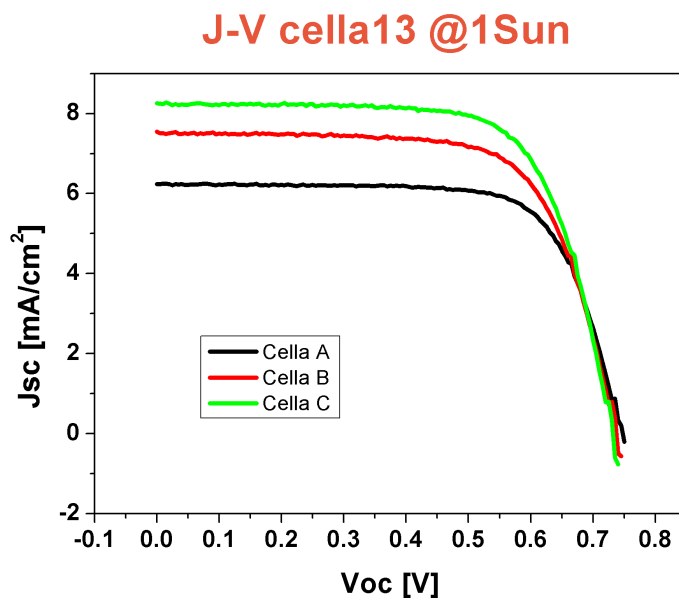


Figura 3.22: Caratteristica corrente-tensione DSSC

Analizzando il grafico in Figura 3.23 possiamo ottenere il valore dell'efficienza che è pari al picco massimo della potenza in quanto l'efficienza è data dal rapporto tra poten-

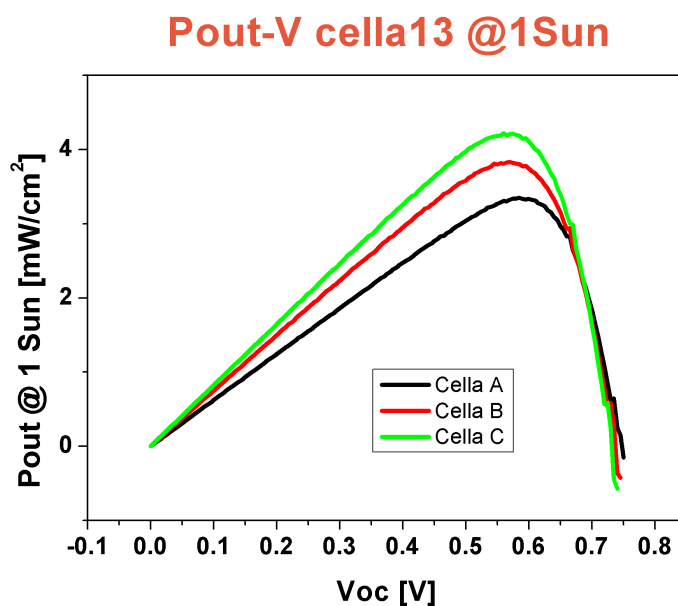


Figura 3.23: Caratteristica potenza-tensione DSSC

za uscente e potenza incidente, ed entrambi hanno lo stessa unità di misura mW/cm^2 . Eseguiamo le stesse operazioni anche per le altre due celle.

Inoltre come mostra il grafico in Figura 3.22 possiamo stimare il valore di due parametri del modello equivalente del DSSC la R_s e la R_{sh} .

In laboratorio utilizzavamo degli occhiali di protezioni ogni volta che eravamo esposti alla radiazione della lampada solare per proteggerci dai raggi UV.

Capitolo 4

Conclusioni

La stabilità è un parametro fondamentale in un cella solare, in quanto un dispositivo fotovoltaico, nel nostro caso DSSC, deve funzionare per 20 anni senza significative perdite di prestazioni. Questa eccezionale stabilità è dovuta dai tempi di eccitazione del colorante e iniezione di carica nel TiO_2 : i tempi sono molto brevi, pari a un fs, più rapidi di qualsiasi trasformazione chimica. Inoltre, la rigenerazione del N3 nelle celle fotovoltaiche deve avvenire rapidamente, entro 1 ns, in modo da evitare una reazione collaterale indesiderata. Un recente test di invecchiamento accelerato in laboratorio, con l'esposizione di 12.000 h di un DSSC alla massima intensità di luce, ha dimostrato che questo dispositivo non presenta nessuna instabilità intrinseca, a differenza del silicio che subisce una fotodegradazione a causa dell'effetto Stabler-Wronsky [26]: che ha dimostrato la fotoconducibilità di silicio amorfo può essere ridotto in modo significativo da una esposizione prolungata con luce intensa. Il dispositivo analizzato in questa tesina è un'alternativa valida alle classiche celle solari al silicio per la conversione dell'energia solare in energia elettrica. Il DSSC è un dispositivo che utilizza una struttura innovativa composto da un film di semiconduttore e un colorante. Inoltre, i recenti sviluppi nel campo dei sensibilizzanti hanno portato ad ottenere coloranti che assorbono tutto lo spettro visibile, ciò comporta una maggior efficienza. Come abbiamo visto, i punti che caratterizzano i DSSCs sono il basso costo e la facile realizzazione: possono essere trattati come inchiostri coloranti, coinvolgendo così l'industria della stampa e del vetro, creando celle solari artistiche e soddisfacendole più svariate richieste del mercato. I DSSCs sono attualmente i dispositivi più efficienti della terza generazione delle tecnologie solari. I DSSC potranno sostituire le tecnologie già esistenti per alcune applicazioni, come i collettori solari sul tetto, grazie alla loro robustezza

meccanica e leggerezza. Non sono però adatti per implementazioni su larga scala, in quanto il rapporto costo-efficienza non è ancora vantaggioso; quando l'efficienza di questi dispositivi sarà ancora migliorata, si potranno usare anche in questa applicazione. Inoltre i DSSCs sono costituiti da un sottile strato di plastica conduttivo nel lato inferiore, che consente la loro irradiazione per via calore più facilmente[8], operando così a temperatura più basse. Invece le tradizionali celle al silicio sono fragili e devono essere protette dalle intemperie da una scatola di vetro (tipo serra) con supporto in metallo per aumentarne la resistenza; questo avvolgimento ne diminuisce notevolmente l'efficienza. Uno svantaggio dei DSSCs è l'utilizzo dell'elettrolita che è instabile a certe temperature: ad esempio a basse temperatura si congela, invece ad alte temperature evapora, creando un mal funzionamento della cella; inoltre se utilizza come elettrolita un solvente organico volatile bisogna sigillarla accuratamente. Per risolvere il problema si è provato a sostituire il solvente liquido con uno solido, in questo caso le celle realizzate non sono più flessibili. I recenti esperimenti utilizzano sali fusi solidificati: hanno mostrato qualche promessa, ma sono ancora in fase di ricerca. I DSSCs lavorano anche in condizioni di scarsa luce, quindi con il cielo poco luminoso e con luce non diretta del sole, a differenza delle celle solari normali, che non riescono ad assorbire radiazioni a bassa intensità. Questa tecnologia si adatta molto bene per utilizzi in ambienti interni, tipo l'alimentazioni di piccoli dispositivi per uso domestico. I DSSCs sono ancora all'inizio del loro sviluppo; incrementi dell'efficienza sono possibili e negli ultimi anni si è cominciato a studiarli più assiduamente. Si presume che per il 2020 si arriverà ad un'efficienza del 20%. Ciò presuppone l'uso di punti quantici che sono strutture nanometriche i cui portatori di carica sono confinati in tre dimensioni; quindi il loro comportamento è quantistico per la conversione dell'energia ad alta frequenza, utilizzando un elettrolita a stato solido per migliorare la stabilità della temperatura e un doping del TiO_2 scelto ad hoc per l'elettrolita scelto.

Bibliografia

- [1] Riccardo Po, Roberto Fusco, Laura Meda, Francesca Ferrazza "Le celle fotovoltaiche organiche e polimeriche: Prima parte-principi e meccanismo di funzionamento" in AIM 2008
- [2] approfondimento "Celle solari" Dipartimento di Scienza dei Materiali Università degli Studi di Milano Bicocca consultabile http://ogigia.altervista.org/sections/Download/Elettronica/Celle_solari.pdf
- [3] Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano & Rosaria Ciriminna "Working principles of dye-sensitised solar cells and future applications" terza edizione della rivista Photovoltaics International consultabile <http://www.physics.hku.hk/phys0628/DSSC%20Working%20Principle.pdf>
- [4] Fan-Tai Kong, Song-Yuan Dai, and Kong-Jia Wang "Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells" Hindawi Publishing Corporation Advances in OptoElectronics Volume 2007, 13 pages
- [5] L. Hu, S.-Y. Dai, J. Weng, et al., "Microstructure design of nanoporous TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cell modules" Journal of Physical Chemistry B, vol. 111, no. 2, pp. 358-362, 2007.
- [6] F. Pichot, J. R. Pitts, and B. A. Gregg, "Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells" Langmuir, vol. 16, no. 13, pp. 5626-5630, 2000.
- [7] C. Longo, A. F. Nogueira, M.-A. de Paoli, and H. Cachet," Solid-state and flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells: a study by electrochemical impedance spectroscopy" Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 23, pp. 5925-5930, 2002.

- [8] H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S.-E. Lindquist, L. Malmqvist, and A. Hagfeldt, "A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates" *Nano Letters*, vol. 1, no. 2, pp. 97-100, 2001
- [9] H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist, and A. Hagfeldt, "A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature" *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 145, no. 1-2, pp. 107-112, 2001.
- [10] T. Miyasaka, Y. Kijitori, T. N. Murakami, M. Kimura, and S. Uegusa, "Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO₂ layers" *Chemistry Letters*, vol. 31, no. 12, pp. 1250-1251, 2002.
- [11] S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, et al., "High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode" *Chemical Communications*, no. 38, pp. 4004-4006, 2006
- [12] Shoro Yanagida "DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS: MANAGEMENT OF PHOTOELECTRONS" 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May /1-18,2003 Osaka, Japan
- [13] Hhroni Adawa', Kamhim Say', Kohjim Ham', Hid&Sugha', TeYanagxh, Masatoshi Yaxqd, Hhoshi Kawauchi, Takeoz, GakuFuj and Shingo Takam' "IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF DYESENSITIZED SOLAR CELL-OPTIMIZATION OF TITANIUM OXIDE PHOTOELECTRODE" 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May 11-18,2003 Osaka, Japan
- [14] M. Adachi, et al., *J. Electrochem. Soc.* (2003).
- [15] Michael Gratzel "Dye-sensitized solar cells" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 145-153
- [16] Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 7029.
- [17] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrey-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- [18] Haiying Wan "Dye Sensitized Solar Cells" Literature Seminar 23 November 2004

- [19] W. Kubo, T. Kitamura, K.Hanabusa, Y.Wada, and S. Yanagida, "Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator" *Chemical Communications*, no. 4, pp. 374-375, 2002.
- [20] Jong-Hyun Heo, Ki-Young Jung, Dong-Joo Kwak, Don-Kyu Lee, and Youl-Moon Sung "Fabrication of Titanium-Doped Indium Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cell Application Using Reactive RF Magnetron Sputter Method" *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, VOL. 37, NO. 8, AUGUST 2009
- [21] Sabiha Sultana "RF Magnetron Sputtering system" del 3/01/2010 consultabile http://www.nano.iisc.ernet.in/RF%20sputtering%20manual_2010.pdf
- [22] Jenna Eddy, Dan Sanow e Michael Carver "Dye-SensitizedSolar Cells- Using organic dyes to generate electricity from light" consultabile http://www.camse.org/scienceonthemove/documents/DSSC_manual.pdf
- [23] appunti delle lezioni del corso di nano elettronica di Andrea Cester del 18/11/2009
- [24] Hyunwoong Seo, Mijeong Kim, Min Kyu Son, Kyoung Jun Lee, Jeonghoon Kim, He e Je Kim "A STUDY ON THE FABRICATION OF EXTERNALLY CONNECTED MODULE BY EQUIVALENT CIRCUIT ANALYSIS OF OPTIMIZED DYE-SENSITIZED SOLAR CELL" *IEEE* 2008
- [25] consultare il sito della orionsolar <http://www.orionsolar.net>
- [26] From Wikipedia, the free encyclopedia "Dye-sensitized solar cell" visibile http://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell