

Presented at 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Messe Frankfurt 24-28 September 2012 (poster).

Full Title: Morphological and electrochemical characterization of TiO₂ blocking layers in Dye Sensitized Solar Cells.

Author: Nicola Sangiorgi, Institute of Science and Technology for Ceramics, National Council of Research (ISTEC-CNR), Via Granarolo 64, 48018 Faenza, Italy, phone +39 0546-699700, e mail sancio31@libero.it.

Each Authors: Riccardo Bendoni, University of Bologna, Viale Risorgimento 4 40136 Bologna, Italy; Alessandra Sanson, Institute of Science and Technology for Ceramics, National Council of Research (ISTEC-CNR), Via Granarolo 64, 48018 Faenza, Italy; Alex Sangiorgi, Institute of Science and Technology for Ceramics, National Council of Research (ISTEC-CNR) Via Granarolo 64, 48018 Faenza, Italy; Barbara Ballarin, Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Viale Risorgimento 4 40136 Bologna, Italy.

Abstract

Negli ultimi anni molta attenzione è stata rivolta alle dye sensitized solar cell visto il loro costo relativamente basso, facilità di realizzazione sia in scala laboratorio sia che in dimensioni maggiori. Il dispositivo DSSCs prevede la deposizione di uno strato di semiconduttore (generalmente ossido di titanio) su di un substrato conduttore trasparente (FTO oppure ITO) rigido oppure flessibile. Il semiconduttore viene sensibilizzato con una soluzione di dye che costituisce il fotoanodo, messo a contatto con una soluzione di elettrolita (generalmente I₃⁻/I⁻ in acetonitrile) ed infine un contro elettrodo per completare la cella. Il cuore del dispositivo consiste nella giunzione tra il semiconduttore-sensibilizzato e la soluzione di elettrolita: infatti, con una radiazione di adeguata lunghezza d'onda vengono emessi elettroni che attraversando il semiconduttore, tramite il circuito esterno, arrivano al contro elettrodo e sfruttando la coppia redox riportano il dye al suo stato energetico fondamentale. Uno strato sottile e compatto di ossido di titanio (anatasio) viene preparato sopra un substrato trasparente conduttore (FTO) allo scopo di formare un blocking layer per la creazione di un foto anodo per DSSCs. La deposizione dello strato di TiO₂ viene eseguita attraverso due differenti processi: dip coating e spin coating allo scopo di valutare quale tra i due fornisce il film sottile con le caratteristiche desiderate. In particolare, il blocking layer deve essere un film denso e di un determinato spessore in modo da impedire la ricombinazione elettronica tra il substrato e l'elettrolita aumentando le efficienze nei sistemi DSSCs. Per la deposizione con dip coating è stato applicato un processo tradizionale ampiamente descritto in letteratura che prevede l'immersione del substrato conduttore FTO in una soluzione acquosa di TiCl₄ 50 mM a 70°C per 30 minuti. Invece, per quanto riguarda lo spin coating, è stato condotto uno studio più approfondito che prevede l'utilizzo di acqua o etanolo come solventi allo scopo di individuare quale tra i due agisca in maniera migliore ai fini della deposizione del film di ossido di titanio. In questo caso inizialmente vengono valutate le caratteristiche chimico fisiche delle soluzioni di precursore nei differenti solventi, in modo da ipotizzare il loro comportamento in fase di deposizione. Successivamente vengono ottimizzati i parametri strumentali come la velocità di rotazione, la durata della deposizione e la temperatura del benking. Per entrambe le soluzioni si riscontrano bassi valori di viscosità dinamica (simili ai solventi puri) mentre come tensione superficiale le soluzioni acquose presentano il valore maggiore rispetto a quelle in etanolo. Durante la deposizione, la concentrazione di precursore TiCl₄ è fissata a 50 mM ed il volume di soluzione utilizzato è di 4 ml, ed i parametri operativi del dip coating sono differenti per i due solventi utilizzati. In acqua si applica un ciclo formato da 2 step, di cui il primo prevede un'accelerazione di 700 rpm/s fino ad una velocità di 1500 rpm che viene mantenuta per 10 secondi, mentre il secondo viene effettuato allo stesso modo con una velocità di 800 rpm. Anche i processi di spin coating in etanolo prevedono

due step, il primo con un'accelerazione di 400 rpm/s fino a 600 rpm che vengono mantenuti per 10 secondi, poi inizia lo step successivo con 400 rpm/s fino a 500 rpm per 5 secondi. Per entrambi i solventi il processo di beking ed il trattamento termico è lo stesso, ovvero 3 minuti sulla piastra a 70°C. Il trattamento termico per i campioni preparati per dip coating e per spin coating prevede il riscaldamento in forno con una rampa di 120°C/h fino a 325°C, permanenza 5 minuti, poi fino a 375°C, permanenza 5 minuti, ed infine fino a 450°C, permanenza 25 minuti. Con questo processo, dopo l'analisi XRD si osserva la presenza di TiO₂ anatasio, fase cristallina desiderata per il blocking layer. La stessa fase cristallina si osserva anche per i campioni preparati per dip coating. A questo punto vengono confrontati i due processi di deposizione ed in particolare per lo spin coating l'influenza del solvente e della concentrazione di precursore attraverso l'applicazione di altri cicli di deposizione (2, 4, 6). Il confronto viene fatto attraverso analisi morfologiche (SEM e AFM), ottiche attraverso la spettroscopia UV-VIS ed elettrochimiche attraverso la voltammetria (lineare e ciclica) e la spettroscopia ad impedenza (EIS). Con l'analisi SEM e le analisi ottiche si osservano film compatti ed omogenei per i campioni depositati con lo spin coating in etanolo mentre risultano disomogenei i campioni depositati con dip coating oppure con spin coating in soluzione acquosa. La rugosità quadratica media ricavata dall'analisi tramite AFM diminuisce drasticamente rispetto al substrato FTO incrementando i cicli di deposizione per i campioni preparati per spin coating in etanolo (ipotizzando una diminuzione della porosità) mentre per le soluzioni acquose e per il dip coating la rugosità quadratica media rimane inalterata rispetto al substrato. Attraverso la voltammetria lineare (tra -1 e +1V) si osserva per i campioni depositati per spin coating in etanolo una diminuzione della black current (incrementando i cicli di deposizione) indice di miglioramenti nell'efficienza della DSSC, mentre con l'analisi tramite voltammetria ciclica viene evidenziata la soppressione della corrente faradica (soluzione di K₃Fe(CN)₆ 5mM in KNO₃ 0,1M) ad opera di un film non poroso di TiO₂. Con la spettroscopia ad impedenza vengono separati i vari contributi riguardanti i processi elettrochimici che avvengono tra il substrato FTO, lo strato di ossido di titanio e la soluzione di elettrolita (KNO₃ 0,1M) a differenti potenziali applicati. In questo modo vengono ricavate le caratteristiche del film di TiO₂ depositato per spin coating in etanolo attraverso l'analisi di Mott-Schottky e gli andamenti a diversi potenziali dei componenti del circuito equivalente utilizzato per descrivere il sistema in esame (resistenza del substrato FTO, e del semiconduttore e capacità e resistenze dell'interfaccia TiO₂-elettrolita).