

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



Facoltà di Ingegneria
Corso di Laurea in Ingegneria Elettrotecnica

Celle Fotovoltaiche di Graetzel

prototipi e modellazione

LAUREANDO:
Luca De Stefano

RELATORE:
Prof. Massimo Guarnieri

CORRELATORE:
Prof. Vito Di Noto

Anno Accademico 2010/2011

Sommario

1- Introduzione

1.1 Energia solare fotovoltaica	1
1.1.1 Ruolo dell'energia solare fotovoltaica: situazione mondiale (1)	2
1.1.2 Il mercato del fotovoltaico in Italia (2).....	5
1.2 Dalla scoperta dell'effetto fotovoltaico alle prime celle di Graetzel (5) (6)	7

2- Celle fotoelettrochimiche di Graetzel

2.1 Funzionamento.....	9
2.2 Parametri importanti ai fini della caratterizzazione.....	11
2.3 Stato attuale (8).....	14

3- Realizzazione di una cella in laboratorio

3.1 Scelta dei materiali e delle indicazioni da seguire (9) (10) (11) (12)	17
3.1.1 Vetri conduttivi (11)	17
3.1.2 Il fotoanodo (11).....	18
3.1.3 Il colorante (11)	21
3.1.4 L'elettrolita (11).....	22
3.1.5 Il catalizzatore (11)	22
3.2 Assemblaggio della cella (11)	23
3.3 Verifica del funzionamento e curva di polarizzazione.....	24

4- Circuito equivalente

4.1 Modellizzazione di celle fotoelettrochimiche con un circuito equivalente	27
4.2 Il circuito equivalente di Ferber, Stangl e Luther (20).....	28
4.3 Il circuito equivalente di Han e Koide (21)	32
4.4 Il circuito equivalente di V. Yong <i>et al.</i> (22).....	36

5- Modellazione in Pspice

5.1 Pspice: simulatore circuitale	39
5.2 Modello di una cella fotovoltaica.....	39
5.2.1 Generatori lineari a tratti (PWL) e generatori controllati in tensione (E)	39
5.2.2 Spettro standard del sole per AM1,5 (massa d'aria).....	40
5.2.3 Modello analitico di una cella solare (23).....	42
5.2.4 Creazione del modello in Pspice	43
5.3 Esempi di simulazione in Pspice.....	45
5.3.1 Andamento della curva I-V al variare dell'intensità di irraggiamento	45
5.3.2 Andamento della potenza generata al variare dell'intensità di irraggiamento	45
5.3.3 Andamento della curva I-V al variare della resistenza serie	46
5.3.4 Andamento della curva I-V al variare della resistenza di shunt R_{sh}	46

6- Conclusioni

6.1 Stato attuale e prospettive future	47
6.2 La cella realizzata in laboratorio	47
6.3 Necessità di un modello valido per la simulazione di una cella fotoelettrochimica	48
Bibliografia	49

ABSTRACT

Nell'ambito del fotovoltaico, le ricerche dell'ultimo ventennio si sono orientate verso la realizzazione di celle solari a basso costo ed alta efficienza che possano sostituire le tradizionali celle solari basate sul silicio. In quest'ottica, le celle di Graetzel si pongono come uno dei prodotti dal più alto potenziale che, negli ultimi anni, ha destato il maggior interesse fra i ricercatori di tutto il mondo. Le celle di Graetzel sono celle fotovoltaiche elettrochimiche che producono energia elettrica da energia solare con un principio simile a quello della fotosintesi clorofilliana. Le ricerche di quest'ultimo periodo sono volte al miglioramento dell'efficienza e ad una maggiore comprensione dei processi che sono alla base del loro funzionamento. Parallelamente, è in atto la ricerca di un modello di circuito equivalente valido che possa rappresentare il funzionamento delle celle dal punto di vista elettrico e che permetta di simularne il loro comportamento all'interno di software di simulazione circuitale. Per la loro semplicità di realizzazione ed i materiali a basso costo, le celle di Graetzel sono riproducibili in laboratorio senza la necessità di strumentazione eccessivamente sofisticata.

1. INTRODUZIONE

1.1 Energia solare fotovoltaica

Il Sole è la fonte primaria di energia sulla Terra. In un'ora l'energia ricevuta dal Sole è pari a quella che viene utilizzata dalla popolazione mondiale in un anno.

La quantità di energia luminosa che giunge per ogni unità di tempo su un metro quadro di superficie esposta direttamente alla radiazione solare prende il nome di costante solare ed il suo valore è approssimativamente di 1360 W/m^2 . Sulla superficie terrestre, a causa dell'influenza dell'atmosfera, il valore della densità di potenza scende a 1000 W/m^2 (tempo sereno e Sole allo Zenit).

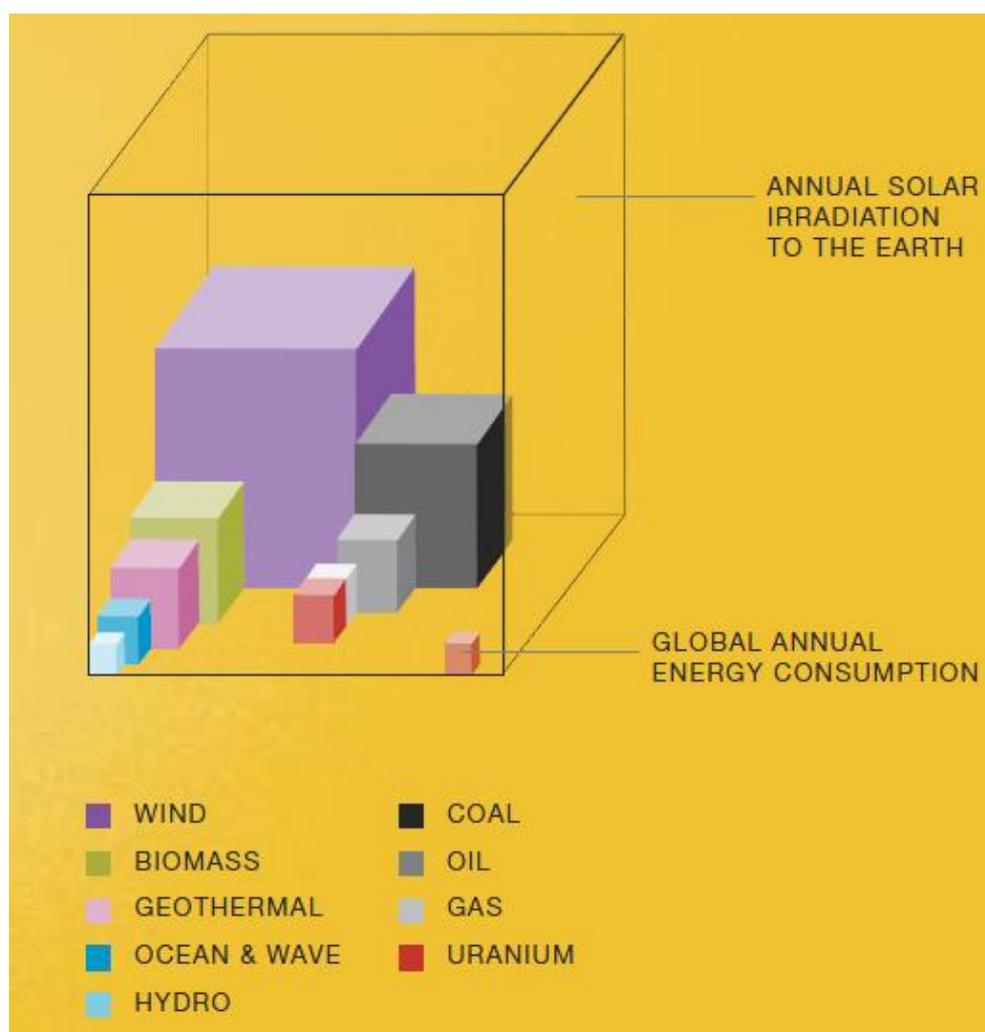


Figura 1- Irraggiamento solare paragonato alle altre risorse energetiche.

Le tecnologie principali per utilizzare l'energia del Sole sono tre:

- Pannelli solari termici: utilizzano l'energia solare per scambiare calore con un fluido che, a sua volta, cede calore a un serbatoio contenente acqua.
- Pannelli solari a concentrazione: sistemi in grado di concentrare i raggi solari con l'utilizzo di materiali riflettenti. Vengono utilizzati per riscaldare un fluido termovettore; le temperature raggiunte (fino a 600°C) permettono un utilizzo con scopi sia termici che termoelettrici (vapore → turbina → alternatore).
- Pannelli fotovoltaici: sfruttano le proprietà di alcuni semiconduttori, producendo corrente elettrica se esposti alla luce.

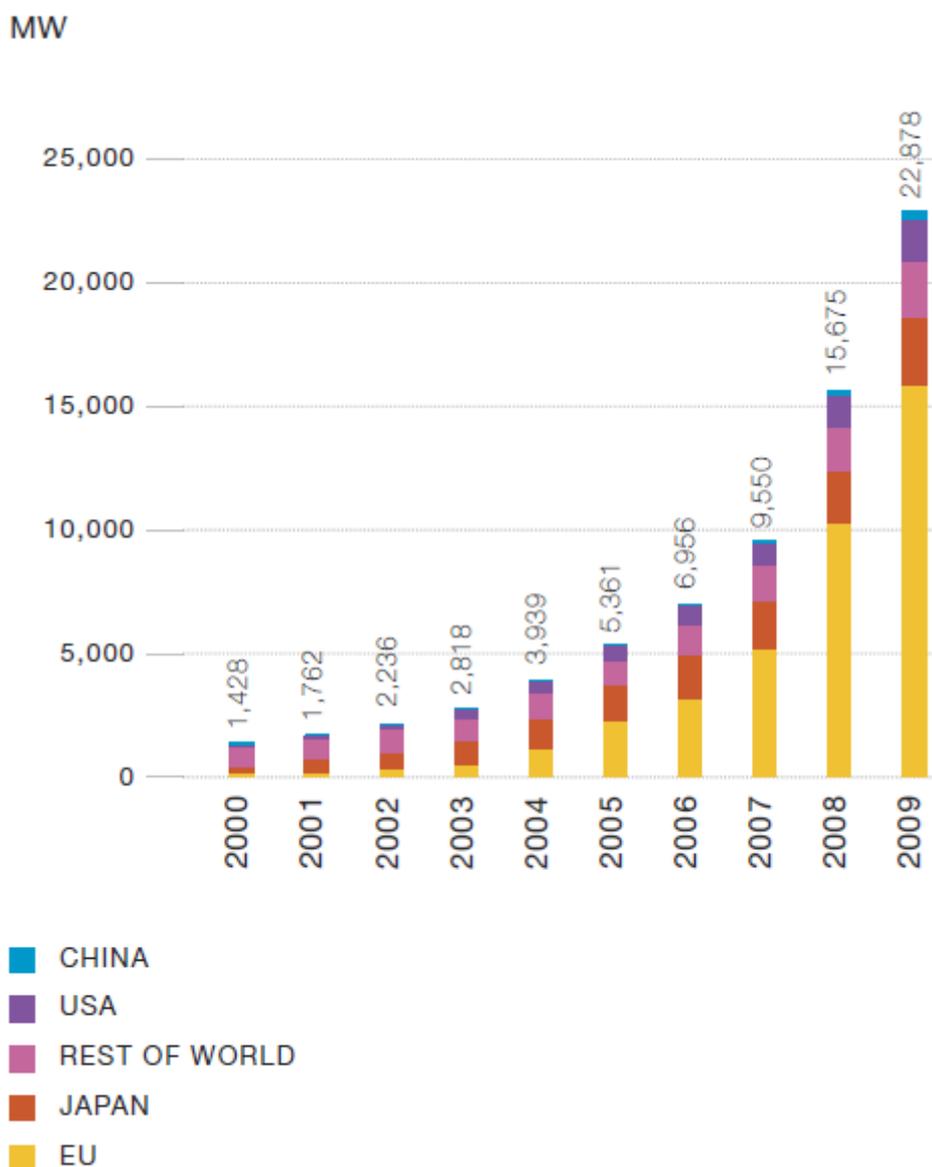
1.1.1 Ruolo dell'energia solare fotovoltaica: situazione mondiale (1)

L'energia solare che raggiunge la Terra ogni anno è di gran lunga maggiore della totalità dell'energia conservata nelle riserve fossili e fissili. Non vi è, ipoteticamente, alcuna limitazione allo sviluppo dell'energia fotovoltaica, legata a disponibilità di materiali o a problemi ambientali. L'energia solare fotovoltaica ha un eccellente impatto sull'ambiente: in media, l'energia necessaria per produrre un pannello fotovoltaico è pari al 5-10% di quella che esso produrrà durante il suo funzionamento.

Allo stato attuale, più di cinquanta governi nazionali e regionali di tutto il mondo si stanno adoperando per accelerare lo sviluppo del fotovoltaico. Negli ultimi anni è sorto un vero e proprio mercato del fotovoltaico: nel 2009 in Europa il fotovoltaico ha raggiunto la terza posizione, dopo eolico e gas, in termini di nuova potenza installata nell'arco di un anno.

Per quanto riguarda i prezzi, essi diminuiscono circa del 22% ogni volta che la produzione globale raddoppia; durante gli ultimi due anni, i prezzi sono diminuiti del 40% e ci si aspetta che la diminuzione arrivi al 60% entro il 2020.

Anche l'efficienza media dei moduli fotovoltaici è migliorata di qualche punto percentuale negli ultimi anni; allo stato attuale si aggira intorno al 17-19%.



source: Global Market Outlook for Photovoltaics until 2014, EPIA, May 2010.

Figura 2- Evoluzione della potenza fotovoltaica totale installata nell'ultimo decennio

Come si può osservare nel grafico di Figura 2, l'Europa, da cinque anni, detiene il primato con una potenza totale installata di circa 16 GW (circa il 70% della totale potenza installata mondiale); all'interno dell'Europa, la leadership spetta alla Germania con una potenza installata di quasi 10 GW, di cui circa 3.8 GW installati nel 2009 (2).

Al di fuori dell'Europa, il Giappone si posiziona terzo, con 484 MW installati e mostra un importante potenziale di crescita, grazie al supporto delle politiche attuali.

Il mercato statunitense, da parte sua, è decollato negli ultimi anni, con circa 475 MW installati nel 2009 e appare come un potenziale leader per il mercato dei prossimi anni. Da parte di Cina e India ci si aspetta un significativo sviluppo nell'arco dei prossimi cinque anni con enormi potenziali di crescita e importanti progetti in cantiere.

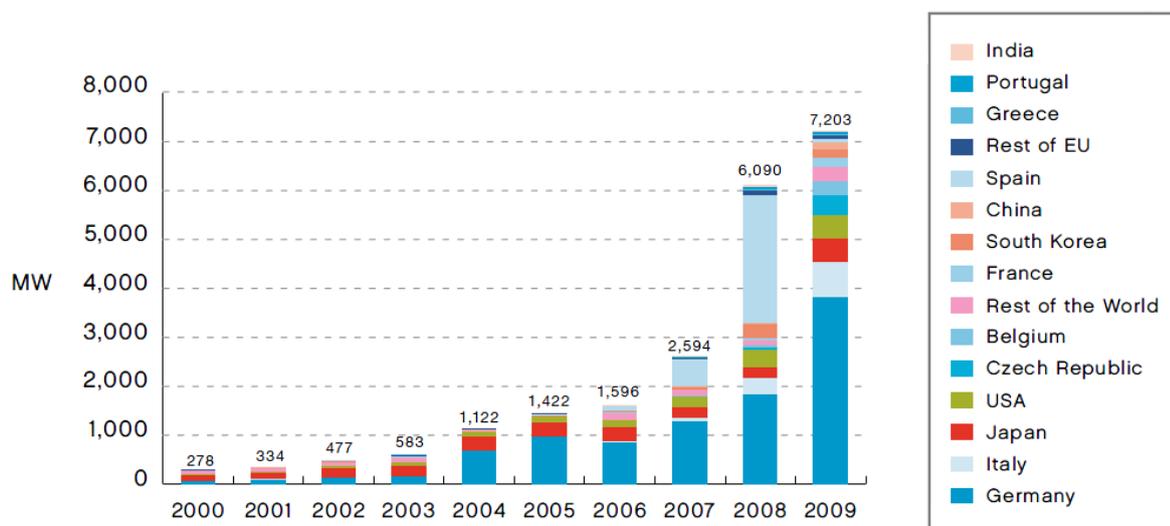


Figura 3- Evoluzione del mercato annuale nell'ultimo decennio

Nonostante la crisi economica, il mercato del fotovoltaico, nel 2009, è cresciuto circa del 15% rispetto al 2008 e la potenza totale installata mondiale è cresciuta del 45% fino ad arrivare a 22.9 GW. La crescita è principalmente dovuta al mercato tedesco, che in un anno è passata 1.8 GW installati (nel 2008) a 3.8 GW installati (nel 2009), rappresentando più del 52% del mercato mondiale.

1.1.2 Il mercato del fotovoltaico in Italia (2)

2010

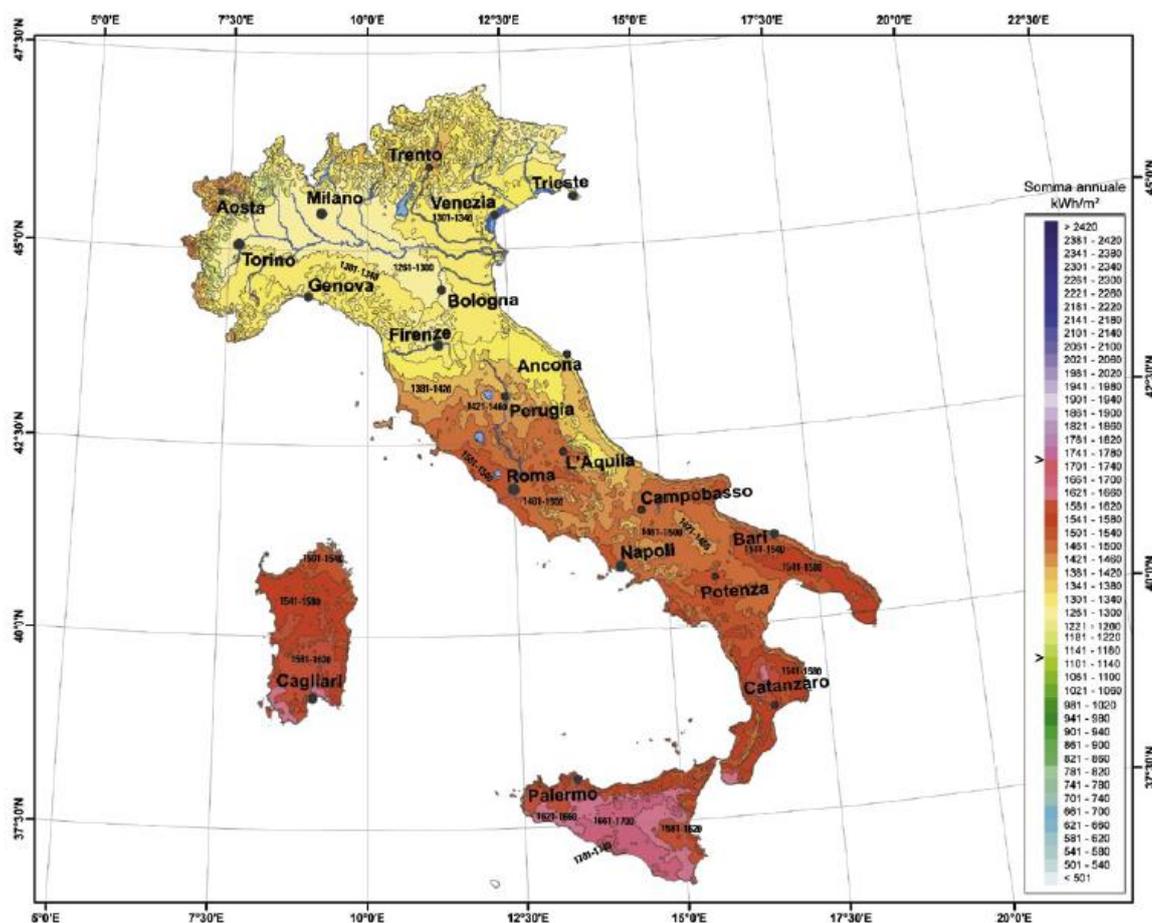


Figura 4- Mappa della radiazione solare in Italia (3)

L'Italia, oltre che per l'elevato irraggiamento solare, offre importanti attrattive dal punto di vista del fotovoltaico grazie al "Conto Energia" e allo "Scambio sul posto". Nel Gennaio 2009, il limite per lo scambio sul posto è stato innalzato a 200kW. Questo significa che il soggetto titolare di un impianto fotovoltaico può valutare l'energia che produce allo stesso prezzo di quella che consuma tradizionalmente dalla rete. Se lungo un lasso di tempo c'è un eccesso di potenza introdotta in rete, il titolare dell'impianto ottiene un credito (senza limiti di tempo) pari al valore della potenza in eccesso. Questo provvedimento può essere considerato piuttosto allettante sia per il settore privato che per quello pubblico.

Con i suoi 711 MW installati nel 2009 e 1500 MW nel 2010, l'Italia occupa il secondo posto in Europa e nel Mondo e appare come uno dei mercati più promettenti.

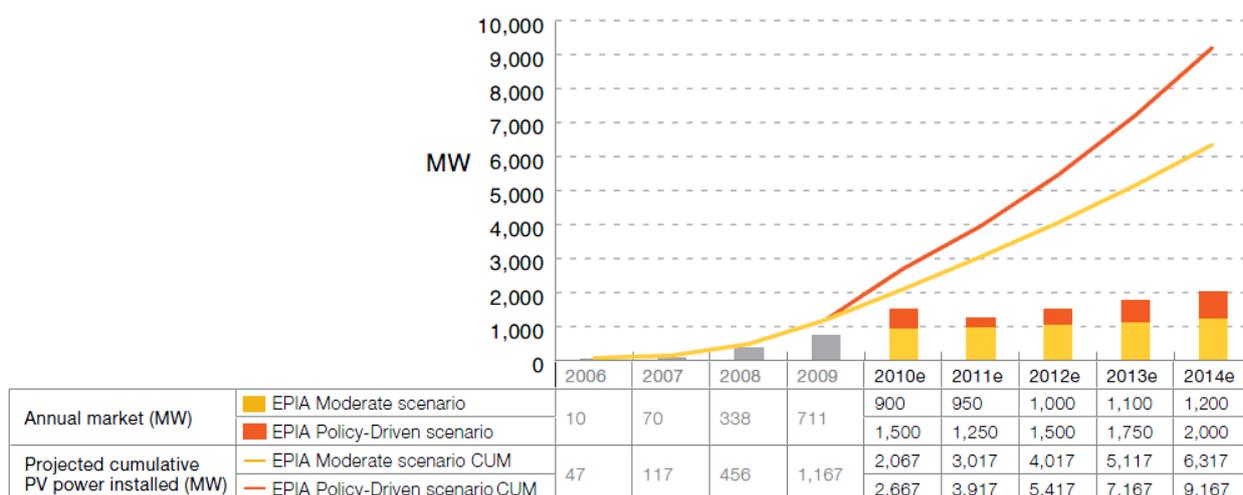


Figura 5- Le previsioni dell'EPIA per il mercato italiano (fine 2009)

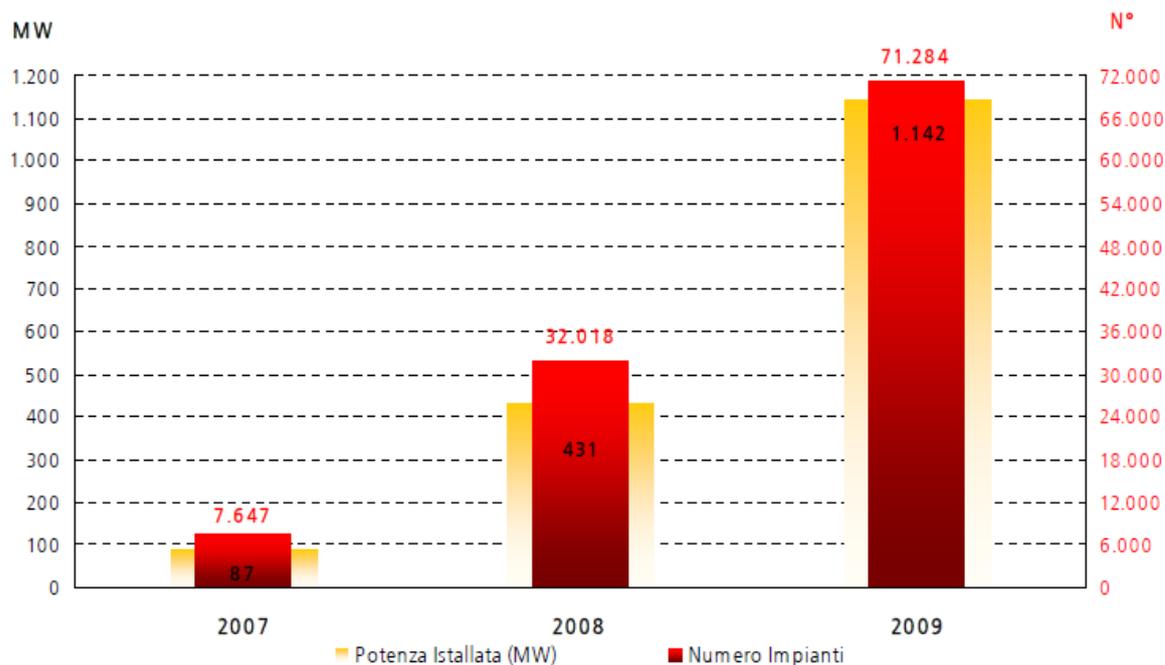


Figura 6-Evoluzione della potenza e della numerosità degli impianti fotovoltaici in Italia (4)

Secondo l'“Aggiornamento del numero degli impianti e della potenza installata al 28 febbraio 2011” – GSE (Gestore dei Servizi Energetici) attualmente in Italia vi sono, in

totale, 171.105 impianti in esercizio, per un totale di potenza installata di 3.797 MW; osservando il grafico di Figura 5 si nota come le previsioni dell'EPIA (European Photovoltaic Industry Association) non si discostino molto dalla realtà. Il mercato del fotovoltaico italiano è, quindi, un mercato in forte crescita.

1.2 Dalla scoperta dell'effetto fotovoltaico alle prime celle di Graetzel (5) (6)

Scoperto dal fisico francese Alexandre-Edmond Becquerel (1820-1891) nel 1839, l'effetto fotovoltaico è il processo fisico alla base della conversione da energia solare a energia elettrica: esso si realizza quando, a seguito dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente su un materiale (solitamente semiconduttore), un elettrone presente nella banda di valenza del materiale passa alla banda di conduzione.

La scoperta dell'effetto fotovoltaico avvenne per caso: il diciannovenne Becquerel, facendo degli esperimenti su una cella elettrolitica nella quale erano immersi due elettrodi di platino, si accorse che, esponendo la cella alla luce solare, l'intensità della corrente aumentava.

Nel 1873 Willoughby Smith (1828-1891) scoprì l'effetto fotovoltaico nel selenio. Nel 1876 William G. Adams (1836-1915), insieme a R. E. Day, un suo studente, scoprì che illuminando una giunzione tra selenio e platino si ottiene un effetto fotovoltaico. Queste due scoperte furono alla base della costruzione della prima cella solare al selenio, avvenuta nel 1883, per opera dell'inventore statunitense Charles Fritts (con un rendimento dell'1%). Vista la bassa efficienza ottenuta e gli elevati costi dei materiali, inizialmente, le ricerche per sfruttare in maniera pratica l'effetto fotovoltaico subirono un rallentamento, nonostante, dal punto di vista teorico, proseguissero.

Nel 1887 James Moser, partendo dalle conoscenze acquisite sui coloranti fotosensibilizzatori durante le ricerche nel campo della fotografia, eseguì i primi esperimenti riguardanti il loro utilizzo nel campo della fotoelettrochimica, ponendo così le basi per la creazione, un secolo dopo, delle prime celle fotoelettrochimiche di Graetzel. Egli utilizzò come colorante l'eritrosina, sostanza rossa che deriva dall'ossidazione della tirosina.

Il suo lavoro fu riconosciuto da Hishiki e Namba durante la Conferenza Internazionale sulla Fotosensibilizzazione dei Solidi a Chicago nel 1964. In seguito Gerisher, Tributsch

e Hauffe osservarono che il trasferimento di elettroni era il meccanismo alla base della sensibilizzazione.

La prima cella a stato solido era stata costruita nel 1876; le prime celle solari a base di silicio furono costruite negli anni quaranta del novecento, ma la vera svolta avvenne nel 1953, quando Daryl Chaplin, Calvin Fuller e Gerald Pearson, presso i Laboratori Bell, produssero una cella solare con un'efficienza del 4.5%. Il miglioramento era dovuto all'introduzione di impurità nel silicio, le quali rendono quest'ultimo un migliore conduttore di elettricità. La loro innovazione incoraggiò ricerche ulteriori nel campo e prima del 1960 le efficienze raggiunsero il 14%. Durante gli anni '60 le celle solari erano usate principalmente per fornire energia elettrica ai satelliti in orbita intorno alla Terra, fino a che la diffusione del silicio amorfo negli anni '80 introdusse le celle solari in dispositivi elettronici di uso quotidiano, come ad esempio calcolatrici tascabili e orologi. Nel 1989 fu raggiunta un'efficienza del 37%, utilizzando lenti per concentrare la luce del Sole.

Negli anni '90 Graetzel e O'Regan apportarono un importante contributo all'evoluzione delle celle fotoelettrochimiche (PEC – photoelectrochemical cell), creando la prima cella di Graetzel (7).

Nel 1991, infatti, presso l'Istituto di Chimica Fisica di Losanna, Michael Graetzel costruì la prima cella solare che convertiva energia luminosa in energia elettrica, attraverso un principio molto simile a quello della fotosintesi clorofilliana. I rendimenti ottenuti dopo i primi tentativi erano intorno al 7%.

Le celle fotoelettrochimiche di Graetzel, o DSSC (dye-sensitized solar cell), si propongono come una valida alternativa alle altre tecnologie, non solo dal punto di vista delle prestazioni, ma anche da quello dei costi delle materie prime e dei processi di fabbricazione.

2. Celle fotoelettrochimiche di Graetzel

2.1 Funzionamento

Una cella di Graetzel è composta da un livello poroso di nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2), impregnato di colorante, il quale assorbe la luce solare, come la clorofilla nelle piante; il biossido di titanio è immerso in una soluzione elettrolitica, sopra la quale vi è un catalizzatore (in genere a base di grafite o platino); il tutto è, in genere, racchiuso dentro una struttura a “sandwich” formata da due vetri conduttori che fungono da fotoanodo (vetro conduttore+ TiO_2) e catodo (vetro conduttore+strato di catalizzatore).

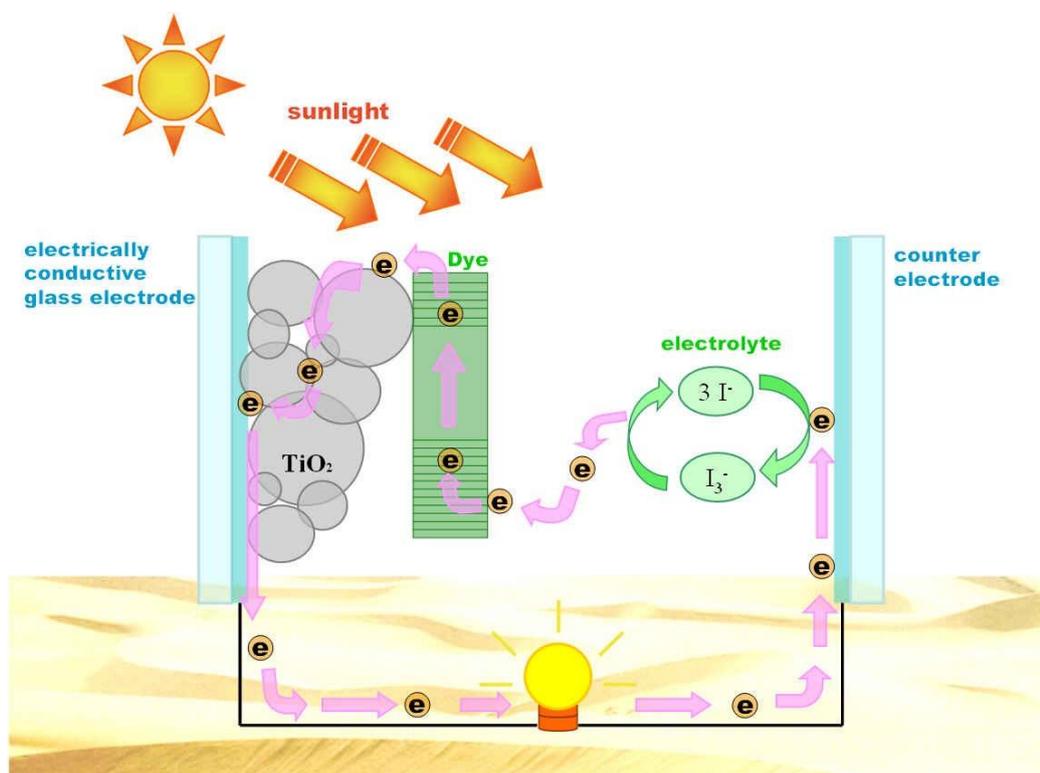


Figura 7- Schematizzazione del flusso di energia in una cella di Graetzel

Quando una cella di Graetzel viene esposta alla luce, i raggi passano attraverso il vetro conduttore e colpiscono il fotoanodo e lo strato di colorante (dye): le molecole di colorante assorbono i fotoni e, fotoeccitandosi, si portano a un livello energetico superiore. Si genera così una coppia vincolata di cariche libere costituita da una lacuna e da un elettrone (eccitone). In seguito si ha la separazione delle cariche nell'interfaccia fra colorante e semiconduttore: il tutto avviene tramite un processo

di ossidazione delle molecole di colorante eccitato con la conseguente iniezione di elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore. L'elettrone giunge così, attraverso il semiconduttore, allo strato di ossido conduttivo presente sul supporto di vetro. Tramite un collegamento elettrico esterno si ottiene un flusso di elettroni diretto verso il controlettrodo. Per permettere che il flusso continui e che la reazione non si fermi qui, al controlettrodo, l'elettrone (tramite il catalizzatore in grafite o platino) viene ceduto all'elettrolita, il quale contiene una coppia redox: avviene, quindi, una reazione di riduzione, attraverso la quale il colorante, precedentemente ossidato, viene ridotto; si ottiene, così, una continuità di funzionamento della cella e, quindi, una corrente generata.

Oltre alle reazioni che favoriscono il corretto funzionamento della cella, vi sono anche reazioni che si oppongono all'avanzamento degli elettroni e dalle quali si originano perdite all'interno della stessa: il colorante eccitato può decadere in maniera radiativa (luminescenza) o in maniera non radiativa prima di iniettare l'elettrone; l'elettrone iniettato può ricombinarsi con il colorante ossidato prima che esso si sia rigenerato; la specie chimica ossidante può intercettare l'elettrone iniettato (8).

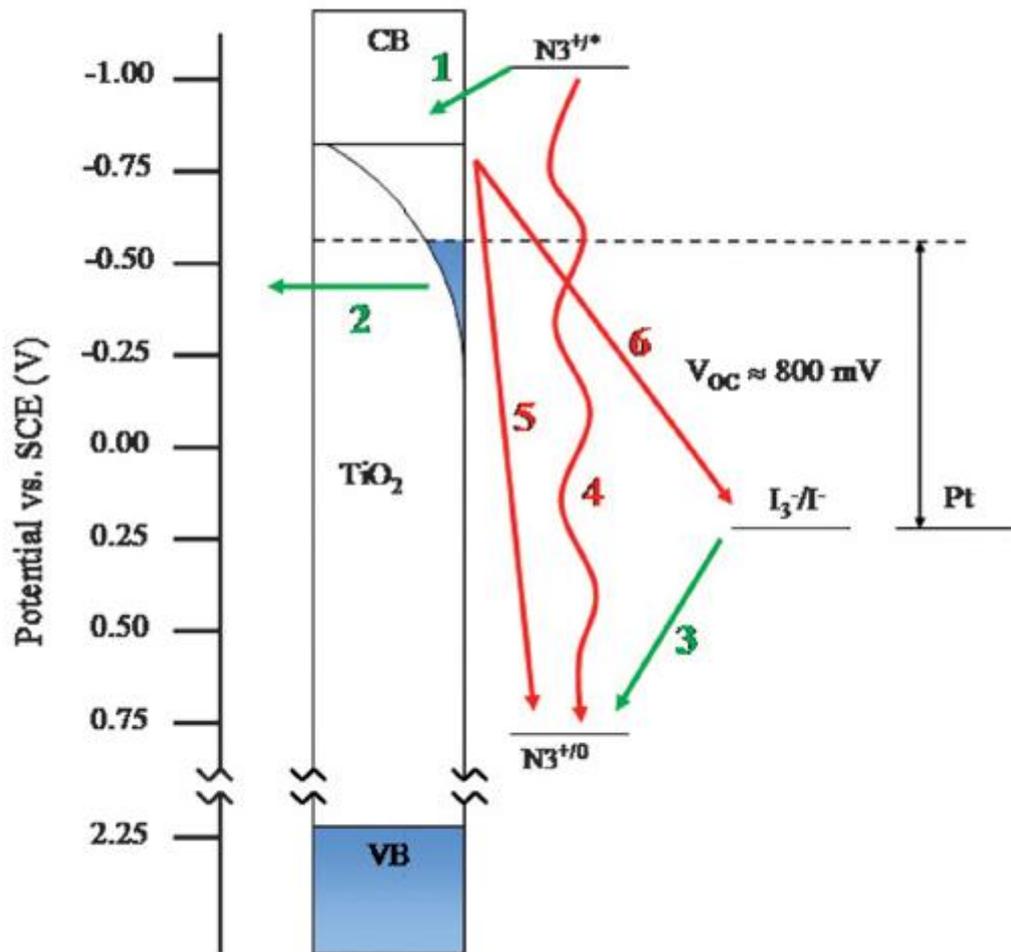


Figura 8 - Diagramma approssimativo dell'energia per una cella convenzionale. Le frecce verdi indicano i processi desiderati (1. Iniezione dell'elettrone, 2. Accumulo di cariche, 3. Rigenerazione), le frecce rosse quelli indesiderati (4. Luminescenza o decadimento non-radiativo, 5. Ricombinazione, 6. Intercettazione dell'elettrone da parte della specie chimica ossidante dell'elettrolita). (8)

2.2 Parametri importanti ai fini della caratterizzazione

L'efficienza globale di conversione (η) di una cella fotovoltaica, in generale, è pari al rapporto tra la massima potenza specifica nominale producibile dalla cella ($P_{sn} \rightarrow$ Potenza specifica nominale) e la potenza in ingresso (P_{in}), con entrambi i valori riferiti alle condizioni standard. Per condizioni standard si intende un irraggiamento di 1000 W/m^2 , una temperatura di cella di 25°C e un'irradiazione monocromatica definita dalla norma IEC 60904-3.

La potenza specifica nominale P_{sn} è pari a $V_m \times J_m$, avendo indicato con V_m e J_m , rispettivamente, la tensione e la densità di corrente nel punto di massima potenza generata.

La potenza in ingresso P_{in} è pari alla potenza solare totale (irraggiamento) incidente sulla cella, 1000 W/m^2 per una massa d'aria (AM) di 1,5.

L'efficienza è, quindi, pari a:

$$\eta = \frac{Vm * Jm}{Pin}$$

L'efficienza è esprimibile anche utilizzando il parametro FF (*fill factor* – fattore di riempimento) che lega il punto di funzionamento di potenza massima generata con i valori V_{oc} (tensione di circuito aperto) e J_{sc} (densità di corrente di corto circuito).

$$FF = \frac{Psn}{Voc * Jsc} = \frac{Vm * Jm}{Voc * Jsc}$$

L'efficienza è, quindi, esprimibile in funzione della tensione di circuito aperto V_{oc} , della densità di corrente di corto circuito J_{sc} e del fattore di riempimento FF:

$$\eta = \frac{Voc * Jsc * FF}{Pin}$$

Da quest'espressione si deduce che l'unica maniera per migliorare l'efficienza di una cella di Graetzel è aumentare i valori di J_{sc} , V_{oc} e/o FF.

In Figura 9 si possono osservare gli andamenti di corrente e potenza generata in funzione della tensione (curva di polarizzazione e curva della potenza). In prossimità del punto di massima potenza si hanno come coordinate i valori di V_m e I_m ; quando la corrente è pari a zero, il valore della tensione è V_{oc} (open-circuit voltage → tensione di circuito aperto) e quando la tensione è pari a zero, il valore della corrente è I_{sc} (short-circuit current → corrente di corto circuito). Dalla figura si può dedurre che il fattore di riempimento FF non è altro che il rapporto fra le aree dei rettangoli formati, rispettivamente, dalle coordinate V_m e I_m e dalle coordinate V_{oc} e I_{sc} .

Il massimo FF teoricamente raggiungibile è pari a 0.86; valori tipici si aggirano tra 0.75 e 0.85. Appare quindi evidente come non ci sia ampio margine di miglioramento dell'efficienza della cella dal punto di vista del fattore di riempimento (8).

Il modo più diretto per aumentare la densità di corrente di corto circuito J_{sc} è di assorbire al fotoanodo una frazione maggiore di luce incidente: lo spettro di assorbimento del colorante utilizzato rappresenta, quindi, un parametro fondamentale per il rendimento della cella.

L'altra modalità per aumentare l'efficienza della cella è aumentare il valore della tensione di circuito aperto V_{oc} , il quale è dato dalla differenza fra il potenziale di

ossidoriduzione dell'elettrolita, che corrisponde al suo potenziale di Nerst e il potenziale del livello di Fermi del semiconduttore. In condizione di circuito aperto, le velocità di iniezione di elettroni e di ricombinazione/intercettazione si equivalgono; i loro valori determinano la concentrazione di elettroni allo stato stazionario nel semiconduttore e, di conseguenza, il suo livello di Fermi (detto anche potenziale chimico dell'elettrone). Il livello di Fermi e quindi anche V_{oc} , possono essere incrementati aumentando la velocità di iniezione di elettroni o diminuendo la velocità di ricombinazione/intercettazione; le variazioni richieste per ottenere un rilevante aumento di V_{oc} sono, però, talmente elevate da non renderlo un metodo conveniente. Il parametro che determina effettivamente il potenziale è il tasso di iniezione di elettroni. Il secondo modo per aumentare V_{oc} è rendere il potenziale di ossidoriduzione dell'elettrolita più positivo (8).

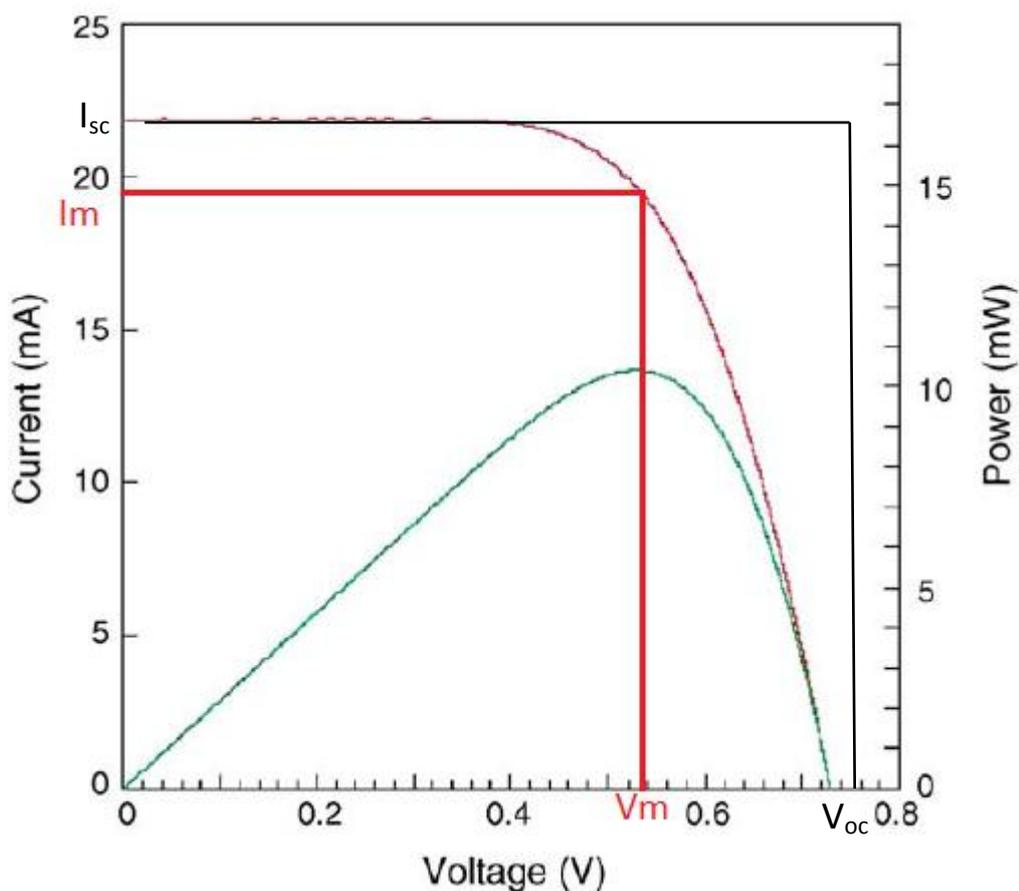


Figura 9- Curva viola: curva di polarizzazione di una cella di Graetzel. Curva verde: andamento della potenza generata dalla cella.

2.3 Stato attuale (8)

Le celle fotoelettrochimiche hanno destato molto interesse poiché offrono la possibilità di ottenere una buona conversione di energia solare ad un prezzo molto basso. Le prime celle di O'Regan e Graetzel avevano un'efficienza del 7%; negli anni successivi il lavoro del team di Graetzel la portò al circa 10% (1993). La massima efficienza mai raggiunta si aggira intorno all'11%. Mentre i tre principali componenti della porzione legata all'assorbimento dei fotoni (colorante, elettrolita e fotoanodo) sono stati profondamente studiati indipendentemente negli ultimi 15 anni, il dispositivo più efficiente rimane sostanzialmente immutato rispetto alla concezione originaria.

Nelle celle più efficienti, la luce è assorbita da un colorante organico a base di rutenio (i più utilizzati sono il black dye e il N3), adsorbito su un film di semiconduttore, che a sua volta è formato da uno strato, spesso circa 12 μm , di nanoparticelle di TiO_2 di 10-20 nm di diametro, coperto da uno strato spesso circa 4 μm di particelle più grandi (~400 nm di diametro) le quali rispediscono i fotoni nel film trasparente (*scattering*) (8).

L'accoppiamento tra i coloranti di rutenio e il semiconduttore di TiO_2 è molto forte e stabile; per agevolare l'adsorbimento del colorante sul fotoanodo, sono comunemente impiegati additivi basati su composti di guanidina. Quest'ultima ha anche l'effetto di aumentare la V_{oc} perché riduce la cosiddetta *dark current*, vale a dire il flusso di cariche dal controlettrodo al fotoanodo che si ha quando la cella non è illuminata (e viene trattata quindi come un bipolo passivo).

Come già detto, il film di semiconduttore al fotoanodo è composto, in genere, di biossido di titanio (TiO_2), il quale gode di grande stabilità chimica, stabilità termica, resistenza alla corrosione, non tossicità, biocompatibilità e costo ridotto. La qualità del deposito di TiO_2 è determinante per l'efficienza stessa della cella, poiché influenza la velocità di ricombinazione e l'efficienza del processo di iniezione di elettroni.

La funzione dell'elettrolita consiste nel trasferire gli elettroni dal controlettrodo al colorante ossidato, per completare il circuito elettrochimico. Ci sono due requisiti per un elettrolita efficace: esso deve ridurre i cationi di colorante prima che questi si ricombinino con un elettrone nel fotoanodo e, nello stesso tempo, deve impedire alle porzioni ossidate di elettrolita di intercettare elettroni dal fotoanodo (8). I migliori risultati si sono ottenuti con un elettrolita liquido, composto di un solvente (generalmente organico e non acquoso) nel quale è disciolta la coppia redox triioduro/ioduro. Il solvente più utilizzato è l'acetonitrile, seguito da metossiacetonitrile, metossipropionitrile e butironitrile.

Il catalizzatore che ricopre lo strato di ossido conduttivo al controlettrodo ha la funzione di favorire la reazione di riduzione del triiodio in ioduro; in genere esso è realizzato in platino, il quale è anche in grado di riflettere di nuovo all'interno della cella i fotoni non assorbiti subito dal colorante.

Le celle realizzate secondo questi criteri, forniscono, in genere, una tensione elettrica di circuito aperto V_{oc} pari a circa 0,75 V.

3. Realizzazione di una cella in laboratorio

3.1 Scelta dei materiali e delle indicazioni da seguire (9) (10) (11) (12)

Per la realizzazione delle celle fotoelettrochimiche di Graetzel in laboratorio secondo lo stato dell'arte, sono state seguite le linee guida riportate nella tesi di Matteo Bortolato "Sviluppo, realizzazione e caratterizzazione sperimentale di una cella fotovoltaica di Graetzel", portata a termine nello stesso laboratorio l'anno precedente.

Si sono prese in considerazione, inizialmente, le "Tabelle di efficienza delle celle solari" di Green et al. (2009), che elencano i gruppi di ricerca che hanno realizzato le celle solari con le efficienze migliori, divise per categorie. L'indicazione che se ne ricava per quel che riguarda le DSSC è che la migliore efficienza è di 10,4%, raggiunta dal gruppo di ricerca di Islam et al. nei laboratori della Sharp, in Giappone. Fra le pubblicazioni del gruppo di ricerca giapponese sono presenti anche descrizioni di dispositivi con un'efficienza di 11,4%. I coloranti più utilizzati sono N3 e black dye; quest'ultimo è quello che garantisce le migliori prestazioni (13). Poiché alcuni passaggi del brevetto di Islam et al. non chiariscono nei dettagli come alcuni dei materiali sono ottenuti, si è deciso di utilizzare anche la pubblicazione di Nazeeruddin et al. (2005) come supporto (10). Per la realizzazione del contro elettrodo si sono seguite le indicazioni di Papageorgiou et al. (1997).

3.1.1 Vetri conduttivi (11)

I supporti conduttivi per gli elettrodi della cella sono costituiti da vetrini conduttori forniti in lastre da Hardglass di Villafranca Padovana. Le lastre sono tagliate in pezzi di 5 cm x 5 cm per i fotoanodi e di 5 cm x 6 cm per i contro elettrodi. I vetrini sono spessi 4 mm e sono dotati sul lato conduttore di un deposito di ossido di stagno fluorurato trasparente; la resistenza superficiale nominale è pari a 15 Ω/cm^2 .

3.1.2 Il fotoanodo (11)

Per realizzare il fotoanodo si è stesa una pasta di biossido di titanio su un vetrino conduttore. La pasta è ottenuta dall'unione di due soluzioni colloidali di TiO_2 , caratterizzate da una diversa dimensione media delle particelle: una soluzione contiene particelle nanometriche cristalline con diametro medio di 15 nm-20 nm, mentre l'altra ha particelle mediamente submicrometriche, attorno ai 300 nm-400 nm. La tecnica di fabbricazione della pasta per il fotoanodo di riferimento è descritta negli articoli di Barbè et al. (1997) e Burnside et al. (1998). Si realizzano un colloide acido con dimensione nanometrica delle particelle e un colloide basico, con dimensione submicrometrica dei cristalli di TiO_2 (14) (15).

- **Colloide acido**

A temperatura ambiente, 11 ml di isopropossido di titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Carlo Erba, puro) sono aggiunti in un becher contenente 72 ml di una soluzione acquosa 0,1 M di acido nitrico (HNO_3 , Carlo Erba, concentrato al 65%), sotto forte agitazione per ottenere una reazione di idrolisi con immediato deposito di biossido di titanio. Nella reazione, è liberato anche isopropanolo, un alcol volatile che evapora rapidamente a temperatura ambiente. Subito dopo l'idrolisi, il semiliquido bianco risultante è scaldato a 80°C e posto sotto energica agitazione per 8 ore per conseguire la peptizzazione, ossia la distruzione degli agglomerati e la dispersione delle piccolissime particelle primarie. In questa fase il semiliquido non va coperto e in seguito all'evaporazione si ottiene un liquido traslucido di colore azzurro cielo. Si deve prestare attenzione ad aggiungere, di tanto in tanto, qualche millilitro d'acqua per non seccare completamente il contenuto nel becher. Il liquido ottenuto è filtrato mediante un setto poroso in vetro per eliminare gli agglomerati eventualmente non peptizzati; si recupera il filtrato e si aggiunge acqua fino ad ottenere una concentrazione finale di 5% in peso di TiO_2 . Dal momento che l'idrolisi è realizzata in una quantità d'acqua decisamente superiore a quella stechiometrica, si può ipotizzare a ragione una resa del 100%. Il numero delle moli di TiO_2 ottenute è pertanto pari al numero di moli del precursore reagente: partendo da 12 ml di isopropossido di titanio (0,0396 mol) si ottengono 3,16 g di biossido di titanio.

Per raggiungere una concentrazione di 5% in peso di TiO_2 , si deve aggiungere acqua bidistillata al filtrato fino ad un volume finale di 60 ml. La soluzione ottenuta è versata in un'autoclave teflonata (Berghof, $t_{\text{max}}=250^\circ\text{C}$) che è poi posta in forno a 240°C per far crescere idrotermicamente le particelle fino a dimensioni comprese tra 10 nm e 25 nm. Durante il processo in autoclave, le particelle si sedimentano a formare agglomerati bianchi.

La ridispersione delle particelle di TiO_2 è ottenuta grazie ad un sonicatore a punta di titanio (Bandelin electronics, potenza massima 200 W) con la seguente successione operativa: 2 minuti ad impulsi di 175 W della durata di 0,1 s; 2 minuti ad impulsi di 180 W della durata di 0,2 s e un minuto ad impulsi di 180 W della durata di 0,4 s. Lo strumento funziona con tempo morto variabile, in modo che il tempo di ciclo per un impulso sia sempre di 1 secondo. Dopo la sonicazione, si ottiene una sospensione colloidale di colore bianco-azzurro.

- **Colloide basico**

Una quantità di 12 ml di isopropossido di titanio è fatta reagire sotto agitazione con 24 ml di acqua bidistillata, per la durata di un'ora. Per idrolisi, si forma un deposito bianco di biossido di titanio, che ha una massa pari a 3,16 g ipotizzando ragionevolmente una resa del 100% nella reazione. La soluzione risultante è filtrata con un filtro di carta (Schleicher&Schüll, blauband 589/3) adagiato su un supporto ceramico. Il filtro di carta è prelevato e fatto seccare in forno a 60°C per un'ora e trenta minuti, dopo di che la polvere bianca di TiO_2 può essere recuperata mediante una palettina di plastica e grossolanamente frantumata su un vetrino Petri. Il solido recuperato viene equamente diviso in due provette di plastica da 50 ml; in ciascuna provetta sono versati 25 ml di acqua bidistillata prima di inserirle in un centrifugatore per 45 minuti a 4500 rpm. Al termine del processo, la polvere bianca sul fondo della provetta è completamente separata dall'acqua. Si ottiene in questo modo un lavaggio del biossido di titanio che serve a rimuovere eventuali impurità presenti sul filtro di carta o depositatesi sulla polvere durante l'essiccazione a 60°C . Dopo il lavaggio, l'acqua separata è eliminata, si aggiungono ancora 25 ml di acqua per ciascuna provetta, si agitano le provette per riportare il TiO_2 in sospensione e si ripete il processo di lavaggio nelle stesse condizioni in totale per tre volte. Alla fine, il biossido di titanio è recuperato con 18 ml di acqua in ogni provetta: la sospensione è posta in un'autoclave rivestita internamente di teflon con l'aggiunta di 2,4 ml di una soluzione acquosa 0,6 M di idrossido di tetrametilammonio ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, Aldrich). Viene aggiunto qualche millilitro d'acqua per portare tra 7 e 8 il pH della soluzione, misurato con cartina tornasole. Il volume finale è di 40 ml e la concentrazione in peso di biossido di titanio è di circa 7%. In autoclave avvengono due processi: in un primo momento si realizza la peptizzazione operando ad una temperatura di 135°C per 6 ore. Al termine di questa prima fase, il liquido assume un colore bianco-blu traslucido. In seguito, la sospensione è trattata termicamente in autoclave a 240°C per 4,5 ore per la maturazione idrotermica delle particelle, che ne conferisce dimensioni diametrali medie submicrometriche. Il colloide basico risultante è bianco latte con riflessi azzurri, ha un pH di 13-14 ed emana un forte odore di pesce, per la degradazione dell'idrossido di tetrametilammonio in forme amminiche.

Pasta finale di biossido di titanio

Si prelevano 30 ml di colloide acido e 20 ml di colloide basico, in modo che ogni colloide contenga 1,44 g di biossido di titanio e si mescolano direttamente in fase acquosa, aggiungendo 3-4 ml di acido nitrico concentrato per mantenere il pH pari ad 1. L'aggiunta di acido e la miscelazione a pH basso evitano la formazione di agglomerati e garantiscono una buona dispersione delle particelle di TiO_2 . Il liquido ottenuto è scaldato sotto agitazione a 70°C fino a raggiungere per evaporazione un volume finale di 25 ml e una concentrazione di 12% in peso di TiO_2 circa. Al colloide finale si aggiungono 50 ml di etanolo (Fluka), si divide il liquido in parti uguali entro 4 provette da 50 ml che si pongono di seguito nel centrifugatore per 35 minuti a 5000 rpm. La procedura di lavaggio si ripete altre due volte nelle stesse condizioni, allo scopo di eliminare l'acqua presente e passare il colloide in fase alcolica. Dopo il terzo lavaggio, il biossido di titanio è recuperato in un pallone mediante 15 ml di etanolo per provetta ed è miscelato ad una soluzione di 1,35 g di etilcellulosa (Aldrich) in 18 ml di etanolo e 11 ml di α -terpineolo (SAFC, purezza >96%). Le particelle del colloide finale devono essere ridisperse con un agitatore ad alta velocità (Yellowline by Ika) operando per 10 minuti a 13500 rpm e per 5 minuti a 20500 rpm. Il pallone contenente il colloide perfettamente disperso viene collegato in una linea a vuoto per fare evaporare l'etanolo a temperatura ambiente alla pressione di 5×10^{-2} mbar ed ottenere una pasta bianca finale con 15-20% in peso di TiO_2 .

La fase successiva consiste nel depositare il semiconduttore entro un'area di circa 9cm^2 definita mediante una cornice applicata sulla faccia conduttrice della lastrina FTO, utilizzando un vetrino da microscopio come spatola. In questa maniera, lo spessore dello strato di TiO_2 depositato è lo stesso della cornice. La cornice è realizzata costruendo una maschera di scotch da pacchi, il cui spessore è misurato al calibro digitale ed è pari a $30 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$. In accordo con la letteratura, si prevede che le prestazioni delle celle fabbricate siano inferiori per il maggiore spessore di TiO_2 e per la diversa metodologia impiegata nella stesura della pasta di semiconduttore. Lo strato ottenuto è posto in forno per essere asciugato gradualmente a 100°C per 15 minuti e a 150°C per altri 15 minuti. I vetrini con il deposito di TiO_2 sono portati gradualmente a 325°C e tenuti a questa temperatura per 5 minuti, poi a 375°C e tenuti in questa condizione per 5 minuti. Infine gli strati di biossido di titanio subiscono un trattamento termico a 450°C per 20 minuti. Nelle ultime tre fasi si compie la sinterizzazione del semiconduttore, attraverso la quale la matrice di TiO_2 diventa più compatta e cristallina ed aumenta la sua conducibilità elettrica.

Dopo il raffreddamento fino a temperatura ambiente, i vetrini vengono coperti con una maschera di nastro adesivo trasparente a scopo protettivo, in modo che sia

scoperta solo l'area del fotoanodo. Il biossido di titanio viene impregnato con alcune gocce di soluzione 0,05 M di tetracloruro di titanio (TiCl_4 , Aldrich) in n-eptano e scaldato leggermente a 40-50°C in ambiente umido. La soluzione utilizzata è preparata diluendo una soluzione 2 M di TiCl_4 in n-eptano preparata in dry box.

3.1.3 Il colorante (11)

Si è deciso di acquistare il colorante N3, molto meno costoso, con il quale Islam et al. (2007) hanno raggiunto rendimenti attorno a 10%.

La procedura prevede di produrre una soluzione di N3 e di immergere i vetrini con lo strato di TiO_2 , modo che il fotosensibilizzatore si adsorba per gravità sulla superficie del semiconduttore nell'arco di qualche ora. Per facilitare l'adsorbimento, in sede preliminare il colorante viene combinato con guanidina: si crea un composto che si lega allo strato di biossido di titanio e riduce l'intensità di corrente nera, cioè la corrente tra il contro elettrodo e il fotoanodo che si ha anche a cella non illuminata. La combinazione tra colorante ed additivo porta nel complesso a migliori prestazioni fotovoltaiche. Una prima soluzione è preparata sciogliendo sotto agitazione 0,034 g (0,175 mol) di idrocloruro di guanidina ($\text{CH}_6\text{N}_3\text{Cl}$, Aldrich, purezza >99%) in 5 ml di acqua bidistillata. Una seconda soluzione è fatta mescolando sotto agitazione 0,1235 g di N3 (Dyesol) in 5 ml di acqua pura. Durante l'agitazione della soluzione, si aumenta il pH mediante l'aggiunta di poche gocce di una soluzione acquosa 0,1 M di idrossido di sodio (NaOH, Carlo Erba, purezza >97%), fino a completare la dissoluzione del colorante. Le due soluzioni sono mescolate e la soluzione risultante è lasciata in reazione per trenta minuti a 70°C, in un luogo buio. Di fatto, durante la preparazione della soluzione per l'adsorbimento del fotosensibilizzatore, si è sempre prestata attenzione ad evitare l'esposizione del composto a radiazioni ultraviolette, per evitare qualsiasi possibilità di degradazione della molecola metallorganica. Non appena la soluzione di reazione si riporta a temperatura ambiente, viene filtrata con un filtro di carta appoggiato su un setto poroso. Il solido recuperato è seccato sotto vuoto per eliminare l'acqua presente.

Il composto ottenuto è sciolto in 80 ml di etanolo per ottenere una soluzione finale con una concentrazione di 5×10^{-4} mol/l circa. A questo punto, ciascun vetrino con lo strato di TiO_2 realizzato in precedenza è posto in un piccolo contenitore di plastica ed immerso in 20 ml di soluzione etanolica di fotosensibilizzatore per 5-6 ore, per completare la fabbricazione del fotoanodo di semiconduttore. Al termine dell'adsorbimento, ciascun vetrino è pulito con acqua bidistillata e acetone per rimuovere la polvere di colorante in eccesso e posto in una scatola al buio prima dell'assemblaggio finale.

3.1.4 L'elettrolita (11)

La soluzione elettrolitica liquida impiegata contiene la coppia redox ioduro/trioduro. In 25 ml di acetonitrile (VWR, gradient grade), sono sciolti sotto agitazione a temperatura ambiente 0,335 g di ioduro di litio (Janssen, purezza 99%) e 0,317 g di iodio (Acros Organics, bisublimato) per ottenere la coppia redox I_3^-/I^- . Si aggiungono subito dopo 1,83 ml di 4-tert-butilpiridina (TBP) (Aldrich, purezza 96%). Infine, si aggiungono 4 g di ioduro di dimetil-propil-imidazolo (DMPII, Io.Li.Tec., purezza >98%).

3.1.5 Il catalizzatore (11)

Il controelettrodo è costituito da un vetrino conduttore sul quale viene depositato uno strato di platino che funge da catalizzatore per la reazione di riduzione della specie chimica ossidante dell'elettrolita (I_3^-) ed è indispensabile a garantire la continuità di funzionamento del dispositivo. Il platino si è rivelato il catalizzatore migliore in sistemi elettrochimici di qualsiasi genere contenenti elettroliti a base di iodio. Il metodo Papageorgiou prevede di depositare il catalizzatore da una soluzione precursore 5 mM di acido esacloroplatinico in isopropanolo anidro. Una quantità compresa fra i 5 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ e i 10 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ è sparsa sul supporto di vetro conduttore preliminarmente scaldato a 50°C. Il sistema viene successivamente lasciato asciugare in aria a temperatura ambiente per 3 minuti. In stufa, il vetrino è quindi sottoposto ad un trattamento termico che prevede di portare gradualmente la temperatura fino a 385°C e di mantenerla a tale valore per 15 minuti circa. Non appena il supporto conduttore si riporta a temperatura ambiente, si dispone di un controelettrodo pronto all'uso, caratterizzato da elevata stabilità chimica, buona resistenza meccanica e ottima aderenza al substrato di ossido di stagno fluorurato del vetrino. Dal punto di vista strutturale, il catalizzatore è costituito da nanoaggregati di platino ottenuti per trattamento termico (detti clusters). Per il basso carico di platino (meno di 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), il controelettrodo risulta otticamente trasparente ed economicamente molto conveniente. Accanto a questa procedura standard, Papageorgiou ammette la possibilità di partire anche da soluzioni-precursore diverse.

Nel presente lavoro, si è scelto di partire dal potassio tetracloroplatinato (K_2PtCl_4 , ABCR, purezza 99,9%). Questo sale è insolubile in isopropanolo anidro, per cui la soluzione conterrà la minore quantità possibile di acqua bidistillata. Si sciolgono 10 mg di potassio tetracloroplatinato inizialmente in acqua, poi, sotto agitazione, si aggiunge isopropanolo, finché il sistema diventa torbido, formando un colloide in cui il platino non è più in soluzione. Si aggiunge ancora qualche millilitro d'acqua fino a che la soluzione torna limpida e si procede aggiungendo ancora isopropanolo. Si segue questa procedura fino ad arrivare a 25 ml di volume finale. È necessario utilizzare in breve tempo la soluzione, perché dopo 1 ora il platino tende già a

depositarsi sul fondo in forma metallica, in grandi agglomerati neri. Il vetrino utilizzato per il controlettrodo è stato forato in precedenza, sottoposto a trattamento in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti e lavato. Il foro servirà per introdurre l'elettrolita dopo aver sigillato i due vetrini uno sopra l'altro. Prima e durante lo spruzzamento della soluzione precursore, il vetrino è scaldato ad una temperatura di 100°C-120°C, in modo da facilitare l'evaporazione rapida dei solventi. Per realizzare lo strato di catalizzatore per un singolo supporto conduttore, si pongono all'interno del serbatoio dell'aerografo 6 ml di soluzione. Al termine della deposizione con aerografo, il vetrino viene posto in stufa, portato gradualmente a 385°C e mantenuto in questa condizione termica per 15 minuti. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, è necessario lavare il supporto conduttore con acqua bidistillata per eliminare tracce di cloruri e di potassio residue che potrebbero portare problemi ai processi elettrochimici nel dispositivo finale. In 6 ml di soluzione, ci sono 2,4 mg di potassio tetracloroplatinato. Il controlettrodo finale si presenta trasparente ed il catalizzatore sembra uniformemente depositato sulla sua superficie.

3.2 Assemblaggio della cella (11)

Per sigillare il vetrino con il deposito di biossido di titanio fotosensibilizzato dal colorante al rutenio e il vetrino forato con il catalizzatore in platino termicamente nanoaggregato, si impiega una resina ionomera che consente operazioni di saldatura a bassa temperatura. Il Surlyn 1901 (Dupont De Nemours, spessore 50 µm) ha caratteristiche particolarmente favorevoli: richiede una temperatura di interfaccia per la saldatura di 90-100°C ed è chimicamente inerte nei riguardi delle specie chimiche presente nella cella, in particolare dello iodio nell'elettrolita. La resina ionomera agisce da distanziatore fra l'anodo e il catodo della cella di Graetzel e definisce quindi lo spessore elettrochimicamente attivo del dispositivo.

Si ritaglia una cornice di Surlyn 1901 di 5 cm x 4 cm e larga 0,5 cm e si adagia sul fotoanodo; la si appoggia sopra il controlettrodo forato, lasciando uno spazio adeguato per i contatti elettrici. Si tengono saldamente uniti i due elettrodi e si sigilla la cella applicando calore esclusivamente lungo i lati della cornice di Surlyn. I supporti conduttori utilizzati hanno spessore elevato (4 mm) e pertanto la temperatura superficiale dello scaldatore, atta a garantire la saldatura all'interfaccia, deve essere almeno di 130°C. La metodologia seguita trova spiegazione dal fatto che il colorante metallorganico ottenuto combinando N3 con guanidina ha molecole molto grandi che possono spaccarsi a temperature sopra 100°C, causando la perdita delle ottime proprietà di fotosensibilizzazione desiderate.

Dopo la saldatura, si attende che il sistema ritorni a temperatura ambiente e si introducono poche gocce di elettrolita dal foro al controlettrodo. La cella viene posta in un contenitore nel quale viene fatto il vuoto con una pompa a membrana per 10-15 secondi, fin quando si notano piccole bolle fuoriuscire dal foro. La nuova immissione di aria dall'ambiente esterno spinge l'elettrolita a diffondere in tutta l'intercapedine interna creata con la saldatura. Per ottenere una distribuzione omogenea ed uniforme della soluzione elettrolitica è possibile ripetere l'operazione.

Il foro del controlettrodo viene tappato con un piccolo tondino in teflon, ricoperto da un film di polietilene: questo polimero è uno dei pochi che non lasciano diffondere lo iodio e che assicura il confinamento dell'elettrolita nella cella. Sulla superficie esterna del controlettrodo viene incollato con colla bicomponente un vetrino da microscopio (spessore 1 mm) di dimensioni 5 cm x 2,5 cm a protezione del sottile strato di polietilene che potrebbe essere danneggiato da abrasioni accidentali del fondo della cella.

3.3 Verifica del funzionamento e curva di polarizzazione

Per un'immediata verifica del funzionamento, si è esposta la cella alla luce di una lampada da tavolo e con un multimetro digitale si sono misurati i valori di tensione di circuito aperto V_{oc} pari a circa 0,65 V e di corrente di corto circuito I_{sc} pari a circa 18 mA, ma molto variabili secondo la distanza dalla lampada.

A causa delle condizioni metereologiche nel periodo di fabbricazione delle prime celle, non è stato possibile eseguire immediatamente le misurazioni alla luce solare. Le celle sono state quindi conservate all'interno di involucri che le tenessero al riparo dalla luce stessa, la quale avrebbe potuto accelerarne il deterioramento. Nonostante la consapevolezza del deterioramento delle celle, si è deciso di eseguire comunque i test durante le prime giornate di sole, a circa due settimane dalla creazione delle prime celle con l'obiettivo di ottenere una curva di polarizzazione I-V e di calcolare l'efficienza e il fattore di riempimento della cella.

Il 9 febbraio 2011 tra le ore 11:53 e le ore 12:16 sono state effettuate le misurazioni necessarie per ottenere la curva di polarizzazione della cella.

La cella è stata montata su un supporto inclinato, in maniera tale da garantire la perpendicolarità dei raggi solari sulla superficie del fotoanodo, dopodiché è stata collegata in serie con un reostato e con un multimetro digitale (196 System DMM, Keithley Instruments). La presenza del reostato, di resistenza variabile da 0 a 2500 Ω

ha permesso di raccogliere i dati di corrente e tensione in più punti di funzionamento, per riuscire ad ottenere una curva abbastanza precisa. Per il rilevamento della radiazione solare si è utilizzato un piranometro CM11 Kipp&Zonen.

Per ogni punto di funzionamento (quindi per ogni posizione del reostato) si sono raccolti tre valori di tensione e corrente, al fine di ottenere un andamento più preciso della curva, e il valore della radiazione solare totale sul piano della cella.

La temperatura durante tutto il periodo di misurazione si è mantenuta intorno agli 11,5°C con una radiazione solare media di 941 W/m².

Per ottenere i valori di tensione e corrente per unità di superficie (cm²), secondo gli standard di misurazione, la cella è stata coperta con un cartoncino quadrato che lascia esposta alla luce solo l'area di apertura al centro, pari ad 1 cm².

I dati possono essere considerati attendibili, non essendoci state importanti variazioni di radiazione solare nell'arco della misurazione.

La curva di polarizzazione ottenuta è quella di Figura 10.

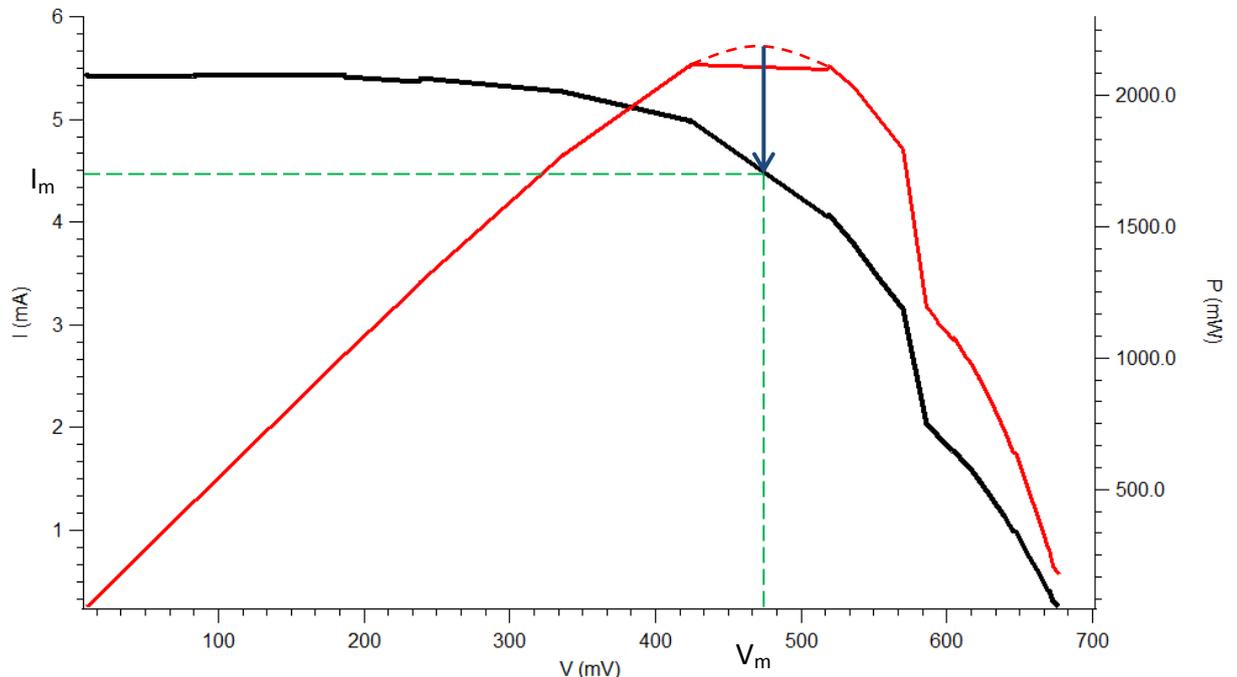


Figura 10- Curva di polarizzazione ottenuta per la cella di Graetzel fabbricata in laboratorio (linea nera) e andamento della potenza (linea rossa)

L'andamento della curva di polarizzazione ottenuta rispecchia, qualitativamente, gli andamenti reperibili in letteratura.

Per poter trovare il punto di massima potenza, necessario per il calcolo del fattore di riempimento della cella, l'andamento della potenza in prossimità del massimo, è stato ipotizzato qualitativamente confrontabile a quello della linea tratteggiata in Figura 10.

Una volta trovato il punto di massima potenza, sono stati ricavati i valori di V_m e I_m :

$$V_m = 474 \text{ mV} \quad I_m = 4,48 \text{ mA.}$$

I valori di V_{oc} e I_{sc} sono:

$$V_{oc} = 677 \text{ mV} \quad I_{sc} = 5,43 \text{ mA}$$

Il fattore di riempimento:

$$FF = \frac{P_{sn}}{V_{oc} * J_{sc}} = \frac{V_m * J_m}{V_{oc} * J_{sc}} = \frac{4,48 * 474}{677 * 5,43} \cong 0,58$$

A questo punto possiamo, quindi, calcolare l'efficienza della cella:

$$\eta = \frac{V_{oc} * J_{sc} * FF}{P_{in}} = \frac{0,677 * 0,00543 * 0,58}{0,0941} = 2,26 \%$$

Il valore di efficienza ottenuto è molto basso, così come era stato previsto, a causa del lasso di tempo, quantificabile in due settimane, passato dal giorno della fabbricazione della cella alle misurazioni.

Il fattore di riempimento, invece, non discostandosi troppo dagli standard ritrovabili in letteratura (≈ 0.70) potrebbe indicare che la cella è stata assemblata in maniera corretta e non vi sono eccessive perdite dovute a difetti di montaggio della cella.

4. Circuito equivalente

4.1 Modellizzazione di celle fotoelettrochimiche con un circuito equivalente

Per ottimizzare le prestazioni delle celle è necessaria una migliore comprensione dei parametri interni come ad esempio concentrazione e densità di corrente delle singole cariche. L'utilizzo di un circuito equivalente permette una più approfondita analisi del funzionamento di una cella, andandone a individuare le varie fonti di perdita e i possibili margini di miglioramento. Grazie al circuito equivalente, inoltre, è possibile simulare il funzionamento della cella in determinate condizioni e prevederne il comportamento.

Per le celle di Graetzel sono stati ricavati alcuni differenti modelli di circuito equivalente; nel 1994 Sodergren *et al.* hanno presentato un semplice modello di DSSC che permette il calcolo della caratteristica I-V (curva di polarizzazione) e dell'efficienza. Il modello presuppone una distanza di diffusione degli elettroni liberi costante e, inoltre, la stessa distanza di diffusione è supposta più piccola dello spessore dello strato attivo (16). Nel modello citato le cariche vengono trasportate solo dalla diffusione, dato che il campo elettrico è fissato a zero. Simili modalità di trasporto delle cariche sono state ipotizzate anche da Aboul-Seoud *et al.* (17). Tuttavia il loro modello è basato sulla soluzione analitica utilizzata per le celle solari convenzionali e non include le limitazioni alla diffusione ionica introdotte dall'elettrolita. Papageorgiou *et al.* hanno studiato il trasporto di massa nell'elettrolita, nelle celle solari fotoelettrochimiche a strato nanocristallino sottile, assumendo il valore del tasso effettivo di iniezione degli elettroni costante lungo la cella (18). Matthews *et al.* hanno compiuto delle ricerche sull'influenza dei diversi coloranti, a seconda della caratterizzazione dei loro potenziali di Helmholtz e spettri di assorbimento (19).

Nei paragrafi seguenti sono illustrati i principali modelli di circuito equivalente che sono stati sviluppati dalle prime celle di Graetzel ad oggi.

4.2 Il circuito equivalente di Ferber, Stangl e Luther (20)

Il modello di Ferber *et al.*, presentato nel 1997, tiene conto delle proprietà degli elettroni nel semiconduttore di TiO_2 così come di quelle dell'elettrolita e del controelettrodo platinato. Tale modello permette il calcolo delle proprietà interne della cella, come ad esempio le distribuzioni di densità dei portatori di carica coinvolti o il campo elettrico macroscopico all'interno della cella e anche il calcolo completo delle curve di polarizzazione I-V. I parametri dei materiali sono direttamente collegati con i parametri delle prestazioni della cella.

Il circuito equivalente è ottenuto applicando le equazioni di continuità e trasporto a tutti i portatori di carica mobili all'interno della cella.

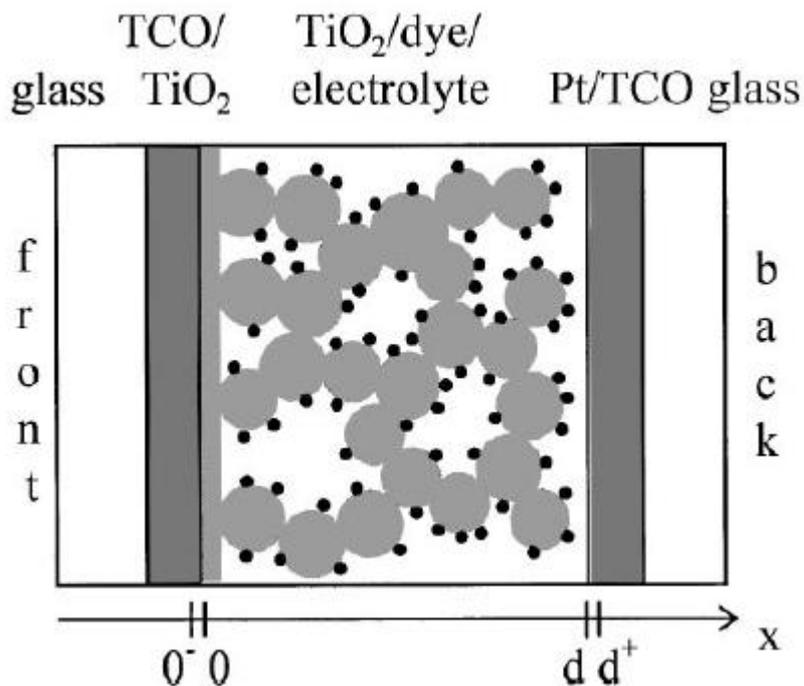


Figura 11- Diagramma schematico di una DSSC. Le particelle di TiO_2 (in grigio) sono circondate da molecole di colorante. Il volume libero fra 0 e d è riempito dall'elettrolita (20).

Il campo elettrico interno E , effetto dello squilibrio nella distribuzione dei portatori di carica in condizioni di cella illuminata, è calcolato utilizzando l'equazione di Poisson.

I confini fisici interni della DSSC sono l'interfaccia vetro conduttivo-semiconduttore e l'interfaccia elettrolita-vetro conduttivo (controelettrodo platinato): l'interfaccia vetro conduttivo-semiconduttore è rappresentata da una resistenza ohmica ideale mentre quella elettrolita-vetro conduttivo è rappresentata come un elettrodo redox, utilizzando un'equazione appropriata.

A differenza delle celle solari convenzionali a giunzione pn, nelle DSSC l'assorbimento della luce è separato dal trasporto dei portatori di carica. Come mostrato in Figura 12 il colorante assorbe la radiazione solare (passaggio 1), mentre il semiconduttore di TiO_2 è responsabile del trasporto di carica. Una molecola di colorante eccitata inietta il suo elettrone nella banda di conduzione del TiO_2 (passaggio 2) ed è successivamente ridotta dalla iodide I^- dell'elettrolita redox (passaggio 3). Gli elettroni nel semiconduttore possono così diffondersi o lasciarsi trasportare di fronte all'elettrodo ed essere estratti come corrente esterna. Il diretto contatto di ogni molecola di colorante con il TiO_2 è importante per un'efficiente iniezione di elettroni.

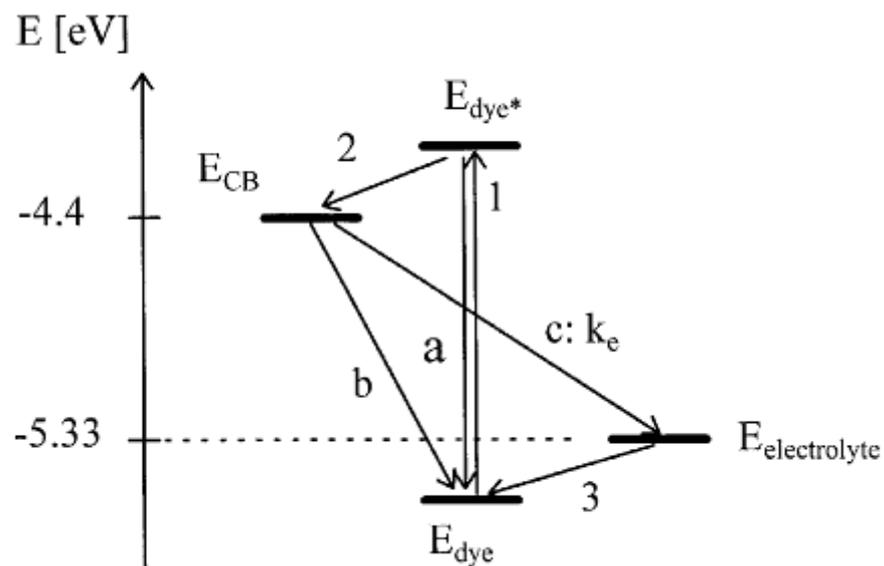


Figura 12- Diagramma dell'energia e dei canali di transizione della DSSC (20).

Le seguenti reazioni indesiderate ((a)-(c) in Figura 12) competono con le reazioni desiderate:

- a) Una molecola di colorante eccitata potrebbe rilassarsi direttamente al suo stato di non eccitazione; confrontato con il processo di iniezione dell'elettrone (2 in Figura 12) questo fenomeno può essere trascurato, dato che il rapporto fra i tassi costanti k_2/k_a è dell'ordine di 1000.
- b) Gli elettroni della banda di conduzione potrebbero essere catturati dalle molecole ossidate di colorante. La loro neutralizzazione dovrebbe avvenire solamente per mezzo dell'elettrolita. Anche questo fenomeno può essere trascurato.
- c) Gli elettroni della banda di conduzione potrebbero anche essere catturati dalle molecole ossidate di elettrolita. Nel modello semplificato di Ferber *et al.* questo è l'unica reazione indesiderata considerata.

Il modello è presentato basandosi sulle seguenti ipotesi:

- Data la dimensione ridotta dei colloidi (~ 20 nm), la distorsione della banda nel colloide di TiO_2 è trascurabile.
- Il trasporto di elettroni in condizioni stazionarie può essere descritto utilizzando una costante di diffusione o di mobilità.
- Gli effetti del campo elettrico microscopico nella cella sono trascurati. Solo il campo elettrico macroscopico è tenuto in considerazione.
- Gli strati di Helmholtz e di diffusione sono trascurati.
- Si assume che l'assorbimento di luce avvenga solo nel colorante.
- Il tasso di generazione di elettroni e quello di rilassamento sono assunti come indipendenti dal potenziale

Partendo da queste ipotesi, con l'applicazione delle equazioni citate precedentemente e delle condizioni al contorno, sono state riportate da Ferber *et al.* le seguenti conclusioni riguardanti il circuito equivalente:

Oltre a una resistenza-serie interna dovuta al trasporto di massa, etc., è presente anche una resistenza-serie esterna R_{TCO} dovuta agli strati di ossido conduttivo che sono necessari per l'estrazione della corrente. Ci potrebbero essere anche resistenze di shunt R_p dovute a perdite interne, per esempio contatti del TiO_2 con il controelettrodo.

Il circuito equivalente ottenuto è il seguente:

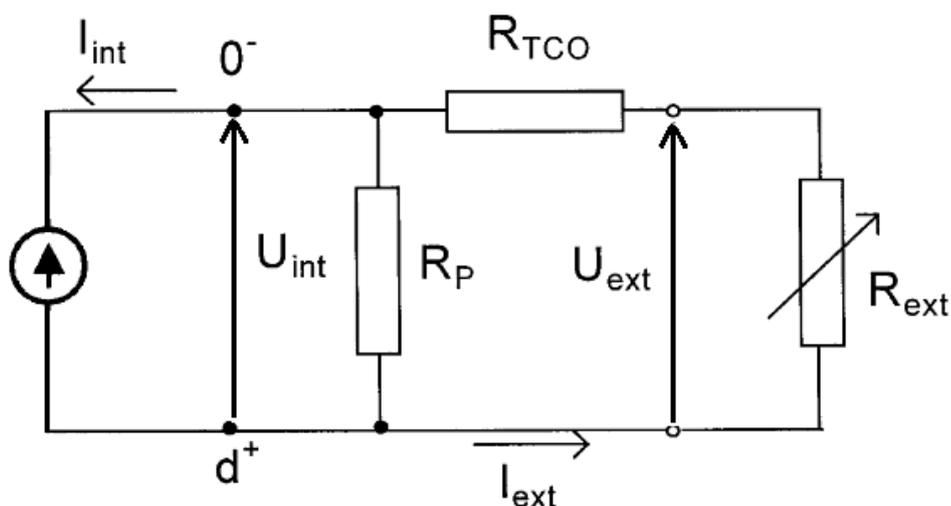


Figura 13- Circuito equivalente della DSSC. La resistenza R_{ext} rappresenta il parametro di carico (20).

La curva di polarizzazione ottenuta per il circuito di Figura 13, assegnando ai parametri dei valori ottenuti principalmente dalla letteratura, è la seguente:

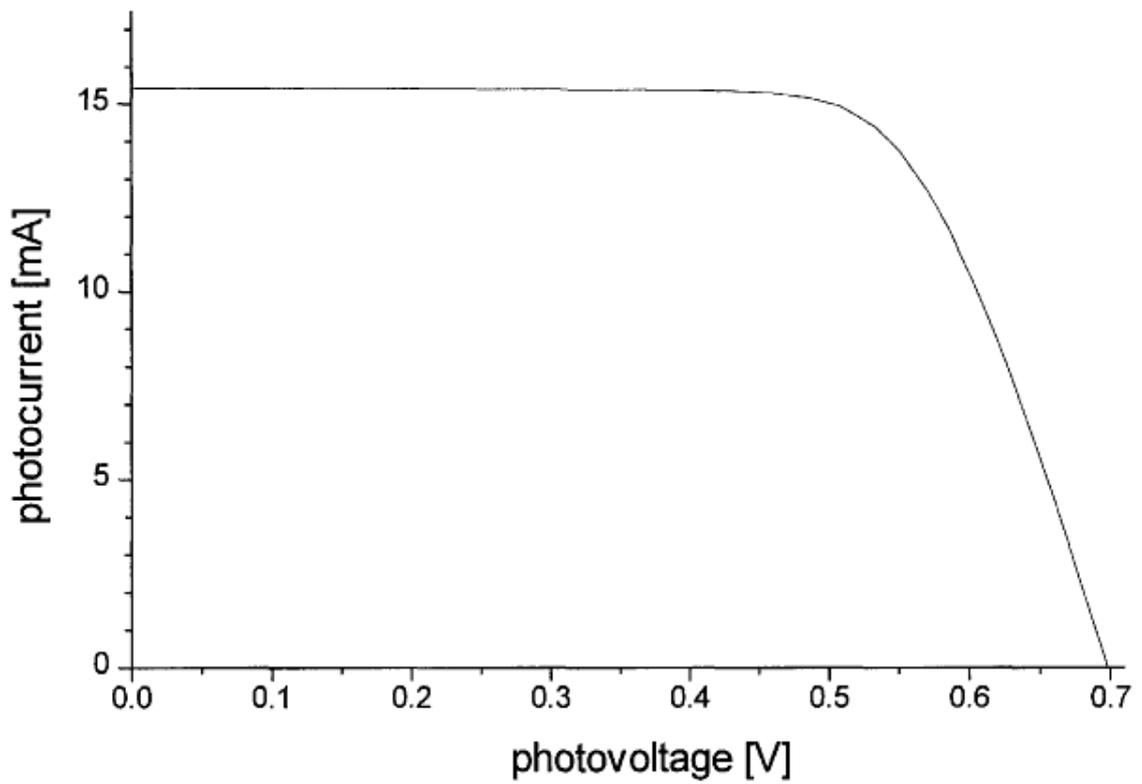


Figura 14- Curva I-V del modello di DSC, calcolata con parametri ottenuti dalla letteratura

Analisi compiute da Ferber *et al.* indicano che la R_{TCO} dello strato conduttivo ha una grande influenza sul fattore di riempimento della curva di polarizzazione.

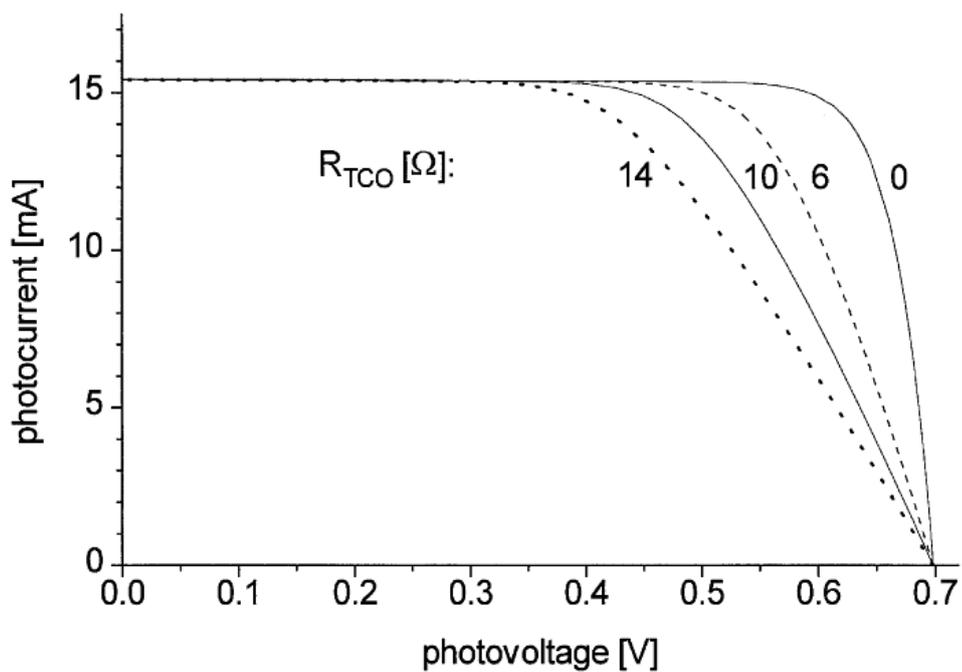


Figura 15- L'influenza della resistenza R_{TCO} sulla curva I-V del modello di DSC (20).

I risultati ottenuti dal modello presentato da Ferber *et al.* sembrano avere una rivelanza sperimentale, dal momento che si sono ottenute efficienze dell'11% e correnti fino a 19 mA/cm². D'altra parte però la verifica sperimentale di alcune proprietà interne alla cella presenta ancora molte difficoltà. Il modello ha sicuramente potenziale per diventare un importante strumento finalizzato all'ottimizzazione della DSSC.

4.3 Il circuito equivalente di Han e Koide (21)

La resistenza interna della DSSC è stata analizzata dal gruppo di ricerca di Han e Koide attraverso la spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS). Nello spettro di impedenza sono stati osservati quattro elementi resistivi e sono state caratterizzate le loro dipendenze dalla tensione di bias applicata. Si è scoperto che l'elemento resistivo corrispondente al trasporto di carica nell'interfaccia TiO₂/colorante/elettrolita rispecchia il comportamento di un diodo, e che gli elementi resistivi di serie corrispondono, approssimativamente, alla somma degli altri elementi resistivi.

Le proprietà fotoelettrochimiche delle celle sono state misurate utilizzando un Digital SourceMeter sotto una massa d'aria di 1,5 e un simulatore solare funzionante a 1000 W/m². Lo spettro di impedenza elettrochimica è stato misurato con un analizzatore d'impedenza connesso con un potenziostato in condizioni di cella illuminata da un simulatore solare. Lo spettro EIS è stato registrato su un range di frequenze da 10⁻² a 10⁶ Hz a 298 K. La tensione di bias e l'ampiezza dell'alternata sono stati fissati alla tensione di circuito aperto V_{oc} e 10 mV, rispettivamente.

La Figura 16 mostra il diagramma di Nyquist di una DSSC. Nell'analisi compiuta dal gruppo di ricerca di Han e Koide, i semicerchi nelle regioni di frequenza 10³→10⁵, 1→10³, e 2*10⁻²→1 Hz sono attribuiti a un'impedenza correlata con i processi di trasferimento delle cariche che avvengono, rispettivamente, al controelettrodo platinato (Z₁), all'interfaccia TiO₂/colorante/elettrolita (Z₂) e nella diffusione di Nernst nell'elettrolita (Z₃). Z₁ e Z₃ sono misurate, rispettivamente, grazie alla dipendenza dello spettro EIS dallo spessore del Platino e alla dipendenza dello spettro EIS di una cella Pt/elettrolita/Pt dalla tensione di bias applicata. Gli elementi capacitivi di Z₁ (definiti come C₁) e di Z₂ (definiti come C₂) sono stimati intorno ai 2-4 μF e 0,3-70 mF, rispettivamente. I valori delle resistenze R_h, R₁, R₂ e R₃ sono stimati di diversi Ohm, come mostrato in Figura 16. L'impedenza per frequenze superiori ai 10⁶ Hz non sono state misurate, a causa dei limiti imposti dalla strumentazione. La resistenza R_h nel range di frequenze maggiori di 10⁶ Hz è principalmente dovuta alla resistenza degli ossidi conduttivi sulla superficie dei supporti.

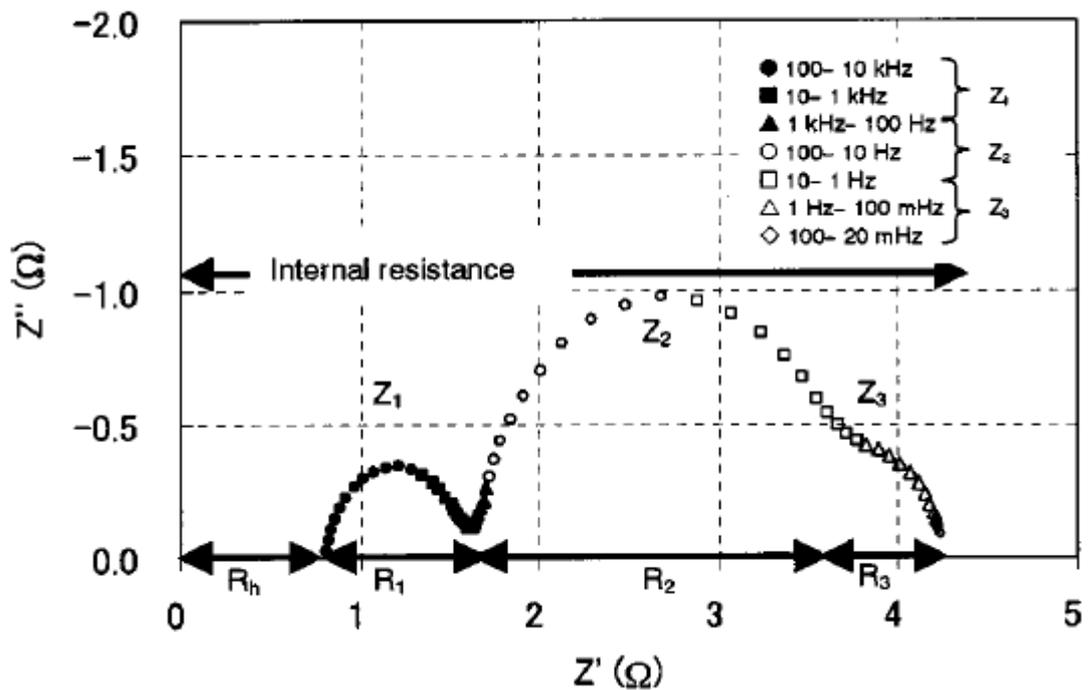


Figura 16- Spettro di impedenza elettrochimica di una DSC (21).

In generale, una cella solare deve contenere un elemento analogo al diodo, ma è difficile determinare quale elemento di impedenza rispecchi le caratteristiche di un diodo dalla spettroscopia di impedenza elettrochimica in condizioni di circuito aperto. La caratteristica ideale corrente-tensione (I-V) di un diodo è data da:

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right]$$

Dove q , V , n , k e T sono carica elementare, tensione, fattore di idealità, costante di Boltzmann e temperatura, rispettivamente. La resistenza R è quindi descritta come:

$$\frac{1}{R} \propto e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)}$$

Equazione 1

e dato che q , n , k , e T sono costanti, $1/R$ dovrebbe essere proporzionale all'esponenziale di V .

È stata studiata anche la dipendenza di R_h , R_1 , R_2 e R_3 rispetto alla tensione di bias applicata intorno a V_{oc} .

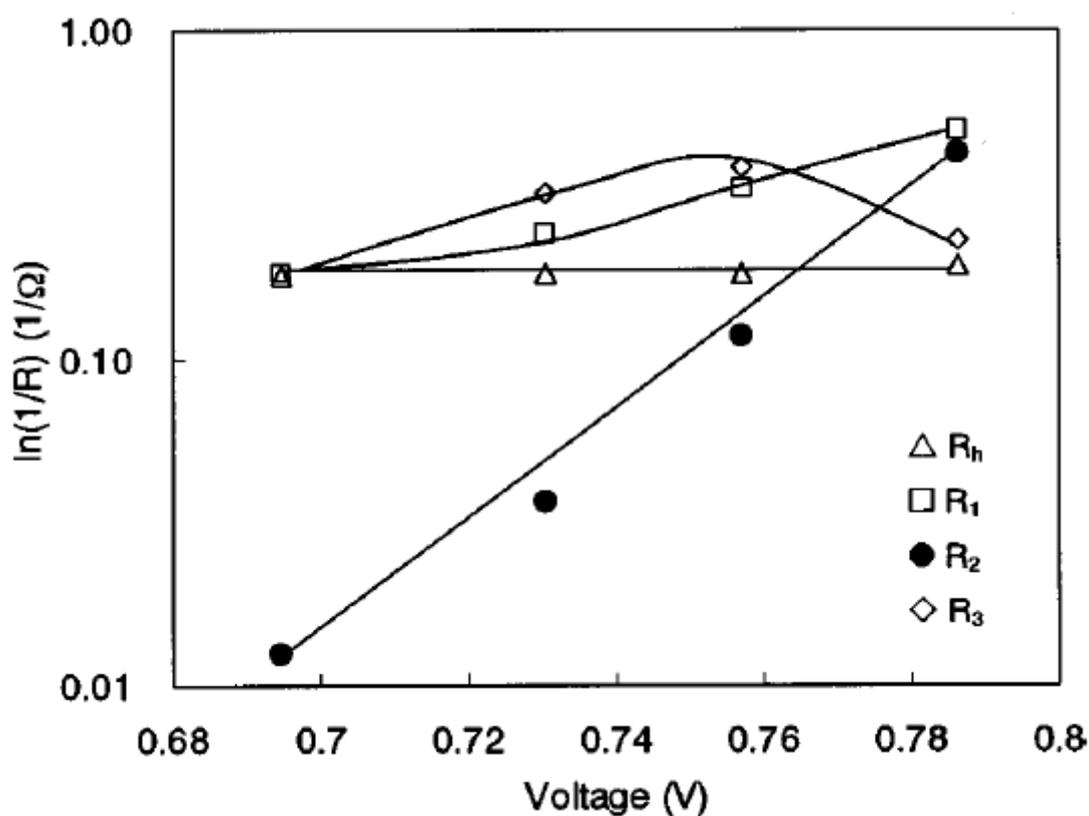


Figura 17- Dipendenza delle resistenze R_h , R_1 , R_2 , e R_3 dalla tensione di bias applicata (21).

La Figura 17 mostra la dipendenza di $1/R_h$, $1/R_1$, $1/R_2$ e $1/R_3$ dalla tensione di bias applicata. Si può notare come $1/R_h$, $1/R_1$ e $1/R_3$ rimangano praticamente immutate, mentre $1/R_2$ aumenti in maniera direttamente proporzionale alla tensione di bias applicata, in analogia con Equazione 1. Questo risultato suggerisce che R_2 sia la resistenza del diodo in una DSSC.

Le curve (a) e (b) in Figura 18 mostrano le caratteristiche I-V per una DSSC illuminata e al buio, rispettivamente. Con la cella illuminata, si ha una corrente di corto circuito J_{SC} di $13,6 \text{ mA/cm}^2$, V_{OC} di $0,759 \text{ V}$ e un fattore di riempimento di $0,726$, per un'efficienza di $7,5\%$. Senza la resistenza di serie (definita come R_s), con la cella illuminata, la curva (b) dovrebbe scorrere verso la curva (c). Tuttavia, la curva (c) non è in accordo con la curva (a). Lo scorrimento osservato della curva (c) verso la curva (d) può essere spiegato considerando una R_s di $2,5 \Omega$, che coincide approssimativamente con la somma di R_h , R_1 e R_3 di Figura 16. Dato che le celle solari operano, in genere, in corrente continua, le capacità possono essere trascurate. R_s può essere quindi descritta come $R_s = R_h + R_1 + R_3$.

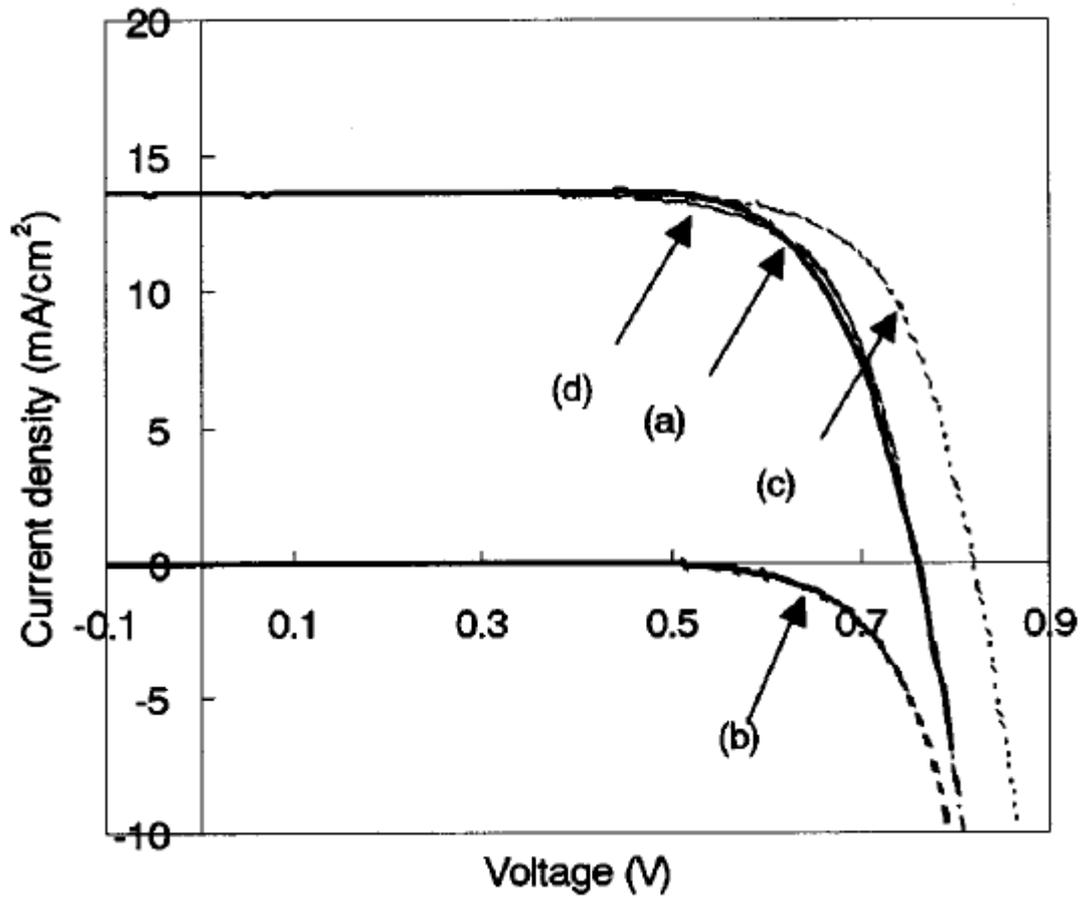


Figura 18- Caratteristica corrente-tensione di una DSSC, per funzionamento con cella illuminata (a) e al buio (b).

In seguito alle considerazioni descritte sopra, Han e Koide *et al.* hanno proposto il seguente circuito equivalente:

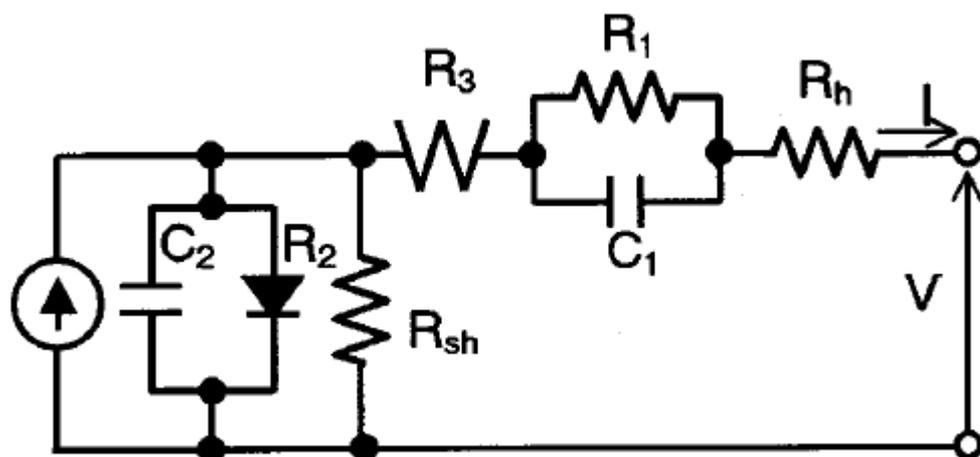


Figura 19- Circuito equivalente proposto da Han e Koide (21).

Dato che Z_3 è l'impedenza riferita alla diffusione dei gruppi redox, il suo comportamento è descritto, in genere, con un'impedenza di Warburg (R_3). Inoltre, è stata aggiunta una resistenza di shunt (R_{sh}), del valore stimato di circa $2000 \Omega/\text{cm}^2$; essa rappresenta la ricombinazione degli elettroni nell'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{elettrolita}$. In parallelo a R_{sh} vi è un generatore di corrente continua che rappresenta la generazione degli elettroni in seguito all'illuminazione della cella.

Il circuito equivalente proposto è simile a quello di una cella solare convenzionale, eccetto che per le grandi capacità che possono, comunque, essere trascurate dal momento che la cella lavora in continua.

Secondo questo modello proposto, quindi, l'esperienza accumulata attraverso lo sviluppo delle celle solari convenzionali può essere applicata anche alle DSSC.

4.4 Il circuito equivalente di V. Yong *et al.* (22)

Il gruppo di ricerca di V. Yong *et al.* ha sviluppato, nel 2008, un circuito equivalente per le DSSC, che, a loro dire, fornisce una rappresentazione più accurata e si avvicina con più precisione alle curve I-V sperimentali e al diagramma di Nyquist rispetto alla letteratura precedente, come verificato dalla simulazione.

Secondo V. Yong *et al.* il circuito equivalente proposto da Han e Koide, mostra solo due semicirconferenze nel diagramma di Nyquist, invece che tre o quattro come si può osservare sperimentalmente ed è completamente fuori scala quando si tratta di simulare una curva I-V e confrontarla con quelle sperimentali estratte dalla letteratura. Il modello di circuito equivalente è proposto interpretando la risposta in frequenza in termini di processi ionici ed elettronici fondamentali nel dispositivo fotovoltaico.

Il circuito equivalente proposto dal gruppo di ricerca è quello di Figura 20.

Il trasferimento di carica nell'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{colorante}/\text{elettrolita}$ è rappresentato da un diodo raddrizzatore (D_r) e da un condensatore a doppio strato (C_j). Il diodo D_r con un fattore di idealità pari a 2 è impiegato per rappresentare le perdite di carica per ricombinazione ad opera sia del colorante ossidato sia dei gruppi redox dell'elettrolita. Una resistenza di shunt R_{sh} considera tutte le perdite resistive lungo il dispositivo. La corrente fotogenerata I_{ph} è in parallelo con il diodo raddrizzatore. Possibili fenomeni induttivi risultanti dalla corrente, sono incorporati nel circuito sotto forma di resistenza R_{REC} in serie con un'induttanza L . La resistenza e la capacità di interfaccia in prossimità di elettrodo e contro elettrodo sono rappresentate da R_E e C_E e R_{CE} e C_E , rispettivamente. La diffusione di Nernst degli ioni nell'elettrolita è

rappresentata da un'impedenza di Warburg (W), mentre la resistenza R_s rappresenta le perdite ohmiche rimanenti.

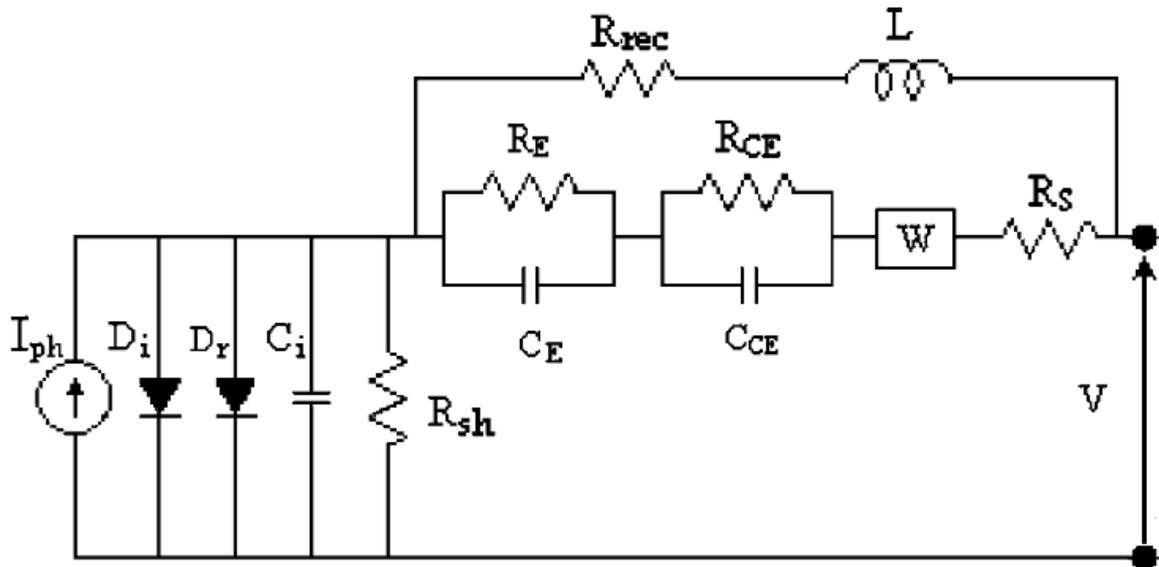


Figura 20- Circuito equivalente proposto da Yong *et al.*

La resistenza di shunt R_{sh} può essere ricavata dalla pendenza della curva I-V nel punto di corrente di corto circuito ed è tipicamente dell'ordine di $10^3 \Omega$ per una cella ad alta efficienza. I_i e I_r sono dell'ordine, rispettivamente, di 10^{-15} e 10^{-10} A/cm^2 . L'induttanza L è pari a 10-100 H. La capacità del condensatore a doppio strato è dell'ordine di 10 F. L'alto valore della capacità è, probabilmente, il risultato dell'ampia superficie della struttura nanocristallina di TiO_2 . La capacità C_E e C_{CE} sono dell'ordine di 1 mF e 1 μF , rispettivamente. I valori delle resistenze sono dello stesso ordine di grandezza di quelle dei circuiti presentati precedentemente.

Durante la simulazione è stata analizzata l'influenza di ogni parametro sull'efficienza della cella. Per DSSC ad alta efficienza, I_i e I_r risultano avere l'effetto maggiore sull'efficienza. Tuttavia, l'effetto degli elementi resistivi comincia ad essere più importante con l'aumento della resistenza serie, influenzando negativamente sul fattore di riempimento.

5. Modellazione in Pspice

5.1 Pspice: simulatore circuitale

Pspice è un software di simulazione di circuiti analogici e digitali sviluppato da Microsim e utilizzato in tutto il mondo per la simulazione di circuiti elettrici ed elettronici.

Alla base del software PSpice si trova il pacchetto SPICE (Simulation Program Integrated with Circuit Emphasis), creato nell'Università di Berkeley a metà degli anni '70 per grossi elaboratori. Pspice è la versione per PC del suddetto pacchetto (da qui l'aggiunta della P davanti a SPICE) che è stata rilasciata nel 1984. Questa è dotata sia di un'interfaccia grafica sia di una a linea di comando.

Per la seguente trattazione è stata utilizzata la versione "PSpice 9.1 student version", scaricabile gratuitamente, ed è stata impiegata l'interfaccia a riga di comando, che garantisce una maggiore portabilità fra le diverse versioni del software.

Sono state seguite le linee guida descritte da Luis Castaner e Santiago Silvestre all'interno del manuale "Modelling Photovoltaic Systems using PSpice" (23).

5.2 Modello di una cella fotovoltaica

5.2.1 Generatori lineari a tratti (PWL) e generatori controllati in tensione (E)

Nelle applicazioni fotovoltaiche gli ingressi del sistema sono, generalmente, valori di irraggiamento e temperatura, i quali non possono essere descritti con dei normali generatori. Tuttavia in PSpice, per questo scopo, possono essere utilizzati dei generatori più flessibili e regolabili in maniera arbitraria, denominati generatori PWL (piecewise linear) ovvero generatori "lineari a tratti".

La sintassi per un PWL è la seguente:

```
Vxx node+ node- pwl time_1 value_1 time_2 value_2
```

Un dispositivo molto utile per ogni applicazione e per il fotovoltaico in particolare è il generatore di tensione controllato in tensione e denominato E, la cui sintassi è:

```
e_name node+ node- control_node+ control_node- gain
```

Come si può dedurre, questo è un generatore di tensione connesso al circuito fra i nodi + e -, con una tensione erogata data dal prodotto del guadagno per la tensione applicata fra il control_node+ e il control_node-.

5.2.2 Spettro standard del sole per AM1,5 (massa d'aria)

Quando si parla di massa d'aria, l'indice numerico è dato dalla seguente formula:

$$x = \frac{1}{\cos \vartheta_z}$$

Dove ϑ_z è l'angolo di zenith del Sole. Se il sole si trova allo zenith di un'area, allora $x=1$: ciò vuol dire che uno spettro AM1 indica lo spettro ricevuto al livello del mare in una giornata di bel tempo con il sole allo zenith. E' generalmente accettato che uno spettro più realistico, per la Terra, di uso generale, si abbia con un angolo di zenith di 48,19°.

Un modo per implementare lo spettro standard nei circuiti PSpice è quello di scrivere un sotto-circuito che contiene tutti i dati nella forma di un generatore PWL, come esemplificato in Figura 21. Va sottolineato che qui il tempo, che è l'asse di default per le analisi del transitorio in PSpice, è stato sostituito dal valore della lunghezza d'onda in micron.

```
* am15g.lib
.subckt am15 g 11 10
v_am15 g 11 10 pwl 0.295u 0
+ 0.305u 9.2
+ 0.315u 103.9
+ 0.325u 237.9
+ 0.335u 376
+ 0.345u 423
+ all data points follow here (see Annex 1 for the complete netlist)

.ends am15 g
```

Figura 21- Prime righe del sotto-circuito che implementa lo spettro standard in PSpice (23).

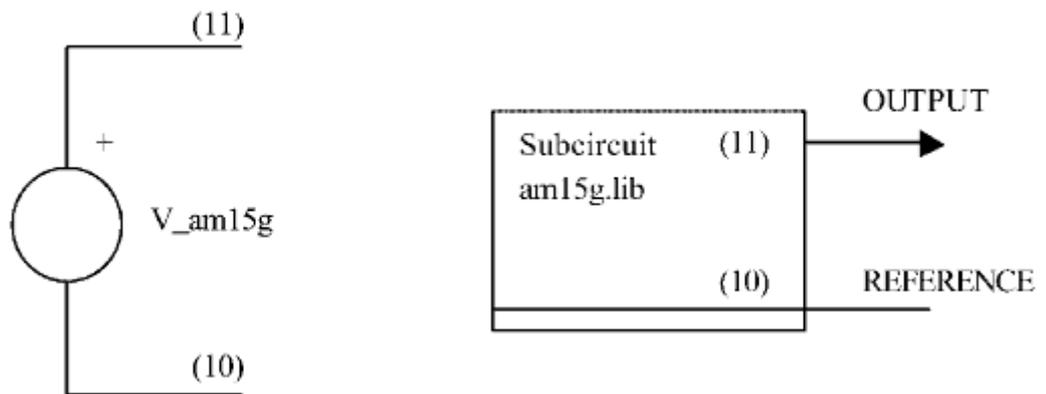


Figura 22- Sotto-circuito per la radiazione spettrale AM 1,5 G

In sostanza si stanno usando alcune delle funzioni di Pspice, solitamente utilizzate con lo scopo di ottenere valori di tensione o corrente in funzione del tempo, per implementare all'interno del programma dei dati che possano poi essere utilizzati come ingressi per il nostro modello; in questo modo si potrà poi simulare il funzionamento della cella al variare dell'irraggiamento e prevederne il comportamento in diverse condizioni.

Il grafico di Figura 23 è stato ottenuto eseguendo una simulazione del transitorio e la scala del tempo in asse x è stata sostituita con la scala della lunghezza d'onda in μm .

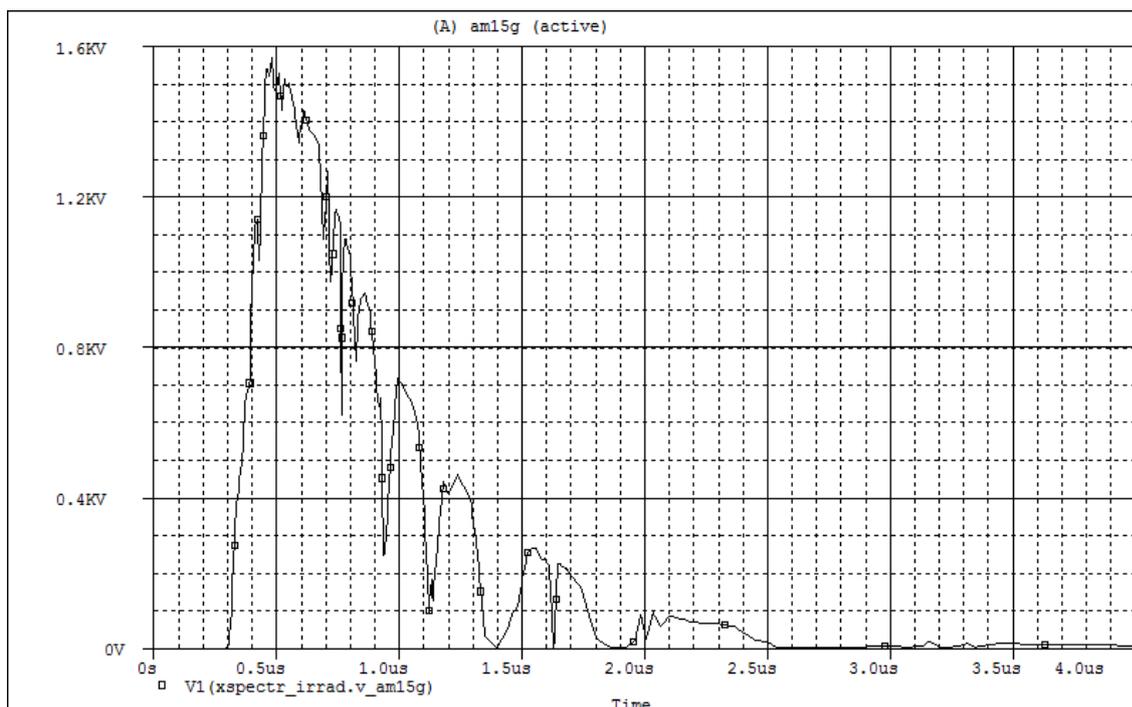


Figura 23- Grafico dello spettro solare per AM1,5G. Si ricorda che l'asse x rappresenta la lunghezza d'onda in μm e l'asse y l'irraggiamento spettrale in $\text{W}/\text{m}^2\mu\text{m}$.

5.2.3 Modello analitico di una cella solare (23)

Il calcolo della risposta di una cella solare a un dato spettro di luce richiede la risoluzione di un sistema di cinque diverse equazioni differenziali, comprese l'equazione di continuità e di corrente per i portatori di carica e l'equazione di Poisson. Il software più utilizzato per questo tipo di operazione è PC1D e, in esso, può essere facilmente simulata la risposta di varie celle solari a semiconduttore.

Una volta conosciuti i legami fra corrente fotogenerata e potenza di irraggiamento si è in grado di calcolare, in funzione della lunghezza d'onda, la densità di corrente di corto circuito "spettrale" generata da una luce monocromatica. Integrando quest'ultima su tutte le lunghezze d'onda si ottiene la corrente totale di corto circuito generata. Per la maggior parte delle celle tradizionali si arriva alla conclusione che la corrente di corto circuito generata è proporzionale all'irraggiamento.

In questa trattazione non viene fatto riferimento a un modello analitico particolare per le correnti generate dalla cella solare illuminata, poiché esso è strettamente legato alle caratteristiche di ogni tipologia di cella presa in considerazione. Per le celle di Graetzel non è stato ancora ricavato un modello ben definito che sia in grado di legare con precisione corrente e irraggiamento: vengono quindi descritte le linee guida che permettono di ottenere una simulazione della cella per mezzo del circuito

equivalente, senza però entrare nel merito di quelli che sono i legami fra irraggiamento e corrente.

5.2.4 Creazione del modello in Pspice

Per la simulazione al computer è stato deciso di adottare il modello standard di circuito equivalente per una cella fotovoltaica (Figura 24); il circuito è molto simile al modello proposto da Han, Koide *et al.* e descritto al paragrafo 4.3, con l'aggiunta di un diodo che riproduce gli effetti della ricombinazione e l'eliminazione dell'impedenza di Warburg; le capacità non sono considerate perché la cella lavora in corrente continua.

La relazione che lega corrente e tensione per il circuito di Figura 24 è la seguente:

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{V+IR_s}{nV_T}} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{\frac{V+IR_s}{2V_T}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$$

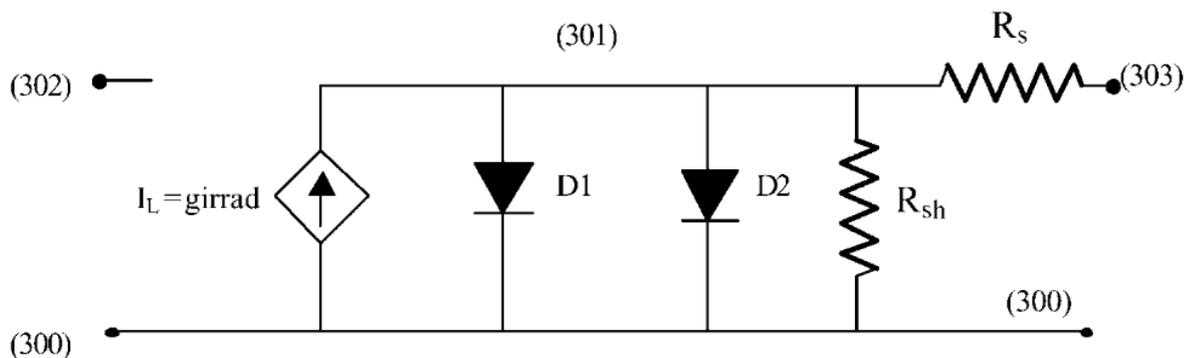


Figura 24- Circuito equivalente scelto per la simulazione (23)

```

*****
*
*          CELL_2.LIB
*
*****
*  MODEL LEVEL 2
*  TWO DIODES (DIFFUSION,D1 AND RECOMBINATION,D2)
*  CURRENT SOURCE
*  SERIES RESISTANCE    RS
*  SHUNT RESISTANCE    RSH
*  BUILT-IN SPICE DIODE MODEL D
*  NODES
*  (300) REFERENCE
*  (301) INTERNAL NODE
*  (302) INPUT, IRRADIANCE
*  (303) OUTPUT

.subckt cell_2 300 303 302 params:area=1, j0=1, jsc=1, j02=1, rs=1, rsh=1

girrad 300 301 value={({jsc/1000})*v(302)*area}
d1 301 300 diode
.model diode d(is={j0*area})
d2 301 300 diode2
.model diode2 d(is={j02*area}, n=2)
rs 301 303 {rs}
rsh 301 300 {rsh}
.ends cell_2

```

Figura 25- Codice Pspice per il circuito di Figura 24 (23).

Dal codice Pspice di Figura 25 si può notare che in corrispondenza del nodo 302 l'input è dato dalla potenza di irraggiamento. Il generatore di Figura 24 è, quindi, un generatore di corrente pilotato in "irraggiamento"; pertanto, quella che, vista del programma, è la tensione che pilota il generatore, corrisponde in realtà all'intensità di irraggiamento. La relazione che, all'interno del simulatore, lega la tensione e la corrente nel generatore, in realtà è la relazione che intercorre tra potenza di irraggiamento e corrente fotogenerata.

È stato creato un modello che, riferendosi al circuito equivalente di una cella tradizionale, è in grado di simularne il comportamento nelle varie condizioni di funzionamento. Variando i parametri del circuito è possibile ottenere diversi andamenti della curva di polarizzazione e avvicinarsi a quelli ottenuti sperimentalmente, permettendo così di ottenere un possibile circuito che rispecchi le caratteristiche della cella sulla quale si stanno compiendo le ricerche.

Attraverso la simulazione in condizioni diverse e al variare dei parametri, è possibile, inoltre, analizzare l'influenza di questi sull'andamento della caratteristica I-V della cella. Nel paragrafo seguente sono riportati alcuni esempi di simulazione utili alla comprensione delle potenzialità di un modello valido, finalizzato allo studio di una particolare cella.

5.3 Esempi di simulazione in Pspice

5.3.1 Andamento della curva I-V al variare dell'intensità di irraggiamento

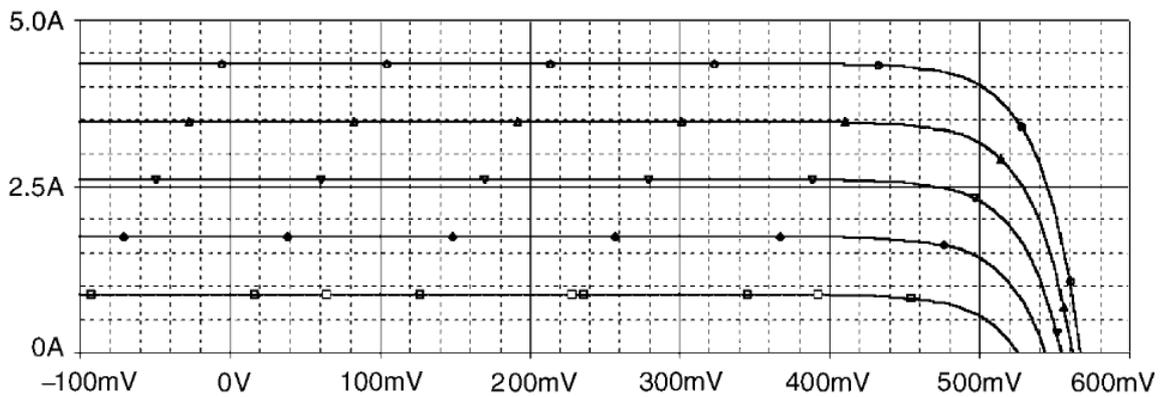


Figura 26- Caratteristica I-V per intensità di irraggiamento pari a 200, 400, 600, 800, 1000 W/m² (23).

5.3.2 Andamento della potenza generata al variare dell'intensità di irraggiamento

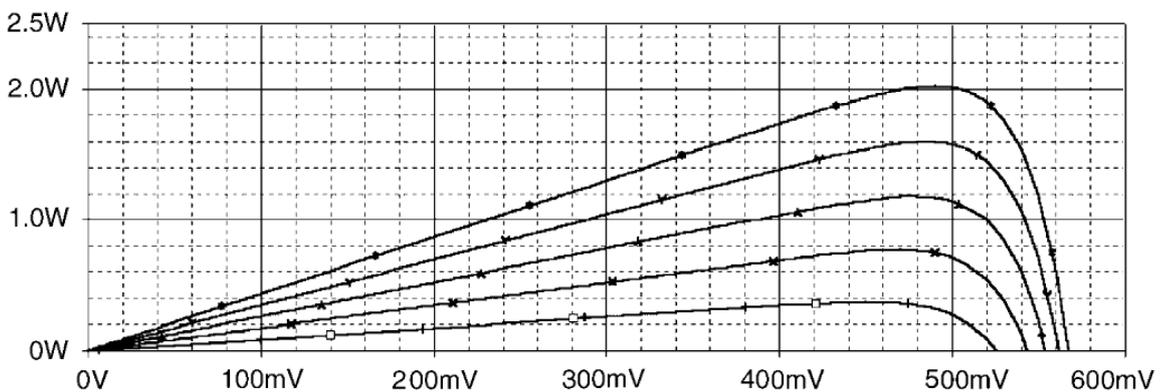


Figura 27- Andamento della potenza per intensità di irraggiamento pari a 200, 400, 600, 800 e 1000 W/m² (23).

5.3.3 Andamento della curva I-V al variare della resistenza serie

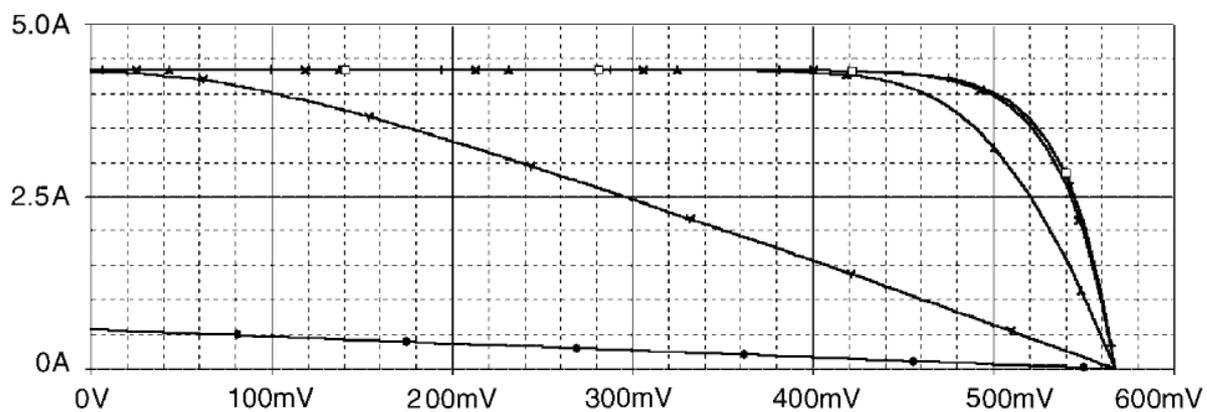


Figura 28- Curva I-V per $R_s = 1 \Omega$ (in basso), 0.1Ω , 0.01Ω , 0.001Ω , 0.0001Ω (in alto) (23).

5.3.4 Andamento della curva I-V al variare della resistenza di shunt R_{sh}

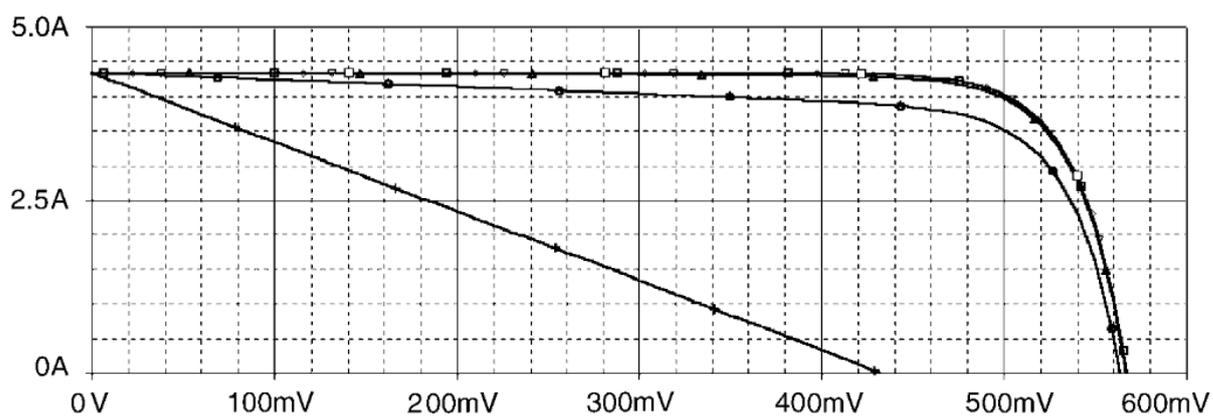


Figura 29- Curva I-V al variare di R_{sh}

6. Conclusioni

6.1 Stato attuale e prospettive future

Come descritto nell'introduzione, in questi anni stiamo assistendo ad uno sviluppo esponenziale dell'utilizzo di energia solare attraverso i pannelli fotovoltaici; ogni anno in tutto il mondo vengono installati migliaia di nuovi impianti che contribuiscono alla crescita del mercato fotovoltaico.

Ad oggi, i moduli fotovoltaici più diffusi sono quelli basati sul silicio cristallino; recentemente, si stanno diffondendo anche pannelli che impiegano celle solari a film sottile, più economici a parità di efficienza.

Le celle di Graetzel non sono attualmente diffuse a causa dell'efficienza ancora troppo bassa (le migliori mai ottenute si aggirano intorno al 10%). Le potenzialità di questo tipo di cella, però, sono enormi, poiché i costi di produzione sono fra i più bassi e, nonostante la bassa efficienza, il costo del Kwh prodotto è paragonabile a quello delle celle tradizionali, se non addirittura migliore. Per questo motivo esse destano molto interesse nell'ambito della ricerca e i tentativi di migliorarle sono sempre più numerosi. Un altro punto di forza delle DSSC è che, grazie alle dinamiche delle reazioni interne, esse sembrano essere un prodotto valido anche in casi di bassa esposizione alla luce e si potrebbe pensare addirittura ad un utilizzo per interni.

Uno dei grossi problemi della cella di Graetzel è, però, la presenza di un elettrolita liquido: esso rende impossibile l'utilizzo delle DSSC in condizioni di temperature troppo basse o troppo alte e, deteriorandosi, riduce di molto la durata di una cella. Su questo campo si stanno facendo delle ricerche per sostituire l'elettrolita liquido con uno solido o con un liquido dalle caratteristiche migliori come, ad esempio, un liquido ionico.

6.2 La cella realizzata in laboratorio

Per quanto riguarda la cella che è stata realizzata presso il Laboratorio del Dipartimento di Chimica, è stato raggiunto l'obiettivo iniziale, ovvero quello di acquisire le conoscenze necessarie per la realizzazione di una cella di Graetzel

partendo dalla produzione dei materiali fino ad arrivare a poter eseguire dei test su di essa.

Come descritto nel Paragrafo 3.3, l'efficienza ottenuta è molto bassa, ma il fattore di riempimento ottenuto indica che i materiali creati funzionano correttamente e che la cella è stata assemblata usando una buona tecnica. Come già osservato, è probabile che la bassa efficienza sia dovuta al deterioramento della cella, dovuto alle due settimane che sono intercorse tra la creazione della cella e i test eseguiti.

6.3 Necessità di un modello valido per la simulazione di una cella fotoelettrochimica

Attraverso l'analisi del Capitolo 4 appare chiaro come ancora non sia presente un modello affermato di circuito equivalente per la cella di Graetzel, approvato e ritenuto valido da tutta la comunità di ricercatori. Il funzionamento delle celle fotoelettrochimiche è, per certi versi, ancora poco chiaro e si percepisce la necessità di trovare un modello valido che permetta, da un lato, la rappresentazione del funzionamento di una cella, e dall'altro, di trovarne i margini e le possibilità di miglioramento.

Come illustrato nel Capitolo 5, tramite una conoscenza approfondita del funzionamento delle celle e delle reazioni che portano alla conversione di energia solare in energia elettrica, si può arrivare, attraverso la simulazione, a prevedere ed analizzare il comportamento di una cella per diverse condizioni di funzionamento e al variare dei parametri del circuito equivalente. Queste analisi permettono di approfondire la conoscenza dei dispositivi e di migliorarne le prestazioni.

Bibliografia

1. **EPIA, Greenpeace &.** *Solar Generation 6 - Executive summary*. October - 2010.
2. *Global market outlook for photovoltaics until 2014*. s.l. : EPIA, 2010.
3. **Meteotest.** *Valori della radiazione globale mensile in Kwh/m²*. s.l. : Photon, 2010.
4. **(GSE), Gestore Servizi Energetici.** *Solare Fotovoltaico 2009 - Rapporto Statistico*. 2009.
5. *Plant Extract Sensitised Nanoporous Titanium Dioxide Thin Film Photoelectrochemical Cells*. **Sigrid Hedbor, Linnéa Klar**. 2005.
6. *Dye-sensitized solar cells*. **Graetzel, M.** 2003, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, pp. 145–153.
7. **Graetzel, O'Regan.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film. *Nature*. 1991, Vol. 353.
8. *Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells*. **Haman, et al.** s.l. : Energy & Environmental Science, 2008.
9. **Green, et al.** *Solar Cells Efficiency Tables*. 2009.
10. **Nazeeruddin, et al.** Combined Experimental and DFT-TTDF Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizer. *Journal of American Chemical Society*. 2005, 127.
11. **Bortolato, Matteo.** Sviluppo, realizzazione e caratterizzazione sperimentale di una cella fotovoltaica di Graetzel. 2010.
12. **Papageorgiou, et al.** An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. *Journal of Electrochemical Society*. 1997, 144.
13. *Photosensitizer, semiconductor electrode and photoelectric conversion device*. **Islam, et al.** 2007.
14. **Barbè, et al.** Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *Journal of American Ceramic Society*. 1997, 80.
15. **Burnside, et al.** Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films. *Chemical Materials*. 1998, 10.
16. **Berginc, et al.** *Electrical Model of Dye-Sensitized Solar Cells*.

17. *25th National Radio Science Conference (NRSC 2008)*. **Aboul-Seoud, Hafez**. Egitto : s.n., 2008.
18. **N. Papageorgiou, M. Graetzel, P. Infelta**. *Solar Energy Mater.* 1996.
19. **D. Matthews, P. Infelta, M. Graetzel**. *Solar Energy Mater.* 1996, 44.
20. **Ferber, Stangl, Luther**. An electrical model of the dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998, 53.
21. **Han, Koide, Chiba, Mitate**. Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters* . 2004, Vol. 84, 13.
22. **Yong, Seng-Tiong Ho, Chang**. Modeling and simulation for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*. 2008, 92.
23. **L.Castaner, Santiago Silvestre**. *Modellin Photovoltaic Systems using PSpice*. s.l. : John Wiley & Sons, LTD, 2002.