



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA

TESI DI LAUREA

**Celle solari a colorante organico (DSSC):**

**Applicazione in flusso continuo del colorante a substrati di Titania e  
monitoraggio *in-situ* mediante spettroscopia UV-Vis.**

RELATORE: PROF. CAROFIGLIO TOMMASO

CONTRORELATORE: PROF. VITO DI NOTO

LAUREANDO: FRISON ENRICO

ANNO ACCADEMICO 2010-2011









# Indice

---

<b>Riassunto</b>	<b>1</b>
<b>Abbreviazioni</b>	<b>3</b>
<b>Capitolo 1: Celle Solari a Colorante Organico</b>	<b>7</b>
1.1 Principio di funzionamento	8
1.2 Fotoanodo (Elettrodo lavorante)	11
1.3 Catodo (Controelettrodo)	13
1.4 Elettrolita (Mediatore elettronico)	13
1.5 Sensibilizzatori	14
1.6 Metodi rapidi di sensibilizzazione	16
1.7 Caratterizzazione delle celle solari	20
1.7.1 Lo spettro solare	20
1.7.2 Caratteristiche elettriche delle DSSC	22
1.7.3 IPCE (Incident photon to current conversion efficiency)	26
<b>Capitolo 2: Scopo Della Tesi</b>	<b>29</b>
<b>Capitolo 3: Risultati E Discussione</b>	<b>33</b>
3.1 Esperimenti con materiale della ditta Solaronix®	36
3.2 Esperimenti con materiale della ditta Dyesol®	39
3.3 Monitoraggio UV-Vis <i>in-situ</i> del processo di adsorbimento del colorante in flusso continuo	43

## **Capitolo 4: Conclusioni** **59**

## **Capitolo 5: Parte Sperimentale** **63**

5.1	Procedura generale per la costruzione di celle di Grätzel	63
5.1.1	Materiale necessario	63
5.1.2	Assemblaggio	63
5.1.2.1	Pulizia vetrini	63
5.1.2.2	Preparazione pasta TiO <sub>2</sub>	64
5.1.2.3	Preparazione dei foto anodi di Titania	64
5.1.2.4	Preparazione delle soluzioni di N3 e di N719 0,5 mM	64
5.1.2.5	Sensibilizzazione dei foto anodi (Impregnazione e flussaggio)	65
5.1.2.6	Assemblaggio del foto anodo con il catodo	65
5.1.2.7	Preparazione elettrolita	65
5.1.2.8	Riempimento cella con elettrolita	66
5.2	Procedure utilizzate per celle Dyesol®	67
5.2.1	Materiale utilizzato	67
5.2.2	Assemblaggio	67
5.2.2.1	Attivazione foto anodo e controlettrodo	67
5.2.2.2	Sensibilizzazione dei foto anodi (Impregnazione e Flusso)	67
5.2.2.3	Procedura per la chiusura di una cella Dyesol®	67
5.2.2.4	Riempimento della cella con l'elettrolita	68
5.2.2.5	Argentatura contatti (Opzionale)	68
5.2.3	Elenco degli esperimenti	68

5.3	Procedure utilizzate per celle Solaronix®	71
5.3.1	Materiale utilizzato	71
5.3.2	Assemblaggio	71
5.3.2.1	Attivazione foto anodo e catodo	71
5.3.2.2	Sensibilizzazione foto anodo (Impregnazione e Flusso) e chiusura cella	71
5.3.2.3	Riempimento della cella con l'elettrolita	71
5.3.2.4	Chiusura dei fori sul controlettrodo	72
5.3.3	Elenco esperimenti	72
5.4	Foto anodi forniti dall'Università di Brescia	73
5.5	Strumenti utilizzati	75
5.5.1	Piastra Riscaldante	75
5.5.2	Spettrofotometro a fibra ottica Avasoft	75
5.5.3	Pompa a siringa	75
5.5.4	Spettrofotometro UV-Visibile	75
5.5.5	Testa da flusso (Costruzione)	76
5.5.6	Costruzione dispositivo per l'alloggio della cella da flusso da monitorare (Black Box)	77
5.6	Solventi e sostanze utilizzate	78
5.7	Retta di taratura per lo studio dell'aggregazione delle porfirine	82
5.8	Determinazione della densità di porfirine adsorbite sulla superficie della titania	84
5.9	Monitoraggio dell'assorbimento di coloranti in flusso	91
5.9.1	Preparazione soluzioni di N3 ed N719	91

5.9.2 Setup dell'apparato sperimentale	91
5.9.3 Spettri UV-Vis di alcuni sensibilizzatori	95

<b>Bibliografia</b>	<b>105</b>
---------------------	------------





## **Riassunto**

Nel corso di questa Tesi di Laurea ho messo a punto una procedura per monitorare in tempo reale il processo di ricopertura di uno strato di titania nanocristallina usato per le celle solari a colorante organico (DSSC) con due dei sensibilizzatori più performanti: l'N3 e l'N719. La tecnica prevede l'applicazione del colorante in flusso continuo, in una cella opportunamente costruita, e il dosaggio in tempo reale del colorante adsorbito sulla titania mediante spettroscopia UV-Vis realizzata *in-situ*. Queste misure hanno permesso di ricavare i parametri cinetici del processo di adsorbimento e le differenze tra i due coloranti. Con i vari anodi così costruiti sono state assemblate le corrispondenti DSSC e sono state valutate le loro proprietà fotovoltaiche e messe in relazione con i parametri sperimentali.

## **Abstract**

Real-time monitoring of dye loading on TiO<sub>2</sub> photoanodes for dye sensitized solar cells (DSSCs) has been applied to quantitatively investigate dye uptake kinetics for the benchmark Ruthenium(II)-based dyes, N3 and N719. Two-step kinetic profiles were observed for both dyes, composed by a fast pseudo-first order step followed by a slower, zero-order process. Static impregnation was compared with dye loading under continuous flow conditions using solutions at different dye concentrations. Photovoltaic performances of DSSCs prepared according the two procedures were also evaluated.





## Abbreviazioni

**DSSC:** Dye sensitized solar cell

**FTO:** Fluorine doped tin oxide

**ITO:** Indium tin oxide

**TCO:** Transparent conductive oxide

**S:** Sensitizer

**N3:** *Cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylato)ruthenium (II)

**N719:** Di-tetrabutylammonium *cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylato)ruthenium (II)

**SEM:** Scanning electron microscopy

**TBAI:** Tetrabutylammonium iodide

**Im:** Imidazole

**TBP:** 4-*tert*-Butylpyridine

**GuSCN:** Guanidine thiocyanate

**IPCE:** Incident photon to current conversion efficiency

**AM:** Air Mass

**FF:** Fill Factor

**I<sub>sc</sub>:** Short circuit current

**V<sub>oc</sub>:** Open circuit voltage

**SQ1:** Squaraine1

**RGB:** Red Green Blue

**HPE:** High performance electrolyte

**CDCA:** Chenodeoxycholic acid

**DCA:** Deoxycholic acid

**MCPP:** 5-(4-Carboxyphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23H-porphyrin

**TCPP:** Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrins

**TMCP:** 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-methylphenyl)porphyrin

**Green Porphyrin:** Cyano-3-(2'-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrinatoZinc(II))yl-acrylic acid)





# Capitolo 1

## Celle Solari a Colorante Organico

### DSSC

---

Le celle solari a colorante organico, dette comunemente DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) o celle di Grätzel che le ha inventate nel 1991 (EPFL di Losanna)<sup>[1]</sup>, rappresentano una potenziale alternativa relativamente economica rispetto a quelle al silicio che sono attualmente le più utilizzate. Mentre in queste ultime i fenomeni di assorbimento della radiazione luminosa e la separazione di carica avvengono nella stessa fase, nelle celle di Grätzel, questi due fenomeni avvengono separatamente. L'assorbimento della radiazione solare è realizzato da un sensibilizzatore a base di rutenio ancorato sulla superficie della Titania, mentre la separazione di carica avviene all'interfaccia tra colorante e nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> (Figura 1.1). Per aumentare la quantità di colorante chemisorbito sull'elettrodo, si è passati all'utilizzo di strati mesoporosi dall'elevata area superficiale.

## 1.1 Principio di funzionamento

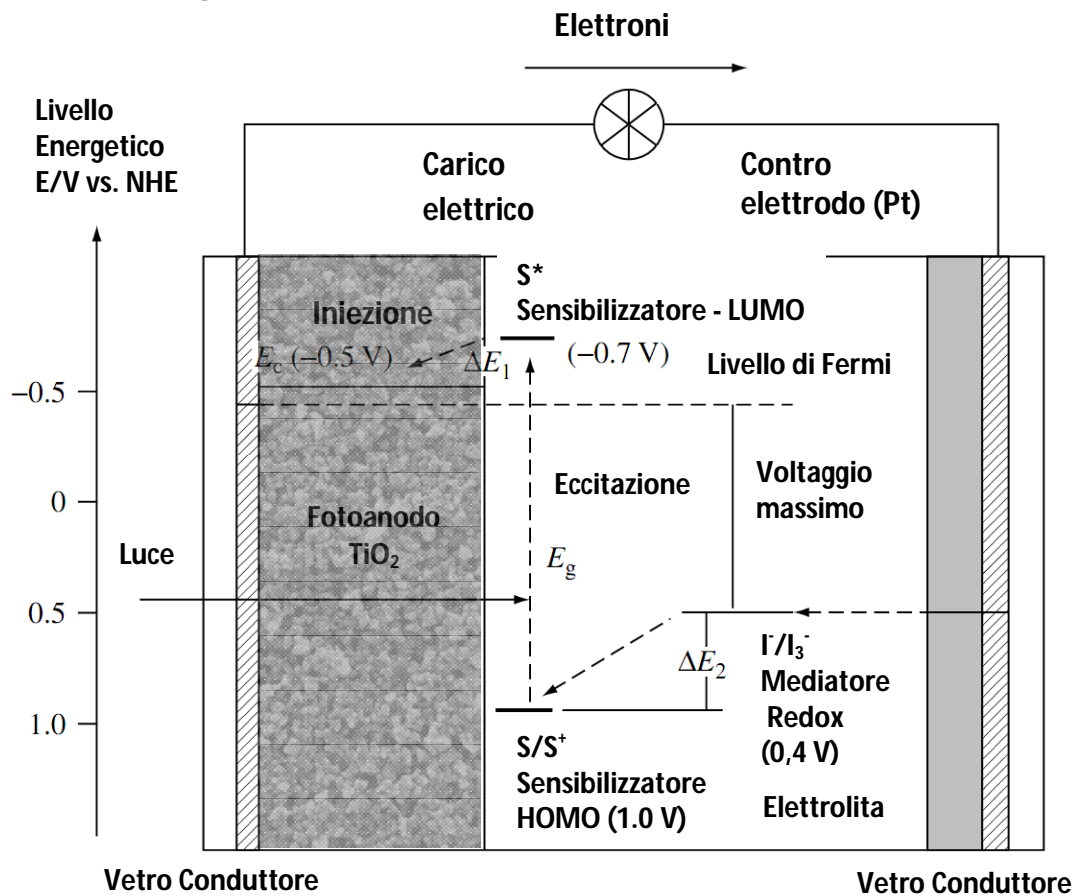


Figura 1.1: schema di funzionamento di una cella di Grätzel

Una cella di Grätzel è composta da:

- **Elettrodo lavorante:** detto anche fotoanodo, composto da uno strato sinterizzato di  $\text{TiO}_2$  nanocristallina depositata su un substrato di vetro conduttore (FTO).
- **Controelettrodo:** costituito da un substrato di FTO platinato.
- **Sensibilizzatore:** il colorante è adsorbito sulla superficie della Titania nell'intero spessore dello strato mesoporoso.
- **Coppia Redox:** si utilizza un elettrolita in cui è presente la coppia  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ .

L'anima di una cella solare è rappresentata dallo strato di ossido mesoporoso dall'ampio band gap di cui è costituito il fotoanodo, questo è realizzato a partire da nanoparticelle dell'ossido in questione ( $\varnothing \approx 20 \text{ nm}$ ) che vengono sinterizzate ad

elevata temperatura creando così una rete di collegamenti elettrici tra di loro che rende possibile la conduzione degli elettroni. In genere si utilizza  $\text{TiO}_2$  nanocristallina nella forma di Anatase, ma sono stati studiati anche altri ossidi come ad esempio  $\text{ZnO}$  ed  $\text{SnO}_2$ .<sup>[2][3]</sup>

Sulla superficie del semiconduttore è ancorato un monostrato di sensibilizzatore, il quale subendo fotoeccitazione in seguito all'assorbimento della radiazione luminosa, inietta un elettrone nella banda di conduzione della Titania. Gli elettroni si muovono all'interno dello strato mesoporoso, raggiungendo la superficie di FTO del substrato, viaggiando poi lungo il carico esterno per giungere al controelettrodo.

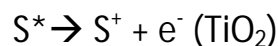
Lo stato fondamentale del colorante viene in seguito rigenerato per donazione di un elettrone da parte dell'elettrolita, il quale è normalmente composto da un solvente organico in cui è disciolta una opportuna coppia redox, più comunemente la coppia  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . A sua volta il tri-ioduro viene ridotto al controelettrodo, chiudendo così il circuito. Ne risulta così una cella conservativa che produce solo energia elettrica senza che si modifichi la sua composizione interna.

Più in dettaglio il meccanismo di funzionamento può essere schematizzato attraverso i seguenti passaggi:

1. Assorbimento di un fotone da parte del sensibilizzatore ancorato sulla superficie della  $\text{TiO}_2$  e fotoeccitazione del colorante.



2. Iniezione elettronica dallo stato eccitato ( $S^*$ ) alla banda di conduzione della Titania:

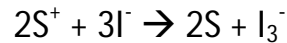


A seguito della cessione dell'elettrone, il colorante si ossida ad  $S^+$

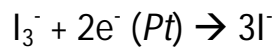
3. Gli elettroni iniettati nello strato di ossido mesoporoso diffondono all'interno della Titania verso la superficie del substrato di vetro conduttore

(TCO) passando poi attraverso il carico esterno e raggiungendo il controlettrodo.

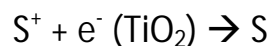
4. Lo stato ossidato del sensibilizzatore viene ridotto dallo ioduro presente nell'elettrolita, che si ossida a tri-ioduro, e viene quindi rigenerato nel suo stato fondamentale.



5. Il tri-ioduro,  $I_3^-$ , diffonde verso il controlettrodo dove viene a sua volta ridotto dagli elettroni in arrivo dopo il passaggio attraverso il carico esterno, rigenerando così lo ioduro,  $I^-$ . La reazione redox è catalizzata dal platino di cui è ricoperto il catodo.

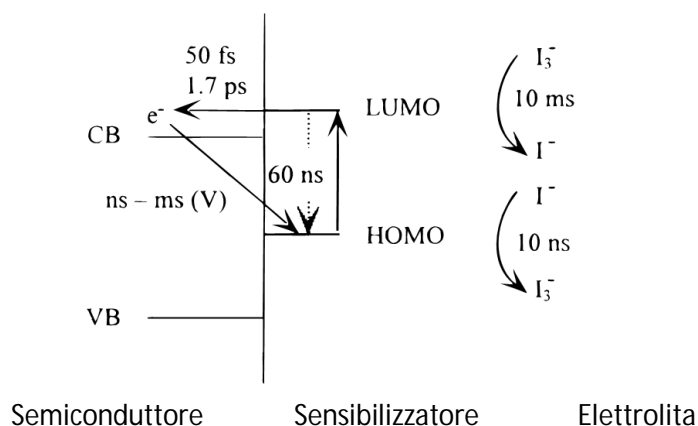


Uno dei principali problemi che si incontrano in una cella a colorante organico è il fenomeno della ricombinazione. In assenza di un mediatore redox che intercetti e riduca rapidamente il colorante ossidato  $S^+$  si ottiene la ricombinazione di questo con gli elettroni sulla Titania senza che si produca foto corrente:



In termini cinetici, successivamente alla fotoeccitazione, l'elettrone può seguire varie strade, ognuna delle quali è governata dalla propria costante cinetica. Ovviamente, affinché una DSSC funzioni in modo efficiente occorre che tutte le reazioni favorevoli alla produzione di fotocorrente abbiano una costante cinetica più elevata rispetto a quelle sfavorevoli. Ad esempio, nel caso dell'N3 uno dei sensibilizzatori di rutenio più efficienti, e quindi più studiato, l'iniezione di un elettrone dallo stato eccitato del sensibilizzatore alla banda di conduzione della Titania è una reazione estremamente rapida, nell'ordine dei picosecondi ( $50 \cdot 10^{-12}$  –  $1.7 \cdot 10^{-12}$  s), mentre la sua ricombinazione con il colorante ossidato avviene nell'ordine dei microsecondi ( $10^{-6}$  s) quindi un milione di volte più lenta. <sup>[4]</sup>





**Figura 1.2:** si riportano alcuni dati riguardanti le velocità dei principali processi coinvolti (Tratto da Hagfeldt & Grätzel, 2000)

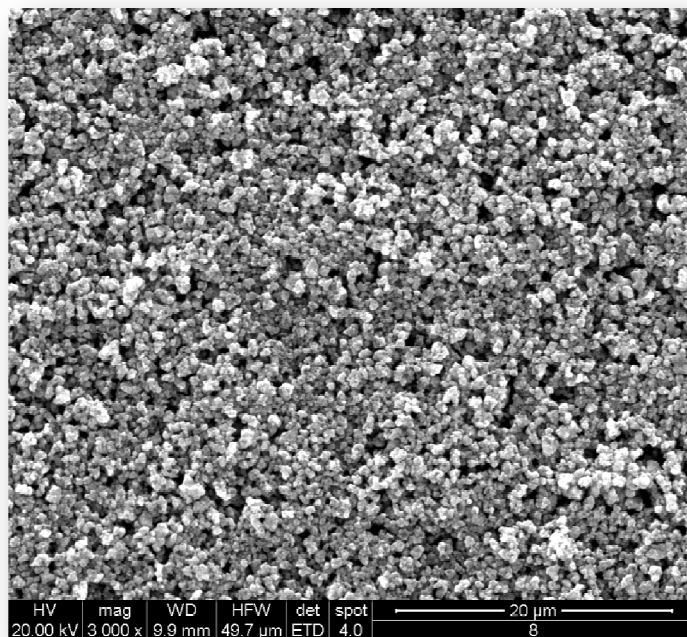
Nei paragrafi successivi saranno presi in considerazione singolarmente i componenti delle celle di Grätzel.

## 1.2 Fotoanodo (Elettrodo Lavorante)

Generalmente è composto da uno strato di semiconduttore nanocristallino depositato su un substrato di vetro conduttore che deve avere una bassa resistenza, per questo l'FTO risulta essere la migliore scelta rispetto all'ITO, perché la conducibilità di quest'ultimo diminuisce in seguito ai trattamenti termici necessari alla sinterizzazione della Titania. L'ossido di Titanio è quello più utilizzato, in quanto è ampiamente diffuso (è usato principalmente come [pigmento bianco](#) nelle [vernici](#), nelle [materie plastiche](#) e nel [cemento](#) da costruzione e come opacizzante per le vernici colorate), è economico, è atossico ed ha un band gap di 3.2 eV che lo rende trasparente alla luce visibile. Altri ossidi meno usati per la costruzione di celle di Grätzel sono SnO<sub>2</sub>, ZnO, e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Per depositare lo strato di ossido di titanio, si parte da una pasta colloidale di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> con diametro inferiore ai 25 nm e si usano principalmente i metodi di *screen printing* o *doctor blading*. Lo screen printing è una tecnica che utilizza un telaio sul quale è fissato un tessuto (ad es. Poliestere, Nylon). Sopra al tessuto viene creato un negativo del disegno che si vuole applicare (nel nostro caso l'area che verrà occupata dalla Titania) mentre sotto si posiziona il substrato di FTO. Si deposita della pasta di TiO<sub>2</sub> lungo un bordo della matrice posta sopra al tessuto ed usando una spatola, la si stende effettuando

una o più passate sopra all'area da ricoprire. Nel doctor blading invece una lama stende la pasta di Titania scorrendo sopra alla superficie da ricoprire. Entrambe queste tecniche sono già impiegate in ambito industriale (Dyesol®, Solaronix®) per la produzione dei fotoanodi.

Un importante passaggio nella preparazione dell'elettrodo è il processo di sinterizzazione a 450°C. Questo trattamento, oltre ad eliminare tutti gli additivi eventualmente presenti nella pasta di Titania, fa sì che si creino una serie di interconnessioni elettriche fra le varie nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>. Alla fine si ottiene uno strato sinterizzato di Titania nanocristallina e mesoporosa dello spessore dell'ordine dei µm. Il trasporto elettronico all'interno della struttura dello strato di Titania avviene per diffusione ed è correlato all'intrappolamento degli elettroni in livelli energetici appena al di sotto della banda di conduzione. Queste trappole presenti all'interno delle nanoparticelle, non creano perdite di efficienza, mentre se sono situate in superficie, possono fungere da siti di ricombinazione.



**Figura 1.3:** immagine al SEM di uno strato di Titania (Anatase) sinterizzato

### 1.3 Catodo (Controelettrodo)

Come per il fotoanodo, anche in questo caso il supporto è costituito da un vetro conduttore FTO platinato che funge da catalizzatore per la riduzione del tri-ioduro a ioduro. Lo strato di platino può venire depositato usando un opportuno precursore sotto forma di pasta colloidale usando le stesse tecniche impiegate per la stesura della Titania, con successivo trattamento termico.

### 1.4 Elettrolita (mediatore elettronico)

L'elettrolita è generalmente composto da un solvente organico contenente una coppia redox. La più usata è la coppia  $I^-/I_3^-$  che migrando per diffusione tra i due elettrodi, ha il compito di ripristinare lo stato fondamentale del sensibilizzatore ed il tri-ioduro che si forma viene a sua volta ridotto al controelettrodo. Il motivo per cui la coppia redox ioduro/triioduro è la più utilizzata sta nel valore del suo potenziale redox che è ottimale per la rigenerazione del colorante.

La coppia redox in particolare deve rispondere ad alcune caratteristiche importanti per un funzionamento ottimale:

- il suo potenziale redox deve essere correttamente collocato rispetto a quello del sensibilizzatore;
- deve essere solubile nel solvente ed avere un buon coefficiente di diffusione;
- non deve assorbire la radiazione luminosa nella regione spettrale in cui opera il colorante;
- deve essere stabile e chimicamente inerte rispetto agli altri componenti della DSSC.

La composizione base di un elettrolita prevede la presenza di iodio, vari tipi di ioduri e diversi additivi disciolti in un solvente organico, ad esempio in acetonitrile. Alcuni cationi normalmente presenti in un elettrolita performante sono il Litio ( $Li^+$ ), il tetrabutylammonio ( $TBA^+$ ) ed alcune tipologie di ioni organici come l'imidazolo ( $Im^+$ ). Questi additivi influiscono sia sui livelli energetici della Titania che sulla

conduttività della soluzione. Altri additivi ampiamente utilizzati sono la 4-terz-butilpiridina (TBP) ed il tiocianato di guanidina (GuSCN).<sup>[5][6]</sup>

L'aggiunta di TBP si traduce in un aumento del potenziale di circuito aperto conseguente ad uno spostamento del potenziale della banda di conduzione verso energie più elevate oltre che aumentare il tempo di vita dell'elettrone<sup>[7]</sup>. Questo effetto è stato attribuito alla coordinazione dell'additivo sulla superficie della Titania che va a sigillare i possibili siti di ricombinazione.<sup>[8][9]</sup> Sembra anche che la TBP svolga un effetto nel sopprimere la dissociazione dei gruppi SCN<sup>-</sup> dal colorante, proteggendolo dalla degradazione.<sup>[10]</sup>

Grätzel riporta che il GuSCN potrebbe schermare l'effetto repulsivo tra le varie molecole di N3, migliorando la deposizione di un monostrato compatto che porta come conseguenza ad un incremento del fotovoltaggio.<sup>[11]</sup>

Sebbene sia con la soluzione iodio-ioduro che le celle raggiungono la massima efficienza, è proprio questa a creare i problemi di stabilità, dato che nelle normali condizioni di utilizzo in tempi più o meno brevi essa corrode gli elettrodi e degrada il colorante e i materiali usati per la sigillatura della cella, necessari per contenere il liquido. Tutto ciò comporta il crollo dell'efficienza nel tempo. Più recentemente per ovviare a questo inconveniente sono stati messi a punto degli elettroliti polimerici solidi (poliepossidi, ad esempio poli(epicloridrinaco- etilenossido, contenenti iodio e sodio ioduro), o dei conduttori di buche solidi (2,2',7,7'- tetrabis(N,N-di-p-metossifenilammino)-9,9'-spirobifluorene addizionato di 4-t-butilpiridina, un sale di litio e nitrato d'argento), oppure metodi consistenti nella elettropolimerizzazione di pirrolo sul film di TiO<sub>2</sub> sensibilizzato con il colorante, ma la soluzione ottimale ancora non è stata raggiunta e pertanto la ricerca in questa direzione è ancora aperta.<sup>[12][13]</sup>

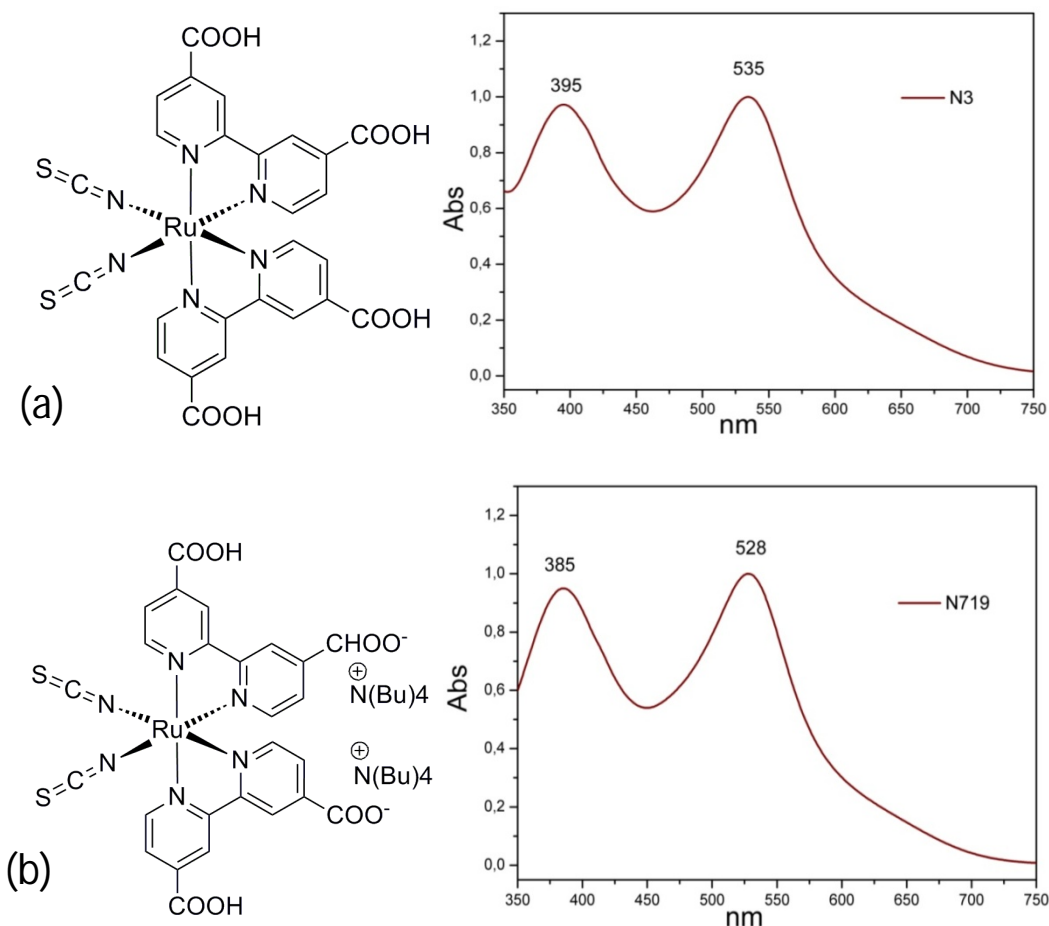
## 1.5 Sensibilizzatori

Un colorante deve possedere vari requisiti perché possa dare buoni risultati come sensibilizzatore nelle DSSC:

- Deve assorbire un ampio spettro di lunghezze d'onda;

- possedere il livello energetico dello stato eccitato ad energie maggiori rispetto alla banda di conduzione e lo stato fondamentale ad energia minore rispetto al potenziale della coppia redox del mediatore elettronico;
- l'iniezione elettronica deve essere rapida, in modo da rendere trascurabili le reazioni di ricombinazione;
- deve inoltre avere gruppi funzionali adatti a legarsi alla Titania (in genere –COOH), buona stabilità chimica e fotochimica e una discreta solubilità per un efficiente processo di sensibilizzazione.

Fino ad ora i migliori risultati sono stati ottenuti con dei coloranti basati sul Rutenio: l'N3 e l'N719<sup>[29]</sup>. La struttura chimica e i corrispondenti spettri di assorbimento di questi coloranti sono riportate qui di seguito:

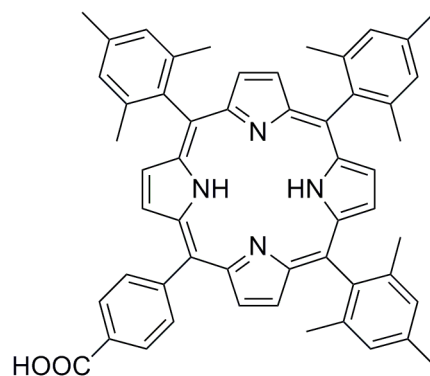


**Figura 1.4:** Struttura e spettro di assorbimento in EtOH dell'N3 (a) e dell'N719 (b)

L'eccitazione del complesso di Rutenio si traduce in un trasferimento di carica dal metallo al legante, l'HOMO del complesso risulta localizzato principalmente in

prossimità dell atomo centrale, mentre il LUMO è localizzato verso i leganti direttamente legati alla Titania sovrapponendosi parzialmente con la banda di conduzione della  $TiO_2$ . Questa situazione orbitalica favorevole offre una ragionevole spiegazione della rapidità con cui avviene l'iniezione elettronica.

Uno degli svantaggi principali delle celle di Grätzel attuali che ne limita la commercializzazione è l'uso del rutenio, che è un metallo relativamente raro e costoso. C'è quindi una ricerca verso sensibilizzatori alternativi che non coinvolgano l'uso di metalli. Tra i coloranti organici "metal-free" più studiati ci sono le porfirine diversamente sostituite, le quali si adsorbono sulla Titania con le stesse modalità dei complessi di rutenio. Un vantaggio di questa classe di composti è l'elevato coefficiente di assorbimento molare, associato in genere ad una banda di assorbimento abbastanza stretta. Le rese non sono ancora ai livelli dei coloranti basati sul rutenio, ma la vivacità della ricerca in questo campo è molto promettente. <sup>[14][15][16][17]</sup>



**Figura 1.5:**

5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-methylphenyl)porphyrin

## 1.6 Metodi rapidi di sensibilizzazione

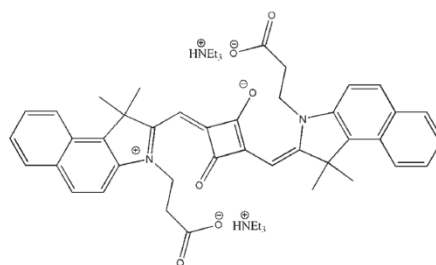
La procedura per caricare il colorante sul fotoanodo generalmente utilizzata prevede l'immersione dell'elettrodo in una soluzione del sensibilizzatore per parecchie ore (15-20h).

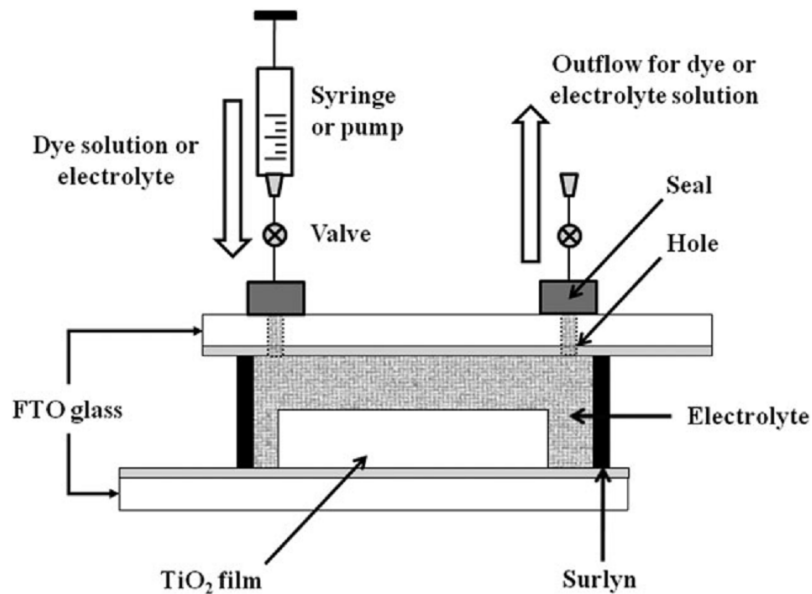
Questo passaggio nel processo produttivo necessita di essere reso più veloce in modo da assecondare la richiesta da parte del mondo industriale di una metodologia rapida ed efficace.

Un primo metodo rapido fu riportato da Grätzel nel 2003.<sup>[18]</sup> In 10 minuti si ottenevano dei fotoanodi dalle prestazioni paragonabili a quelli ricavati per impregnazione. Il metodo prevede di depositare sopra allo strato di Titania una

quantità definita ( $10 \mu\text{L}$  ogni  $0.5 \text{ cm}^2$ ) di una soluzione concentrata ( $0.02 \text{ M}$ ) di sensibilizzatore, questa viene lasciata adsorbire per 10 minuti e dopo un veloce lavaggio con lo stesso solvente usato per la soluzione del colorante, l'elettrodo è pronto per essere testato. L'IPCE ottenuto usando una soluzione di N719 è del 90% e dall'integrale di sovrapposizione di questa curva con quella dello spettro di emissione solare standard AM1.5, Grätzel ricava una corrente teorica di 17 mA che risulta essere in linea con i dati ottenuti sperimentalmente: 17.1 mA ( $I_{sc}$ ), 750 mV ( $V_{oc}$ ), 0.72 FF per un'efficienza del 9.18%. Questo è un dato importante, perchè è la prima volta che una resa così elevata viene raggiunta con un metodo di sensibilizzazione rapido, si apre così la strada verso una ricerca di procedure rapide per l'adsorbimento del colorante in continuo.

Holliman, nel 2010<sup>[19]</sup> illustra un metodo con il quale, flussando una soluzione concentrata 5.0 mM di sensibilizzatore (N3, N719 ed SQ1) in una cavità ricavata sopra allo strato di  $\text{TiO}_2$  nanocristallina riscaldata a  $50^\circ\text{C}$  si riesce a chemisorbire il colorante in soli 5 minuti e con notevole risparmio di sensibilizzatore (1 o 2 mL contro le decine di mL necessarie nel caso dell'adsorbimento statico) con efficienze paragonabili alle celle sensibilizzate per ore tramite impregnazione. Inoltre si esplora la possibilità di co-sensibilizzare il foto anodo con coloranti dallo spettro di assorbimento complementare, in modo da aumentare le efficienze anche nelle zone del vicino IR, utilizzando ad esempio una squaraina (SQ1).<sup>[20]</sup>



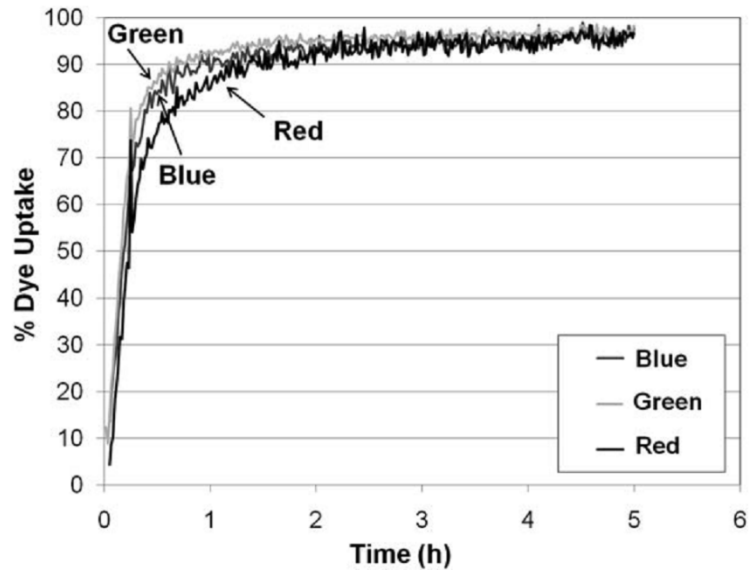


**Figura 1.7:** schema raffigurante la sensibilizzazione in flusso a 50°C eseguita da Holliman.

Il volume della cavità dentro alla quale viene flussato il colorante è stato stimato tra 0.001 e 0.002 cm<sup>3</sup>, un volume così piccolo permette facilmente di mantenere delle condizioni controllate, ad esempio limitando l'interferenza dell'umidità presente nell'aria. Il flussaggio della soluzione accoppiato al riscaldamento del dispositivo a 50°C permette inoltre di minimizzare i problemi legati al trasporto di massa del colorante allo strato di TiO<sub>2</sub> fornendo un costante afflusso di nuova soluzione.

Di recente, Holliman<sup>[21]</sup> ha pubblicato uno studio riguardante due tecniche per il monitoraggio *in-situ* in continuo del processo di sensibilizzazione. Una di queste utilizza l'acquisizione di immagini digitali dell'interfaccia tra lo strato di TiO<sub>2</sub> ed il substrato di vetro conduttore (FTO) durante il processo di adsorbimento statico di una soluzione 0.3 mM di N719 elaborando in seguito le immagini tramite PC dalle quali si estraggono dei profili RGB che rappresentano l'andamento del chemisorbimento.





**Figura 1.8:** profili RGB raffiguranti l'andamento dell'adsorbimento dell'N719 0.3 mM all'interfaccia tra lo strato di TiO<sub>2</sub> nanocristallina ed il vetrino conduttore (FTO).

La stessa analisi, utilizzando un fotoanodo immerso in una identica soluzione di sensibilizzatore è stata seguita tramite spettroscopia UV-Vis a riflettanza diffusa, graficando l'aumento del valore di assorbanza nel tempo. È stata monitorata alla lunghezza di 540 nm, prossima ad uno dei massimi di assorbimento dell'N719. Questa tecnica è superiore alla precedente, in quanto i grafici forniti hanno un ottimo rapporto segnale/rumore, inoltre si presta facilmente al monitoraggio di processi di co-sensibilizzazione ed all'implementazione a livello industriale.

Hee-Je Kim in un suo lavoro del 2010 riporta come l'applicazione di un campo elettrico possa accelerare il processo di chemisorbimento del colorante. Un fotoanodo viene immerso in una soluzione di sensibilizzatore 0.2 mM e questa viene posta nel mezzo di due elettrodi metallici ai quali è applicata una differenza di potenziale tra 0.5 ed 1 kV. Paragonando le efficienze di due fotoanodi, uno ottenuto per via classica (impregnazione) ed uno applicando il campo elettrico, dopo 3 ore di immersione nella soluzione di colorante, il primo mostra un'efficienza del 1.97% mentre quest'ultimo del 3.43%.<sup>[22]</sup>

## 1.7 Caratterizzazione delle celle solari

### 1.7.1 Lo Spettro Solare

Il sole rappresenta la fonte che fornisce la radiazione luminosa e quindi l'energia alla base della tecnologia fotovoltaica. L'efficienza di conversione viene infatti misurata basandosi su delle condizioni di irraggiamento standard, imposte sulla base della quantità di questa energia che mediamente arriva sul nostro pianeta, dopo aver percorso 150 milioni di km (1 unità astronomica) ed attraversato un ultimo "filtro" che ci protegge dalle lunghezze d'onda più dannose, che è l'atmosfera. La costante solare corrisponde alla densità di energia irradiata dal sole che raggiunge una superficie di  $1 \text{ m}^2$  perpendicolare ad esso, appena al di fuori dall'atmosfera, ed è pari a  $1367 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . L'energia trasportata per unità di superficie si riduce man mano che la radiazione luminosa attraversa i vari strati dell'atmosfera, con valori che possono variare tra  $1000$  e  $300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Quando il sole è allo Zenith (perpendicolare al suolo) considerando l'atmosfera perfettamente trasparente, il massimo irraggiamento in arrivo al suolo corrisponde ad  $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ .

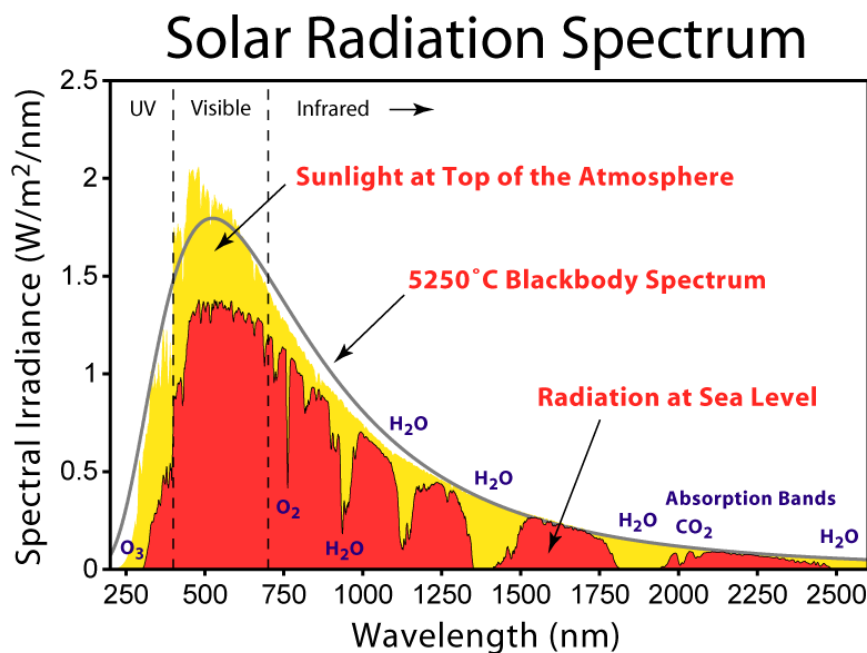
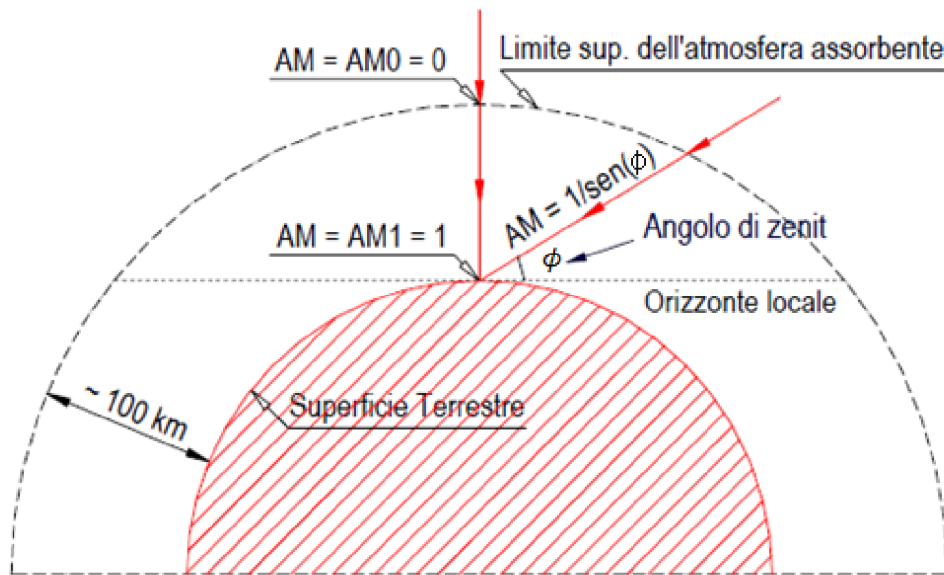


Figura 1.9: distribuzione spettrale della radiazione solare.

L'energia che viene persa durante l'attraversamento dell'atmosfera viene dissipata a causa di diversi fattori e si divide in:

- Radiazione diretta: è la quantità di energia che colpisce una superficie con un preciso angolo di incidenza;
- Radiazione riflessa: una parte di essa viene riflessa verso lo spazio per opera ad esempio delle nubi, specchi d'acqua, terreno e tutto ciò che possa riflettere la luce;
- Radiazione diffusa: è quella quantità di energia che viene diffusa in tutte le direzioni a causa dell'incontro ad esempio di nubi. In seguito a tutti questi fenomeni la quantità di energia che raggiunge il suolo è quindi minore, poiché nell'attraversamento dell'atmosfera essa risulta selettivamente assorbita e dispersa. Per quantificare l'intensità della radiazione in funzione della posizione del sole e quindi dello spessore di atmosfera attraversato si fa universalmente riferimento al concetto di Air Mass ovvero il rapporto tra la lunghezza del percorso effettivo dei raggi solari  $AM = 1/\sin \phi$ , dove  $\phi$  è l'angolo di zenit (fig.1.10). Al variare dell'angolo di incidenza si ottengono:
  - Air Mass 0 (AM 0): densità di radiazione solare oltre l'atmosfera. ( $1367 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ )
  - Air Mass 1 (AM 1): densità di radiazione solare sul suolo terrestre a mezzogiorno, in una giornata perfettamente serena con il sole allo Zenith. ( $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ )
  - Air Mass 1.5 (AM 1.5): corrisponde alle condizioni standard per i test fotovoltaici per il confronto di celle tra loro diverse in condizioni univoche. ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , densità di radiazione  $1000 \text{ w}\cdot\text{m}^{-2}$  e distribuzione spettrale che risulta ponendo l'angolo  $\phi$  pari all'inclinazione media del sole durante l'anno a medie latitudini, che è di circa  $42^\circ$ ).



**Figura 1.10:** Air Mass al variare dell'angolo  $\phi$  di incidenza della radiazione solare con l'atmosfera.

### 1.7.2 Caratteristiche elettriche delle DSSC

Le caratteristiche I-V di una cella solare a colorante organico vengono testate sia in condizioni di illuminazione standard AM1.5 ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) che in condizioni di completa oscurità. Quando la cella viene testata al buio, il voltaggio applicato dal sistema di misurazione, *bias*, genera un flusso di corrente nella direzione opposta a quella che avrebbe la corrente generata durante l'illuminazione e viene chiamata corrente di saturazione (*dark current*). Per un diodo ideale, vale la seguente relazione:

$$I_{dark} = I_s (e^{qV/K_B T} - 1) \quad (1)$$

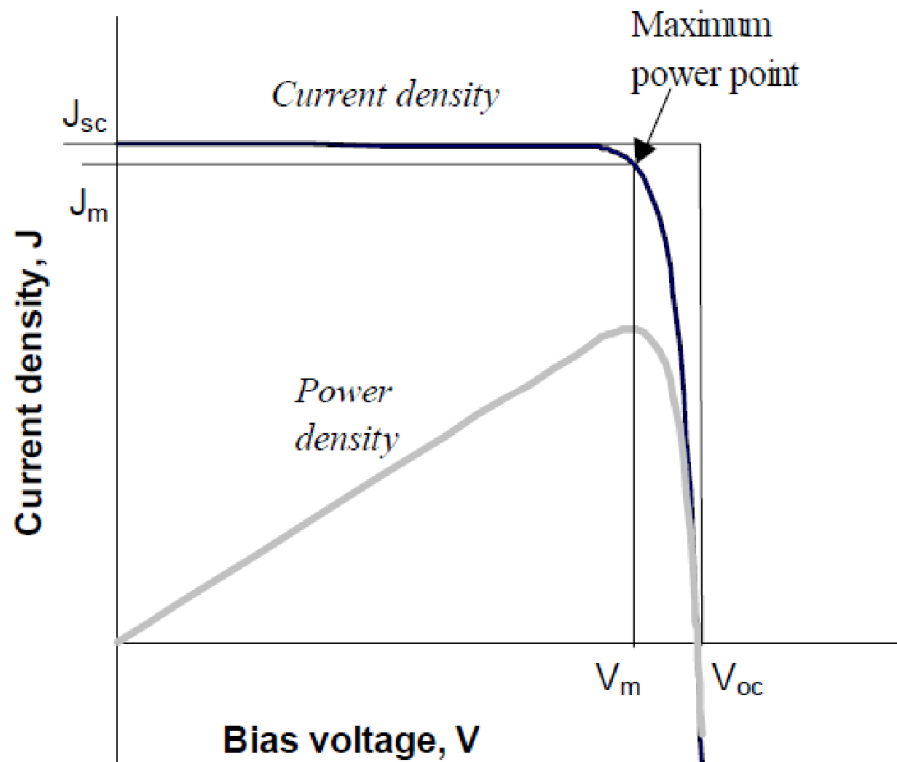
Dove  $I_s$  è la corrente di saturazione del diodo (generalmente compresa tra  $10^{-7}$  e  $10^{-9}$  A),  $V$  è il voltaggio applicato ai terminali della cella e  $q$  è la carica elementare.

Quando invece la cella è sottoposta ad illuminazione l'andamento I-V segue la relazione:

$$I = I_{ph} - I_s (e^{qV/K_B T} - 1) = I_{ph} - I_s (e^{V/mV_T} - 1) \quad (2)$$

In cui  $I_{ph}$  è la fotocorrente risultante in base all'intensità di illuminazione,  $V_T$  corrisponde a  $k_B T/q$ , inoltre per tenere conto della non idealità dei dispositivi viene solitamente introdotto un fattore correttivo,  $m$ , detto appunto fattore di non idealità.

Dai test di efficienza della cella solare si ottiene un curva di polarizzazione di questo tipo, dalla quale si possono ricavare alcuni dati fondamentali:



**Figura 1.11:** curva di polarizzazione di una cella solare.

Il  $V_{oc}$ , potenziale di circuito aperto, viene misurato quando non c'è alcun carico collegato alla cella e la corrente che fluisce è quindi pari a zero, ( $I=0$ ,  $V=V_{oc}$ ).

$$I_{ph} - I_s (e^{V_{oc}/mV_T} - 1) = 0 \quad (3)$$

$$V_{oc} = mV_T \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \cong mV_T \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (4)$$

Ne risulta che  $V_{OC}$  aumenta seguendo un andamento logaritmico all'aumentare della fotocorrente e dell'intensità luminosa.

La  $I_{SC}$ , corrente di corto circuito, si ricava quando le due estremità della cella sono collegate ad un carico di resistenza nulla, ossia cortocircuitate e ne risulta che:

$$I_{SC} = I_{ph} \quad (5)$$

La potenza generata dalla cella è data dalla legge:

$$P = I \cdot V \quad (6)$$

Si può vedere un suo tipico andamento in figura sopra dove il punto di massima potenza corrisponde ai valori di corrente e tensione  $I_m$  e  $V_m$  ed il valore del carico a cui questa viene erogata si ricava da  $V_m/I_m$ .

$$V_m = V_{OC} - mV_T \ln\left(\frac{V_m}{V_T} + 1\right) \quad (7)$$

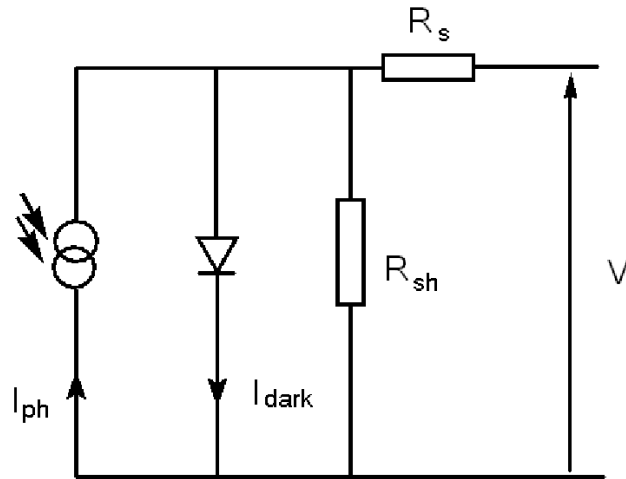
Un ulteriore parametro importante che descrive la qualità di una cella solare è il Fill Factor (FF) che rappresenta un indicatore della idealità della cella definito da:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{OC} I_{SC}} \quad (8)$$

Sostituendo l'equazione 7 nella 8, si ottiene un'equazione approssimata per ricavare il *fill factor*:

$$FF = \frac{V_{OC}/mV_T - \ln(1 + V_{OC}/mV_T)}{1 + V_{OC}/mV_T} \quad (9)$$

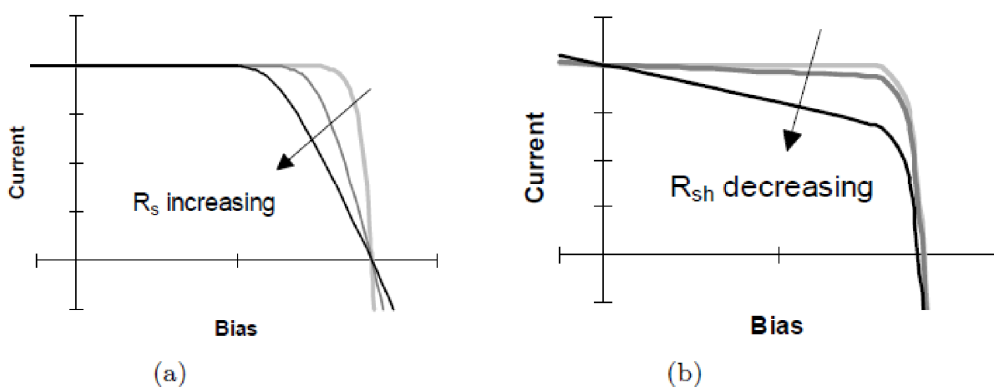
Questo parametro varia generalmente tra 0.6 e 0.8 per le DSSC ed è influenzato dalle resistenze in serie e parallele presenti nella cella. Una cella solare a colorante organico, può essere idealizzata mediante un circuito equivalente semplificato di questo tipo:



**Figura 1.12:** circuito equivalente di una cella solare

In cui  $R_s$  è la resistenza in serie che si genera nei punti di contatto tra le varie superfici, mentre  $R_{sh}$  è quella in parallelo che tiene in conto delle correnti che vengono dissipate a causa della ricombinazione. Per avere buone performance,  $R_s$  deve essere quanto più piccola possibile, mentre  $R_{sh}$  deve tendere ad infinito. Tenendo in considerazione questi due nuovi parametri, si ottiene una nuova equazione del diodo:

$$I = I_{ph} - I_s (e^{(V+IR_s)/mV_T} - 1) - (V + IR_s) / R_{sh} \quad (10)$$



**Figura 1.13:** effetti sul profilo della curva di polarizzazione, e quindi sul *fill factor* delle resistenze  $R_s$ , (a) ed  $R_{sh}$  (b).

Si valuta infine l'efficienza di fotoconversione della cella fotovoltaica, definita come rapporto della massima potenza prodotta rispetto alla potenza della radiazione incidente in condizioni di illuminazione standard (AM1.5, 100 mW\*cm<sup>-2</sup>):

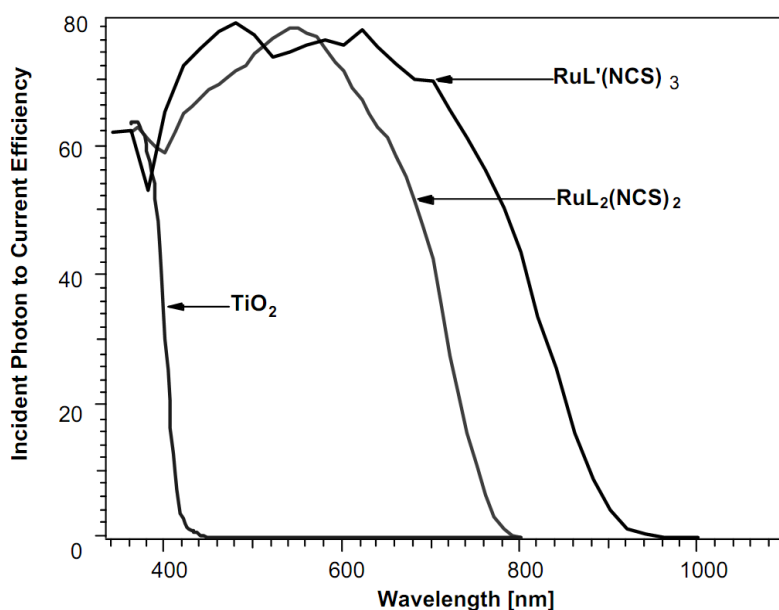
$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_0} = \frac{I_m V_m}{P_0} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_0} \quad (11)$$

### 1.7.3 IPCE (Incident photon to current conversion efficiency)

L'efficienza della conversione della luce in corrente può essere definita come il numero di elettroni generati dalla radiazione luminosa assorbita, diviso il numero totale di fotoni incidenti ad una certa lunghezza d'onda ed è espresso dalla relazione:

$$IPCE = \frac{I_{ph}}{P_0} \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \times 100\% \quad (12)$$

Ad esempio l'IPCE dei coloranti basati sul rutenio presenta dei valori prossimi all'80% nella zona del massimo di assorbimento e rese comunque buone fino a lunghezze d'onda prossime all'IR.



**Figura 1.14** : efficienza di conversione IPCE dell'N3 e del black dye chemisorbiti su TiO<sub>2</sub> nanocristallina, confrontati con IPCE del solo strato di Titania.







# Capitolo 2

## Scopo della tesi

---

Nel gruppo in cui è stato svolto questo lavoro di Tesi, da anni ci si occupa della sintesi di cromofori organici e del loro uso nel campo della conversione della luce in elettricità. Recentemente, si è deciso di fare un passo in avanti nella ricerca con la costruzione di dispositivi fotovoltaici veri e propri. In particolare, l'attenzione è stata rivolta alle celle solari a colorante organico (DSSC) del tipo di Grätzel, perché sono quelle che richiedono attrezzature più semplici per la loro realizzazione. Il mio scopo della Tesi è quello di acquisire la pratica e i materiali per la costruzione e la caratterizzazione di celle solari con performance simili a quelle dello stato dell'arte. A tal proposito, farò ricorso, quando possibile, a prodotti commercialmente disponibili, individuando ditte che mettono a disposizione la componentistica essenziale alla realizzazione di questi dispositivi. Una volta in grado di costruire delle celle efficienti, metterò a punto una metodologia per il controllo e monitoraggio del processo di sensibilizzatore della titania con coloranti organici commerciali o sintetizzati nel gruppo di ricerca.







# Capitolo 3

## Risultati e discussione

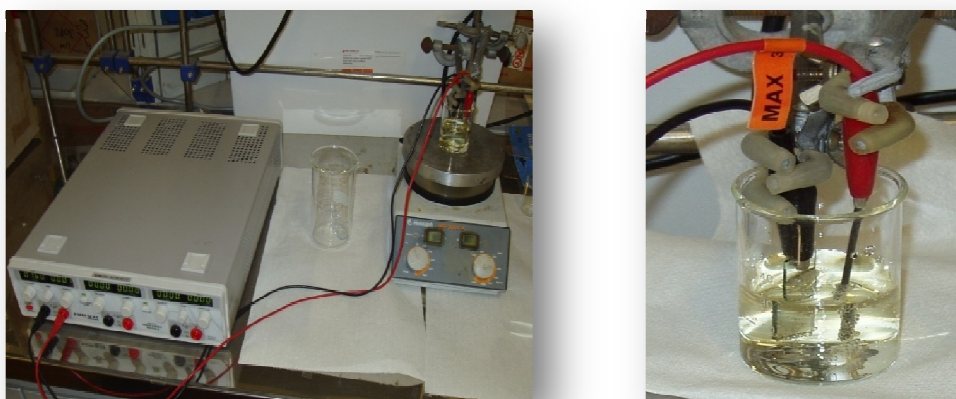
---

Questo lavoro di Tesi è iniziato con la costruzione delle celle di Grätzel<sup>[1][27][28]</sup> secondo le procedure descritte in varie fonti bibliografiche. Questo per prendere confidenza con le varie fasi costruttive e per rendermi conto di persona delle difficoltà associate alla produzione delle celle solari. In particolare, sono state inizialmente assemblate delle celle utilizzando materiali già presenti in laboratorio o recuperati dai laboratori didattici nei quali si svolgono esperienze legate alle celle di Grätzel.

Il primo approccio ha riguardato l'ottenimento della pasta di  $\text{TiO}_2$  con la consistenza adeguata per poter essere stesa sul fotoanodo tramite *doctor blading*.<sup>[5]</sup> Per stendere la pasta di titania sui vetrini di FTO è stato usato del nastro adesivo 3M come spaziatore, applicandolo in modo tale da ricoprire la parte esterna di tre lati del vetrino di 2 millimetri, e di circa 5 mm il quarto lato. Dopo aver depositato qualche goccia di sospensione di titania sul lato conduttore del vetrino, è stata stesa uniformemente mediante una bacchetta di vetro. In seguito, il nastro adesivo è stato rimosso e la  $\text{TiO}_2$  è stata sinterizzata a  $450^\circ\text{C}$  per 30 minuti all'aria, su una piastra riscaldante con piatto in ceramica. Lo spaziatore determina lo spessore dello strato di  $\text{TiO}_2$  che viene depositato. Quest'ultimo rappresenta un parametro critico. Infatti, se lo strato è troppo spesso, durante il trattamento termico, si possono originare delle cricche sulla superficie del semiconduttore che lo rendono più fragile, aumentando la probabilità che avvenga il distacco dal substrato di FTO. Per caricare il sensibilizzatore sul fotoanodo è stato utilizzato il metodo classico che prevede l'immersione dell'elettrodo lavorante per un periodo di 15-20 ore in una soluzione di colorante, successivo lavaggio con il solvente e poi asciugamento con un flusso di azoto.

Il controlettrodo è stato inizialmente preparato depositando uno strato di grafite di una matita dalla parte conduttiva del vetrino. Tuttavia, poiché le migliori

procedure riportano l'utilizzo controelettrodi platinati, è stato ricercato un metodo semplice per depositare del platino sul substrato. Il primo tentativo è stato con la tecnica del "drop casting" cioè usando una soluzione di  $H_2PtCl_6$  (2 mg in 1 mL di EtOH). Si deposita qualche goccia della soluzione sul substrato fino a ricoprirlo del tutto e si lascia evaporare l'etanolo. Segue l'attivazione termica, come per il foto anodo, a  $450^\circ C$  per 30 minuti. Il risultato però non è soddisfacente perché durante l'evaporazione del solvente si formano delle micro gocce che portano ad una deposizione del platino poco omogenea. Siamo quindi ricorsi alla tecnica dell'elettrodeposizione.<sup>[23]</sup> A tal proposito viene impiegato un generatore di tensione il cui anodo è collegato con un vetrino conduttore (FTO) ed il catodo con un contro elettrodo di grafite. Anodo e catodo vengono immersi per un tempo di 15 minuti in una soluzione acquosa 1 mM di acido esacloroplatinico, si imposta la tensione a 5,00 V e la corrente 5 mA; il contro elettrodo platinato che ne risulta ha un aspetto di specchio metallico.



**Figura 3.1:** Setup sperimentale per l'elettrodeposizione del Platino su TCO  
(Transparent Conductive Oxide)

Anodo e catodo vengono assemblati usando due tecniche, una detta in *configurazione aperta (o temporanea)*, utile per testare rapidamente i dispositivi, mentre l'altra tecnica, detta a *configurazione chiusa*, prevede l'utilizzo di uno spaziatore di Surlyn® che viene termosaldato, assicurando l'adesione tra due elettrodi. Quando si assembla il dispositivo in configurazione aperta, si pone a contatto il lato platinato del contro elettrodo con lo strato di titania sensibilizzata sul



foto anodo, tenendoli uniti con clips metalliche. Nel secondo caso, invece, il Surlyn® viene posto tra i due elettrodi che vengono riscaldati a circa 110°C fino a che lo spaziatore raggiunge la sua temperatura di rammollimento e pressati l'uno contro l'altro.

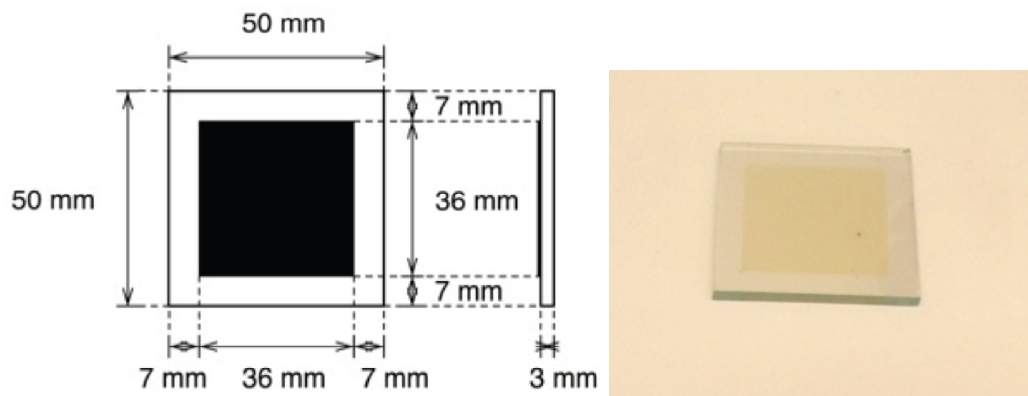
Il mediatore redox (elettrolita) per le DSSC è generalmente composto da una soluzione contenente la coppia redox  $I_3^-/I^-$  ed, eventualmente, opportuni additivi con lo scopo di aumentare le prestazioni. Di questo argomento si è parlato brevemente nel capitolo introduttivo. Inizialmente abbiamo usato come solvente il glicole etilenico, per via della sua scarsa volatilità, però avendo densità elevata rende più difficile la mobilità ionica, producendo celle con efficienze fotovoltaiche molto scadenti. Abbiamo quindi optato per un elettrolita più performante<sup>[6]</sup> basato su una soluzione di acetonitrile e valeritrile che sono dei solventi meno densi, inoltre si sono utilizzati vari additivi: (1) terz-butilpiridina (TBP), per incrementare il  $V_{oc}$ , diminuire la perdita di  $SCN^-$  da parte dell' $N_3$  e sigillare eventuali siti reattivi superficiali rimasi liberi sulla titania. (2) Il LiI viene aggiunto per ottimizzare la  $J_{sc}$  e (3) lo ioduro di metil-propil-imidazolo è un liquido ionico che viene aggiunto per ridurre la volatilità dell'elettrolita. Infine, (4) il tiocianato di guanidina abbassa il livello energetico della banda di conduzione<sup>[24]</sup> e aumenta il tempo di vita dell'elettrone.

Queste esperienze iniziali hanno messo in evidenza come ogni singolo passaggio della costruzione di una cella di Grätzel porti con sé dei parametri da ottimizzare. Questo spiega come mai l'ottenimento di dispositivi allo stato dell'arte sia così complicato, nonostante l'ampia letteratura che descrive ogni fase in grande dettaglio. Si è quindi deciso di limitare i parametri da ottimizzare ricorrendo all'acquisto di alcuni dei componenti dalle ditte commerciali con la maggiore reputazione in questo campo: Solaronix® e Dyesol®. Trattandosi di componenti costruiti mediante un processo industriale automatizzato e regolato secondo precisi standard, garantisce la riproducibilità delle caratteristiche dei vari substrati, permettendomi così di concentrare la mia attenzione sui coloranti e sul processo di sensibilizzazione dei fotoanodi. Descrivo qui di seguito gli esperimenti eseguiti a partire dal materiale delle due ditte in questione.

### 3.1 Esperimenti con materiali della ditta Solaronix®

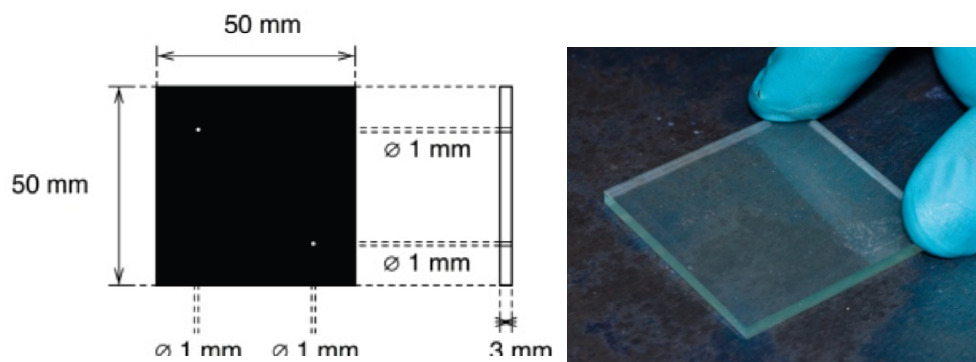
La Solaronix® è una ditta con sede a Losanna (Svizzera) che produce tutta la componentistica necessaria alla preparazione di DSSCs. In particolare, nel mio caso ero interessato all'acquisto del fotoanodo, del catodo platinato e dell'elettrolita. Abbiamo quindi acquistato un set di componenti base per la costruzione di celle a colorante organico di qualità "educational" che era la più economica. Il materiale utilizzato è dunque il seguente:

- **Fotoanodo** (Ref. 72101): questo elettrodo dispone già di uno strato di titania trasparente depositato (Area nera del disegno sotto)



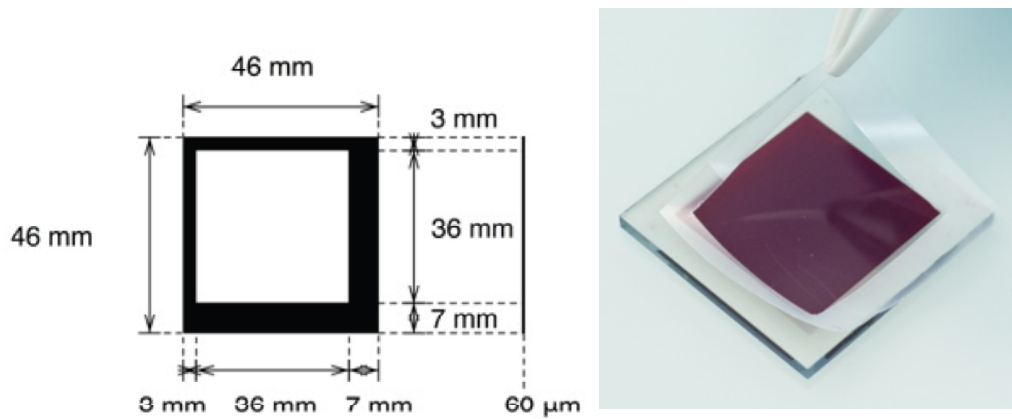
**Figura 3.2:** specifiche costruttive di un fotoanodo "educational" Solaronix®; a destra si vede un fotoanodo durante il processo di sinterizzazione.

- **Catodo Platinato** (Ref. 72201): il contro elettrodo è trasparente e viene fornito con due fori per l'aggiunta dell'elettrolita dopo averlo già sigillato con il foto anodo.



**Figura 3.3:** specifiche costruttive del contro elettrodo platinato e pre-forato.

- **Elettrolita Iodolyte R-50** (Ref.31650): questo elettrolita viene definito "Robusto", perchè come solvente utilizza il 3-metossipropionitrile che è scarsamente volatile, diminuendo i problemi dovuti alla fuoriuscita ed all'evaporazione del solvente in cui è preparato l'elettrolita.
- **Spaziatore di Surlyn®** (Ref. 72301): oltre a fungere da spaziatore, serve a far aderire i due elettrodi tra loro. Viene venduto già ritagliato per adattarsi all'esatta dimensione della titania.



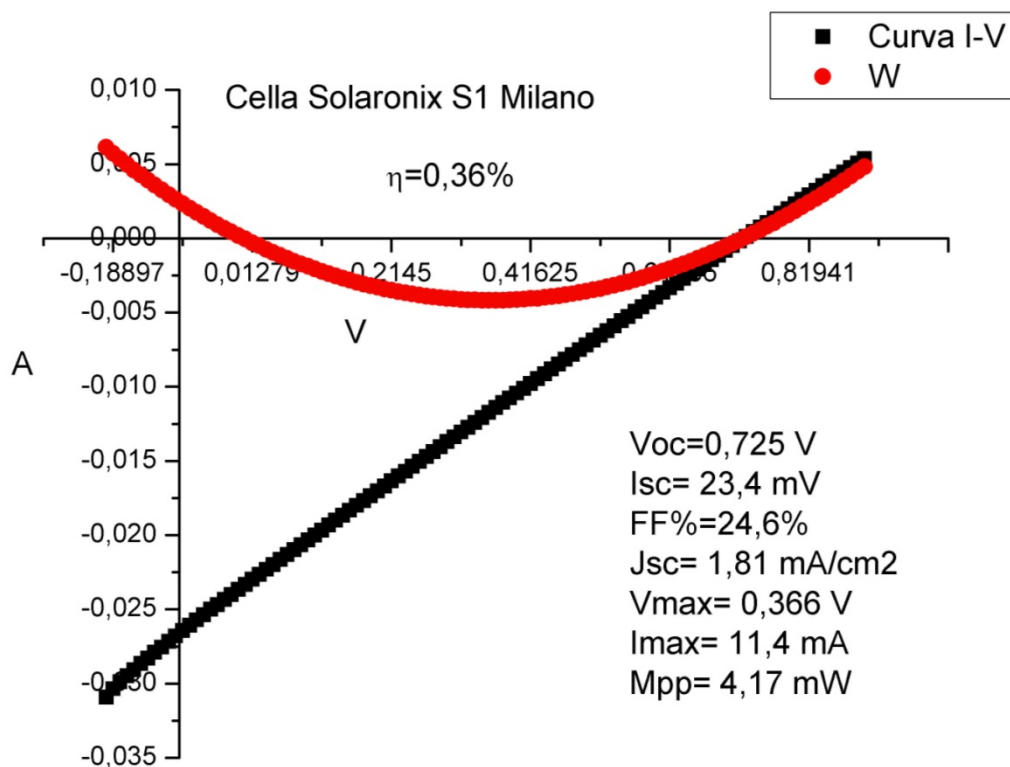
**Figura 3.4:** specifiche costruttive dello spaziatore in Surlyn®; posizionamento dello spaziatore attorno alla titania sensibilizzata con il colorante.

Di seguito riporto l'esito della misurazione dell'efficienza della cella S1:

La cella è stata sensibilizzata con N719 (0,3 mM in MeOH) per impregnazione 17 ore.

L'elettrolita utilizzato è lo Iodolyte R-50 (Solaronix®).

La cella è stata testata all'università di Milano (Bicocca) presso il laboratorio del Professor Alessandro Abboto seguendo le procedure standard (AM1.5 – 100 mW\*cm<sup>-2</sup>) con un generatore solare, ottenendo:



**Figura 3.5:** curva di polarizzazione I-V di una cella Solaronix® "educational"

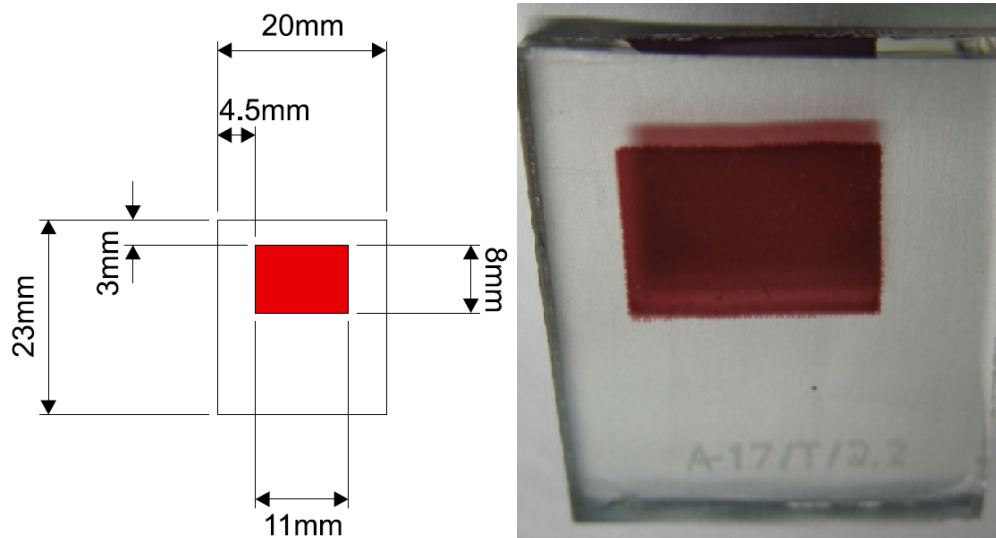
La curva di polarizzazione (in nero), è molto scadente probabilmente a causa di una resistenza elevata del vetrino FTO unita all'elevata superficie della titania. La curva della potenza della cella rispecchia la scarsa qualità del materiale utilizzato. Il potenziale di circuito aperto (V<sub>oc</sub>) risulta buono, ma la corrente di corto circuito (I<sub>sc</sub>) è molto più bassa. A causa inoltre della pessima forma della curva di polarizzazione, il Fill Factor, crolla al 24,6 % che è un valore molto basso se consideriamo che per un dispositivo di buona qualità si aggira su valori del 75%. Questo insieme di fattori porta ad ottenere un'efficienza di appena lo 0,36%.

### 3.2 Esperimenti sui fotoanodi Dyesol®

La Dyesol® è una ditta australiana che si sta particolarmente affermando come leader nel settore delle DSSC grazie al lavoro di sviluppo sia dal punto di vista dei componenti sia da quello della messa a punto dei macchinari necessari per la produzione delle celle di Grätzel.

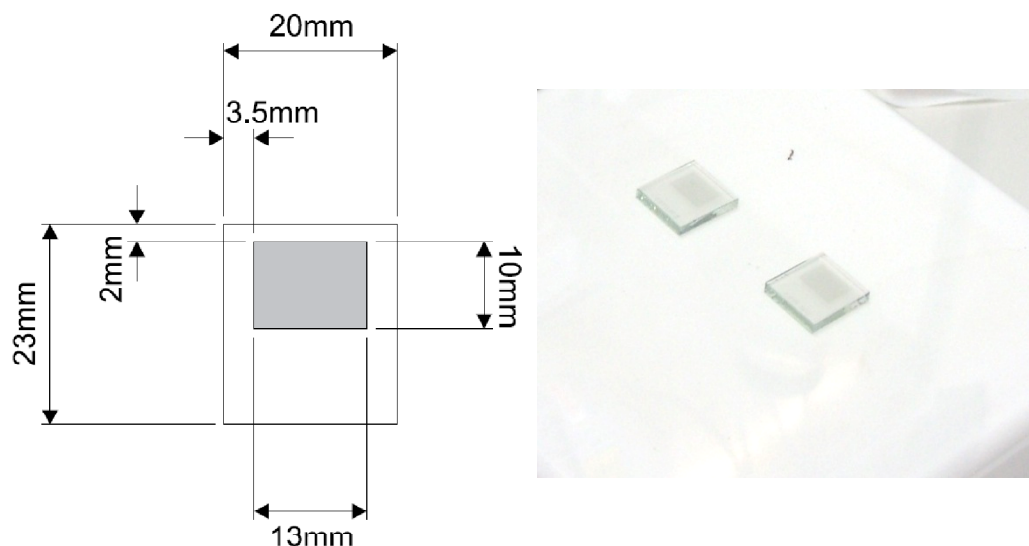
I materiali acquistati sono:

- **Fotoanodi** (MS001640): hanno uno strato di titania trasparente con nanoparticelle del diametro di 20 nm (del tipo DSL 18NR-T) depositato mediante screen printing. Lo spessore dello strato di ossido, dopo la sinterizzazione è di 6-7  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.6:** Specifiche costruttive di un fotoanodo Dyesol®. A destra si vede un fotoanodo sensibilizzato con colorante a base di rutenio.

- **Controelettrodi Platinati** (MS001660): l'area platinata è leggermente più estesa rispetto all'area ricoperta dalla titania sul foto anodo in modo da facilitarne l'allineamento durante la chiusura della cella.



**Figura 3.7:** specifiche costruttive di un contro elettrodo platinato Dyesol®; a destra si vedono due catodi durante il processo di attivazione a 450°C per 30 minuti.

- **Spaziatore in Surlyn®** (MS004611): sono venduti già tagliati delle dimensioni esatte per adattarsi agli elettrodi, lasciando libera la superficie della titania.
- **Elettrolita EL-HPE** (MS005615): è un elettrolita ad elevate prestazioni, basato sulla coppia redox  $I_3^-/I^-$  disciolta in solventi a bassa viscosità (acetonitrile e valeronitrile) e pensato per massimizzare l'efficienza piuttosto che per la durata delle celle. Sono presenti come additivi degli ioduri sia organici che inorganici oltre a dei derivati della piridina, ma il produttore non ne specifica la composizione.

Riporto qui di seguito alcune caratterizzazioni eseguite su celle Dyesol® (chiamate D1 e D2):

### D1

La cella è stata attivata a 450°C per 30 minuti e sensibilizzata con N719 (0.27 mM in EtOH) per immersione. La titania risulta di un colore viola molto intenso che lascia pensare ad una elevata quantità di colorante adsorbita. L'elettrolita usato è l'EL-HPE (Dyesol®). È stata sigillata con il Surlyn® e colla epossidica attorno al bordo.

La caratterizzazione (Milano/Bicocca come la precedente) ha dimostrato un'efficienza del 2,76%.

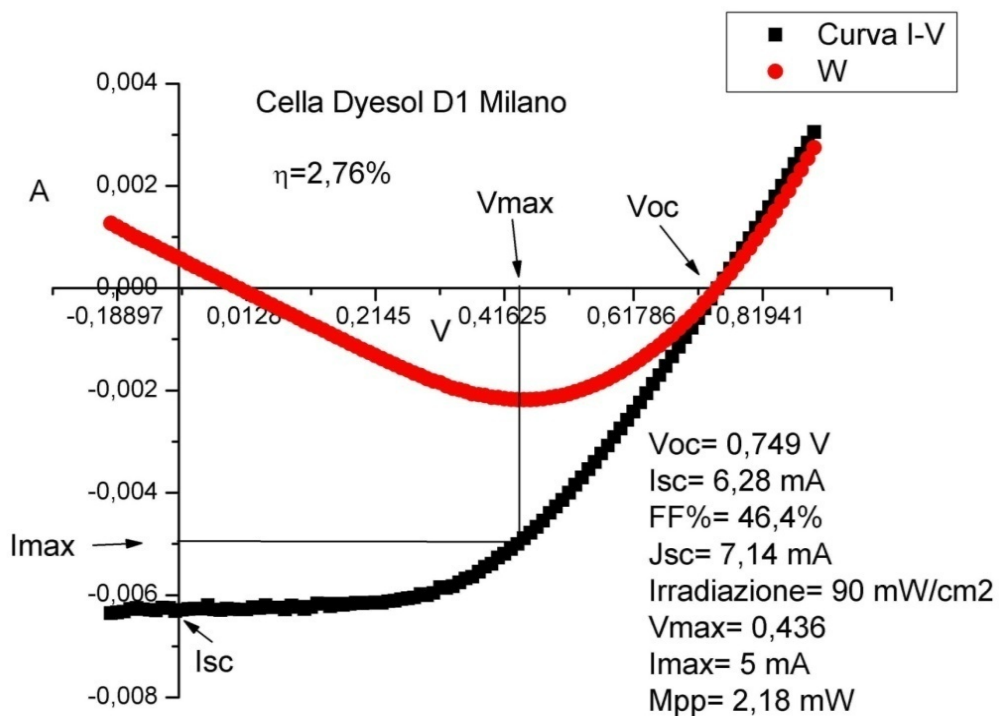
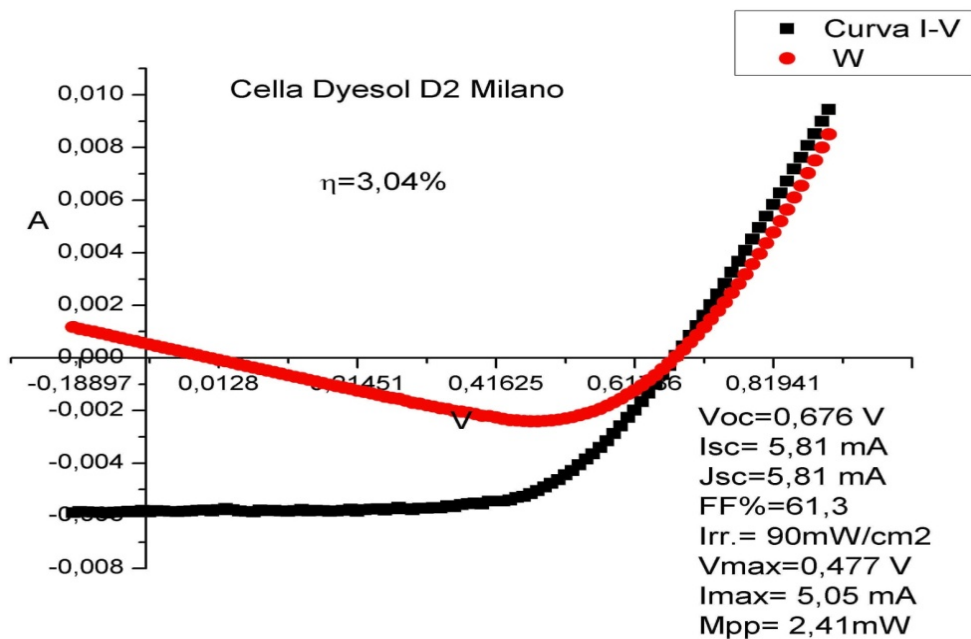


Figura 3.8: curva di polarizzazione della cella Dyesol® D1.

## D2

La cella è stata attivata a 450°C per 30 minuti e sensibilizzata con N3 (0.5 mM in EtOH) per immersione. L'elettrolita usato è l'EL-HPE (Dyesol®).

Anche di questa cella è stata misurata l'efficienza a Milano (Università Bicocca).



**Figura 3.9:** curva di polarizzazione della cella Dyesol® D2.

I valori di  $V_{oc}$  ed  $I_{sc}$  risultano leggermente inferiori rispetto alla cella sensibilizzata con N719, però il Fill Factor ha un valore accettabile rispetto al caso precedente e questo risulta in una efficienza del 3,04%.



### **3.3 Monitoraggio UV-Vis *in-situ* del processo di adsorbimento del colorante in flusso continuo**

Gli studi con le celle commerciali hanno permesso di ottenere dei risultati più soddisfacenti. Tuttavia, è risultato evidente che la costruzione di celle a livello dello stato dell'arte e dalle elevate prestazioni è un processo difficilmente riproducibile, ed anzi risulta essere un insieme di complesse procedure non ancora accuratamente controllabili. Come conseguenza di queste difficoltà costruttive, l'assemblaggio delle DSSC prevede la meticolosa ripetizione di procedure standardizzate riportate in letteratura, le quali però mostrano una grande variabilità da caso a caso. Questo problema rallenta lo sviluppo della tecnologia delle DSSC per almeno due motivi:

- In primo luogo, dal punto di vista della ricerca e sviluppo, la mancanza di riproducibilità complica l'estrapolazione di informazioni certe dai dati ricavati da ogni cella o set di celle, ad esempio l'efficienza di un nuovo colorante, o il comportamento di un diverso elettrolita o additivo.
- Per quanto riguarda invece il punto di vista industriale, è molto difficile che le procedure messe a punto per la costruzione di una cella prototipo risultino applicabili o facilmente implementabili per la produzione in massa di questi dispositivi. Inoltre, la bassa riproducibilità nelle efficienze a prodotto finito, non sarebbe assolutamente adeguata alle stringenti esigenze di controllo di qualità di un'azienda.

Ecco allora che la raccolta di informazioni utili riguardanti i parametri di maggior rilevanza per la costruzione delle DSSC è un aspetto che deve essere preso in considerazione.

Un importante aspetto nella costruzione delle DSSC, soprattutto se pensiamo ad una possibile produzione su larga scala, è il processo con il quale il colorante si lega alla superficie della  $\text{TiO}_2$ , un passaggio che potrebbe essere in stretta relazione con l'efficienza dei dispositivi. Secondo la procedura generalmente seguita, per

sensibilizzare un fotoanodo lo si immerge in una soluzione di colorante per 15-20 ore.

I parametri più importanti di cui tenere conto in questa fase sono:

- Tempo di immersione nella soluzione del colorante
- Concentrazione della soluzione
- Solvente
- Presenza di additivi (ad esempio il CDCA per ridurre l'aggregazione)
- Temperatura del bagno

In letteratura sono sempre più ricorrenti degli esempi di metodi di sensibilizzazione dei fotoanodi che cercano di rendere il processo più rapido.

Grätzel, come già riportato nell'introduzione, ha descritto una procedura grazie alla quale in meno di 10 minuti si ottengono celle dalle efficienze comparabili a quelle ottenute mediante il classico metodo di impregnazione statica pipettando un volume noto (10  $\mu\text{L}$  ogni 0,5  $\text{cm}^2$  di  $\text{TiO}_2$ ) di una soluzione concentrata  $2 \times 10^{-2}$  M di sensibilizzatore (N719) sopra ad un fotoanodo composto da uno strato di 12  $\mu\text{m}$  di  $\text{TiO}_2$  nanocristallina ( $\varnothing$  16 nm) e 4  $\mu\text{m}$  di nanoparticelle scatteranti ( $\varnothing$  400 nm). La novità è l'uso di una soluzione molto più concentrata di quella comunemente usate e di un tempo di sensitizzazione molto breve.<sup>[18]</sup>

Più recentemente, Holliman ha riportato un metodo di sensibilizzazione ultra rapido (5-10 minuti), che applica la soluzione di colorante in flusso continuo sopra alla titania e ad una temperatura di 50 °C.<sup>[19]</sup> In un successivo lavoro, già descritto nella parte introduttiva<sup>[21]</sup>, ha poi avvalorato l'utilizzo di due diversi metodi per seguire l'andamento del chemisorbimento del colorante.

Hee Je Kim ha invece dimostrato come l'adsorbimento del colorante possa essere accelerato mediante l'applicazione di un campo elettrico. La procedura prevede l'immersione di un fotoanodo con uno spessore di  $\text{TiO}_2$  di 8  $\mu\text{m}$  in una soluzione 0,2 mM di N719. Viene applicato un campo elettrico, impostando una differenza di potenziale, compresa tra 0,5 e 1,0 kV, a due elettrodi a piastra fra i quali viene posizionata la soluzione con il fotoanodo.<sup>[22]</sup>

Sebbene la riduzione del tempo necessario per la sensibilizzazione sia fondamentale, soprattutto dal punto di vista industriale, è altrettanto importante avere la possibilità di controllare attivamente i parametri che più influiscono in questo processo, in modo da acquisire una più chiara comprensione dei fenomeni ad esso associati rendendolo maggiormente riproducibile.

Due aspetti importanti, per valutare la percentuale di ricopertura della superficie di  $\text{TiO}_2$  e la bontà del processo di sensibilizzazione, sono rappresentati dalla quantità di colorante legata alla titania e dalla sua cinetica di adsorbimento e desorbimento.

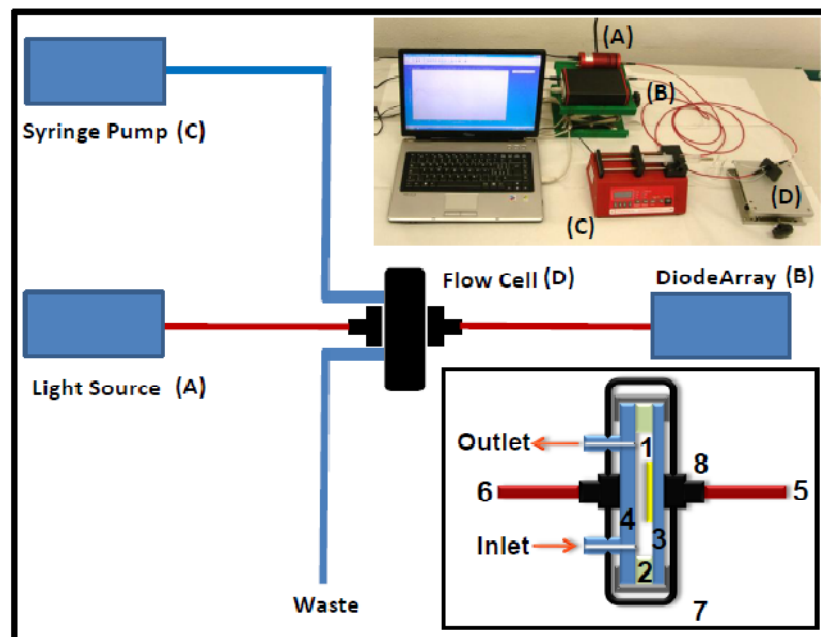
Per determinare l'ammontare di colorante adsorbito sul fotonanodo, si usa una tecnica di desorbimento *ex-situ* con una soluzione acquosa di base e successivamente si effettua l'analisi spettrofotometrica UV-Vis, un procedimento dispendioso in termini di tempo e che richiede il sacrificio del campione. Per quanto riguarda l'acquisizione delle cinetiche di adsorbimento del sensibilizzatore, spesso si opera monitorando a diversi tempi con spettroscopia UV-Vis la diminuzione di assorbanza di una soluzione di sensibilizzatore in cui il fotoanodo è immerso. Questa tecnica è però possibile solo per concentrazioni generalmente al di sotto di quelle normalmente utilizzate nei processi di sensibilizzazione.

In alternativa, il foto anodo può venire estratto dalla soluzione di colorante a tempi regolari e soggetto ad analisi UV-Vis. Ogni volta che viene estratto, deve essere lavato con EtOH per rimuovere eventuali tracce di sensibilizzatore non adsorbito ed asciugato in flusso di azoto per rimuovere il solvente. Queste procedure possono alterare il processo di sensibilizzazione, specialmente nel caso di coloranti debolmente legati alla superficie, in quanto il lavaggio spesso causa la parziale rimozione del colorante legato oltre a quello semplicemente adsorbito; oltre a questo, l'esposizione dell'elettrodo all'atmosfera, durante le misurazioni può risultare nell'equilibratura con l'umidità, modificando in questo modo l'affinità del substrato nei confronti del sensibilizzatore.

Un metodo con il quale si può ridurre l'errore associato alle tecniche di monitoraggio finora viste utilizza opportune tecniche *in-situ*. Di recente sono state utilizzate delle tecniche spettroscopiche basate su fibre ottiche per studiare

l'assorbimento in tempo reale dei coloranti N719 ed N3 in flusso<sup>[30]</sup>. Un' altro metodo descritto in letteratura per ottenere informazioni sull'adsorbimento del colorante, è basato sull'acquisizione ed elaborazione di immagini digitali a colori.<sup>[21]</sup> Un ulteriore campo di applicazione del monitoraggio *in-situ* è implicato nel controllo dell'adsorbimento di co-sensibilizzatori inteso come l'uso simultaneo di coloranti diversi, con spettri di adsorbimento complementari<sup>[25][26][31][32]</sup>, con lo scopo di aumentare la frazione di luce assorbita dalle celle. Nelle pagine che seguono descriveremo un nuovo sistema per lo studio in tempo reale del processo di sensibilizzazione in condizioni di flussaggio continuo del colorante, mediante monitoraggio UV-Vis *in situ*.

L'apparato sperimentale sviluppato per questo scopo è illustrato in figura 3.10:

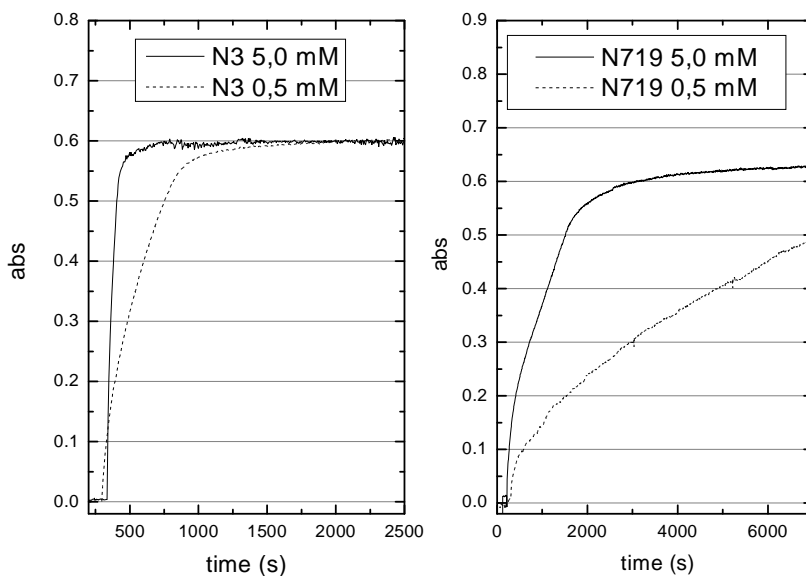


**Figura 3.10:** schema della cella in flusso con sistema di monitoraggio UV-Vis in flusso. Nel riquadro si vede un dettaglio della cella da flusso: 1) strato di  $\text{TiO}_2$ ; 2) spaziatore di parafilm; 3) vetro conduttore FTO; 4) testa da flusso; 5) fibra ottica collegata con spettrofotometro; 6) fibra ottica collegata alla sorgente di luce; 7) "black box" che alloggia la cella da flusso e la protegge dalla luce esterna; 8) lenti collimatrici per la connessione delle fibre ottiche.

La parte microfluidica dell'apparato è stata costruita usando una procedura rapida che sfrutta un adesivo ottico foto-polimerizzabile per irraggiamento UV.<sup>[33][34]</sup> Si crea una "testa" (da flusso) che serve come interfaccia per la sezione fluidica dell'apparato, questa viene premuta contro il substrato di FTO e titania dotato di spaziatore in parafilm. Si riscalda a  $60^\circ\text{C}$  fino al punto di rammollimento e poi si lascia raffreddare ottenendo la *cella da flusso* a tenuta stagna. La *cella da flusso* viene alloggiata all'interno di una scatola di plastica nera (*black box*) dotata di due lenti collimatrici per la connessione delle fibre ottiche alla sorgente (Lampada alogena Avantes HL-2000-LL) ed allo spettrofotometro (AvaSpec-2048). Si aziona una pompa a siringa per flussare sia dell'etanolo, con lo scopo di condizionare lo

strato di TiO<sub>2</sub> prima del processo di sensibilizzazione, e dopo, per rimuovere l'eccesso di colorante non legato alla titania, sia la soluzione di sensibilizzatore. Il flusso viene impostato a 200 µL\*min<sup>-1</sup>. In questo modo lo strato di TiO<sub>2</sub> è sempre in contatto con soluzione fresca di colorante eliminando eventuali problemi dovuti a gradienti di concentrazione che potrebbero svilupparsi come nei procedimenti di sensibilizzazione per immersione. Di conseguenza, il colorante può venire considerato in un stato stazionario e questo permette di semplificare il modello cinetico del processo. Il monitoraggio in tempo reale del processo di sensibilizzazione è reso possibile da uno spettrofotometro UV-Vis digitale collegato al PC con il software di elaborazione dati Avantes Avasoft 7.5.3. L'assorbimento viene monitorato a 3 lunghezze d'onda diverse, due nella zona di massimo assorbimento ed una leggermente spostata, perché in corrispondenza ai picchi di massimo assorbimento del colorante, il valore di assorbanza va ben oltre il valore di saturazione dello strumento (Abs>2.5u.a.) prima che il processo di sensibilizzazione sia completato. Essendo la soluzione di colorante abbastanza diluita ed il cammino ottico molto breve (meno di 100 µm), si può supporre che l'assorbanza misurata sia proporzionale solamente al sensibilizzatore legatosi alla titania, in quanto il contributo apportato dal film di liquido sarà trascurabile. Grazie all'utilizzo di uno strato di TiO<sub>2</sub> perfettamente trasparente (con nanoparticelle di dimensioni inferiori al diametro critico per avere scattering nel visibile) è possibile monitorare il processo di sensibilizzazione in condizioni di trasmissione lungo l'intero spessore della titania e ne risulta un segnale con un ottimo rapporto segnale/rumore. Rispetto ad altre procedure che utilizzano la spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa, questo metodo rappresenta un diverso approccio in quanto, se nelle prime viene monitorata solo l'interfaccia tra lo strato di titania e FTO, con il secondo si campiona l'intero spessore di TiO<sub>2</sub> nanocristallina.

Per verificare la fattibilità di questo approccio con dei sistemi modello, abbiamo deciso di studiare la cinetica di adsorbimento di due dei più promettenti sensibilizzatori per le DSSC basati sul rutenio, il *cis*-Bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)rutenio(II) (N3) ed il di-tetrabutylammonio *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato) rutenio(II) (N719).

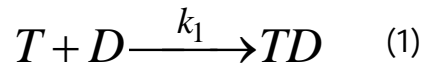


**Figura 3.11:** andamento nel tempo dell'adsorbimento di due soluzioni (0.5 e 5.0 mM) di N3 (a sinistra) e N719 (a destra).

In figura 3.11 si riporta il profilo di adsorbimento rispetto al tempo per i due coloranti a due diverse concentrazioni: 0.5 mM, solitamente utilizzata per sensibilizzare i foto anodi per impregnazione, e 5.0 mM. Questi profili sono molto riproducibili, a meno di piccole variazioni dei valori di assorbanza al plateau dovute a spessori differenti dei vari substrati. Si vede chiaramente che i due sensibilizzatori esaminati hanno delle cinetiche di adsorbimento molto differenti. In particolare, l'N719 risulta notevolmente più lento a legarsi alla titania rispetto all'N3. Questa differenza di comportamento può essere interpretata confrontando le strutture dei due coloranti. L'N719 ha due controioni tetrabuttilammonio, mentre l'N3 ha 4 gruppi carbossilici. Siccome il chemisorbimento sulla superficie della  $\text{TiO}_2$  avviene tramite i gruppi carbossilici, può essere che la presenza dei controioni impedisca stericamente l'approccio dei gruppi carbossilici alla superficie, rallentandone così l'adsorbimento.

Dal profilo della curva di adsorbimento del colorante, si rileva la presenza di due contributi principali: inizialmente si ha un rapido incremento dell'assorbance (nell'ordine di grandezza delle centinaia di secondi), seguito da un lento accrescimento dell'assorbimento (nell'ordine delle ore). Questo andamento

permette di ipotizzare che il processo di sensibilizzazione avvenga in due stadi. Per confermare questa ipotesi, abbiamo cercato di ricavare una curva che interpoli l'andamento sperimentale così da poter ricavare delle informazioni quantitative riguardanti le velocità di adsorbimento dei due coloranti. Il primo contributo viene ben descritto da un'equazione cinetica di pseudo-primo ordine:



$$\frac{\partial [TD]}{\partial t} = k_1 [TD] = k_1' [T] = k_1' ([T_0] - [TD]) \quad (2)$$

$$[TD] = [T_0] (1 - e^{-k_1' t}) \quad (3)$$

Con [T], ad indicare il numero di siti disponibili sulla superficie della titania per l'attacco del colorante, mentre [D] e [TD] le concentrazioni del colorante rispettivamente in soluzione e legato alla titania.

Assumendo che la reazione inversa sia molto lenta, si trascura la reazione inversa di distacco del colorante dalla titania e si tiene conto solo della costante  $k_1$  per la reazione diretta.

Dato che la concentrazione di colorante nella soluzione flussata può essere considerata costante durante l'osservazione, il suo valore può essere integrato nella  $k_1$  ottenendo un costante cinetica di pseudo-primo ordine per l'assorbimento del colorante,  $k_1'$ .

I siti liberi sulla titania [T], sono correlati con il numero totale di siti inizialmente presenti,  $[T_0]$ , e con quelli già occupati dal sensibilizzatore, [TD], dalla seguente relazione:

$$[T] = [T]_0 - [TD] \quad (4)$$

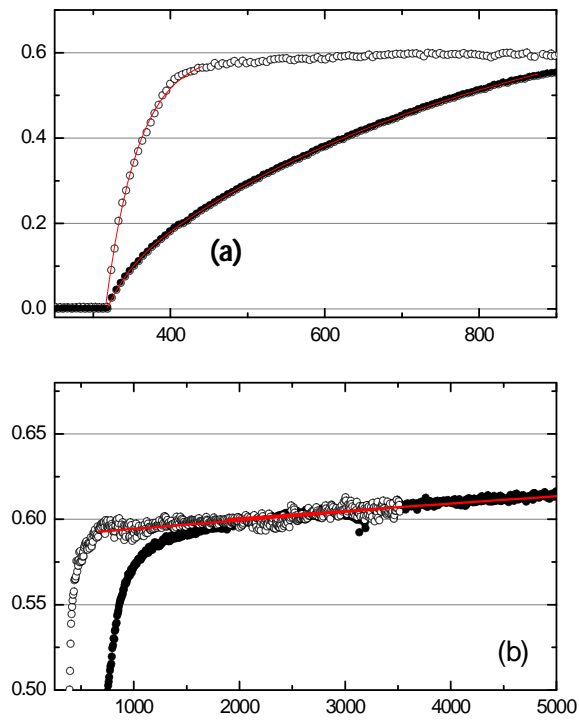
Il secondo contributo al chemisorbimento del sensibilizzatore risulta essere una lenta crescita lineare che può essere fittata con una legge cinetica di ordine zero:



$$[TD] = [TD]' + k_2 t \quad (5)$$

dove  $[TD]'$  si riferisce alla quantità di colorante già legato alla titania nel momento in cui si passa dalla zona di rapido adsorbimento a quella in cui l'adsorbimento è più lento. Le equazioni 3 e 5 vengono usate per fittare i due intervalli dal regime cinetico differente.

La figura 3.12 mostra come il fitting effettuato su due soluzioni, una 0.5 e l'altra 5.0 mM, sia in buona correlazione con i dati sperimentali. Vale la pena di evidenziare come all'aumentare della concentrazione della soluzione di colorante, nella zona governata dall'equazione di pseudo-primo ordine, sia aumentata la velocità di adsorbimento, mentre come nella zona descritta dall'equazione cinetica di ordine zero, la velocità sia indipendente dalla concentrazione del sensibilizzatore (come ci si aspetta). In tabella 1, sono stati raggruppati i parametri cinetici di cui si è tenuto conto assieme alla stima della concentrazione di colorante adsorbito sulla titania, sia mediante impregnazione che per flussaggio. La quantità di colorante adsorbito è stata calcolata mediante analisi UV-Vis di una soluzione ottenuta desorbendo il sensibilizzatore dall'elettrodo (usando una soluzione 0.1 M di NaOH in THF/H<sub>2</sub>O 1:9); questo parametro è fondamentale per valutare l'efficacia del processo di sensibilizzazione e per comparare i dati ottenuti mediante il metodo statico (impregnazione) rispetto a quello dinamico (in flusso).



**Figura 3.12:** fitting delle curve di adsorbimento dell'N3 a due diverse concentrazioni: (a) fase iniziale veloce fittata usando l'equazione 4; (b) fitting usando l'equazione 5 della zona a regime cinetico lento. È stata usata una soluzione 0.5 mM ed una 5.0 mM. Le linee rosse rappresentano il fitting dei dati sperimentali.

**Tabella 1:** dati cinetici sperimentali, quantità di sensibilizzatore assorbito e proprietà di funzionamento di celle sensibilizzate con N3 e con N719 sia in condizioni statiche che dinamiche.

N°	Colorante	Metodo di sensibilizzazione <sup>a</sup>	spessore <sup>b</sup> [colorante] (μm)	Colorante (mM)	Colorante adsorbito <sup>c</sup> (M/mm <sup>3</sup> ) x10 <sup>7</sup>	k <sub>1</sub> <sup>d</sup> (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>3</sup>	k <sub>2</sub> <sup>e</sup> (Ms <sup>-1</sup> ) x10 <sup>6</sup>	PCE (%)	V <sub>OC</sub> (Volts)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
1	N3	Static	4.5	0.5	3.56	0.9	---	5.82	0.67	12.5	0.67
2	N3	Static	4.8	5.0	3.54	---	---	5.39	0.69	11.3	0.69
3	N3	Flow	5.0	0.5	1.81	2.8	4.4	4.39	0.67	10.1	0.65
4	N3	Flow	5.0	5.0	2.58	22.0	4.6	5.29	0.69	12.1	0.63
5	N719	Static	5.0	0.5	2.48	0.3	---	6.86	0.72	13.6	0.70
6	N719	Static	5.7	5.0	2,60	---	---	6.96	0.75	13.5	0.69
7	N719	Flow	5.4	0.5	1.68	0.4	4.2	5.39	0.66	13.1	0.62
8	N719	Flow	5.0	5.0	1.70	1.0	4.9	6.09	0.71	13.3	0.66

<sup>a</sup>Statico: 20 ore di impregnazione; Dinamico: Flusso=200μl/min.

<sup>b</sup>Spessore dello strato di TiO<sub>2</sub> misurato tramite profilometria.

<sup>c</sup>Determinato tramite spettroscopia UV-Vis a seguito del desorbimento del colorante usando NaOH 0.1M in THF/H<sub>2</sub>O (1:9 v/v).

<sup>d</sup>Determinato usando l'equazione 3.

<sup>e</sup>Determinato usando l'equazione 5.

Nel caso dell'N3, l'impregnazione in condizioni statiche non è influenzata dalla concentrazione della soluzione del colorante (vedi N° 1 e 2 in tabella), mentre in condizioni di flussaggio si ha un aumento del 30% della quantità di colorante adsorbito dallo strato di TiO<sub>2</sub> passando dalla soluzione 0.5 a quella 5.0 mM (vedi N° 3 e 4). In ogni caso, la quantità di colorante adsorbita in flusso è minore se comparata a quella ottenuta per impregnazione. Ad esempio, usando una soluzione 0.5 mM, la concentrazione del colorante è minore di circa il 43% rispetto alla quantità adsorbita in condizioni statiche. Questa differenza può essere razionalizzata sulle basi del comportamento cinetico del processo di

sensibilizzazione, in quanto, in condizioni di flusso, il regime di quasi plateau raggiunto dopo un tempo relativamente breve, corrisponde alla fine del processo di pseudo-primo ordine e durante questo periodo, solo il 60-70% della massima quantità di colorante che può essere adsorbita si lega alla titania. A conferma di questo, è stata stimata la quantità dopo 20 ore di flussaggio, sulla base dell'equazione cinetica di ordine zero, ricavando un valore comparabile con quello ottenuto per impregnazione.

Il comportamento dell'N719 è notevolmente differente da quello dell'N3, ad esempio, la differenza nella quantità di colorante adsorbito in condizioni statiche e dinamiche risulta trascurabile anche aumentando la concentrazione della soluzione del sensibilizzatore. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla più lenta cinetica di adsorbimento dell'N719 rispetto all'N3. Comparando le costanti cinetiche di pseudo primo ordine, passando dalla soluzione 0.5 mM a quella 5.0 mM, si trova un marcato aumento della  $k_1'$  dell'N3, (da 2.8 a 22 s<sup>-1</sup>), mentre nel caso dell'N719 l'aumento della costanti  $k_1'$  è molto ridotto (da 0.4 a 1.0 s<sup>-1</sup>). Questo risultato indica che per brevi periodi di sensibilizzazione, la velocità con cui l'N719 si lega alla titania, non è abbastanza elevata da permettere un significativo aumento nella quantità di colorante adsorbito. Le costanti cinetiche di ordine zero per l'N3 e per l'N719 risultano invece quasi identiche come ci si aspettava.

Misure di assorbimento UV-Vis effettuate a tempi successivi, sensibilizzando in modo statico (usando una soluzione di colorante 0.5 mM), risultano in un valore della costante  $k_1'$  molto simile tra impregnazione e in flusso nel caso dell'N719 (0.3 e 0.4 s<sup>-1</sup> rispettivamente), mentre mostrano un significativo incremento nel caso dell'N3 (da 0.9 a 2.8 s<sup>-1</sup>).

Sia usando il metodo di sensibilizzazione statico che quello dinamico, l'andamento dei profili di adsorbimento del colorante resta invariato e questo suggerisce che in entrambi i casi siano in gioco gli stessi processi chimico-fisici.

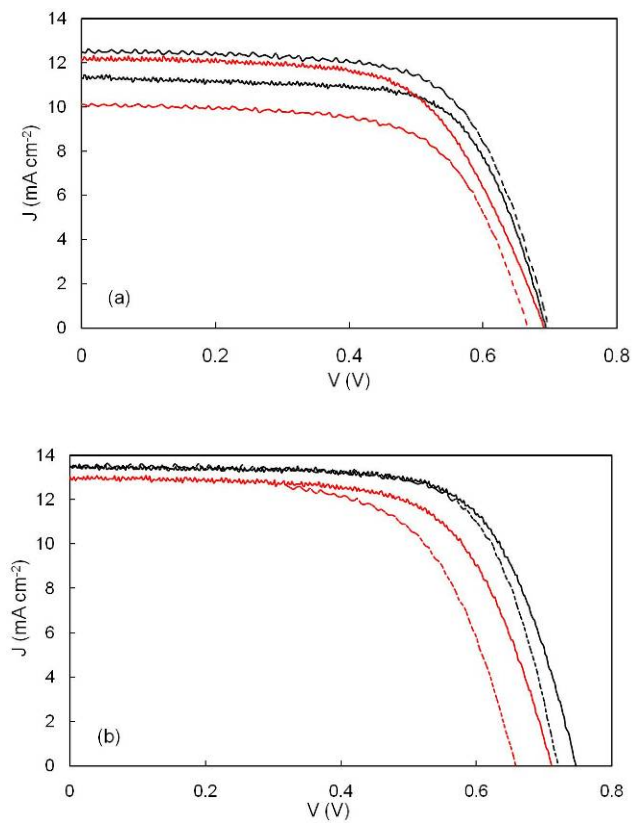
L'aumento del valore di  $k_1'$  trovato per l'N3 è probabilmente dovuto al lento trasferimento di massa che ha luogo quando si usa il metodo statico: la concentrazione delle molecole disponibili a legarsi sulla titania viene ridotta alla

superficie di contatto tra soluzione e  $\text{TiO}_2$  probabilmente a causa dell'instaurarsi di un gradiente di concentrazione. Quando invece si sensibilizza in flusso, questo problema non è presente perchè le condizioni dinamiche assicurano un continuo apporto di sensibilizzatore fresco (asportando in continuo la soluzione "esausta").

Il valore di  $k_1'$  per l'N719 in condizioni statiche e dinamiche, usando una soluzione 0.5 mM di colorante, è quasi identico: questo probabilmente può essere causato dalla presenza di controioni ingombranti che rallentano il processo col quale il sensibilizzatore si lega alla titania. Tale effetto sembra predominare rispetto al solo trasferimento di massa e trova riscontro guardando all'N3, che possedendo 4 gruppi carbossilici equivalenti risulta avere una costante cinetica più elevata.

In base ai metodi di sensibilizzazione utilizzati, si ottengono quantità diverse di colorante adsorbito sulla titania che si riflettono sulle performance fotovoltaiche delle celle. La figura 3.13 mette a confronto le curve di polarizzazione di celle sensibilizzate per immersione e in condizioni di flusso ottenute usando delle condizioni di illuminazione standard AM1.5,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Per entrambi i coloranti, le celle assemblate utilizzando il metodo statico hanno mostrato migliori efficienze rispetto a quelle sensibilizzate usando il metodo dinamico. Questo risultato era prevedibile ed è probabilmente da attribuire alla minor quantità di sensibilizzatore adsorbita utilizzando il metodo dinamico. In entrambi i casi, l'utilizzo di soluzioni più concentrate ha portato ad un incremento nelle prestazioni ed in particolare sono state trovate differenze comprese tra il 9 ed il 12.5% nell'efficienza, tra le migliori celle sensibilizzate con N3 ed N719 utilizzando l'una o l'altra metodica.



**Figura 3.13:** curve di polarizzazione (J-V). Confronto delle caratteristiche J-V delle celle riportate in tabella 1, sensibilizzate per impregnazione (linee nere), per flussaggio (linee rosse) ed a due diverse concentrazioni di colorante, 0.5 mM (tratteggio) e 5.0 mM (linee). (a) curve caratteristiche delle celle sensibilizzate con N3 e (b) con N719.







# Capitolo 4

## Conclusioni

---

Nel corso di questa tesi di Laurea ho potuto toccare con mano le problematiche associate alla costruzione delle celle solari a sensibilizzatore organico. In particolare, il periodo iniziale speso a costruire celle solari sia partendo da zero sia sfruttando materiali commerciali, mi ha permesso di capire le notevoli difficoltà operative che ostacolano la produzione di dispositivi efficienti in maniera riproducibile. Per questo motivo, nella seconda parte della Tesi mi sono concentrato esclusivamente sul processo di sensibilizzazione della titania, ossia di quella procedura che permette di ricoprire il semiconduttore con uno strato monomolecolare di colorante organico, cercando una metodologia per eseguire questa operazione in modo controllato e riproducibile. A tale proposito, ho messo a punto una procedura di sensibilizzazione in flusso con associato un sistema per il monitoraggio in continuo mediante spettroscopia UV-Visibile. L'apparecchiatura necessaria è stata da me assemblata e utilizzata per studiare l'assorbimento di due tra i coloranti organici più performanti che si conoscano: l'N3 e l'N719. È stato così possibile monitorare nel tempo il processo di sensibilizzazione e, dall'analisi dei dati, ricavare i parametri cinetici rilevanti del processo e compararli con i risultati ottenuti secondo la procedura di impregnazione statica convenzionale. Questo studio, ha chiaramente indicato che bisogna prestare attenzione nel comparare i dati riguardanti l'impregnazione statica e dinamica, infatti i due metodi danno risultati analoghi per tempi di contatto simili con la soluzione di sensibilizzatore. Nonostante ciò, la sensibilizzazione dinamica costituisce un ottimo metodo per il controllo della riproducibilità nella costruzione

delle celle di Grätzel, in quanto permette il controllo dei parametri più importanti riguardanti il processo di sensibilizzazione. Di grande utilità è il monitoraggio in tempo reale dell'avanzamento del processo di sensibilizzazione, integrando l'analisi UV-Vis nella cella da flusso. Questa tecnica, non solo permette lo studio dell'andamento nel tempo del processo con il quale il colorante si lega alla  $\text{TiO}_2$ , ma pone le basi per un processamento più sofisticato delle DSSC. Ad esempio, studiando la co-sensibilizzazione della  $\text{TiO}_2$  utilizzando una soluzione di più coloranti con spettri di assorbimento complementari. In condizioni di flusso, è possibile caricare i coloranti l'uno dopo l'altro, ed attraverso il monitoraggio UV-Vis, verificare che la composizione (percentuale) del sensibilizzatore sia la stessa decisa *a priori*. Questo controllo non è semplice da raggiungere in condizioni statiche usando un'unica soluzione con disciolti i diversi sensibilizzatori. Infatti, se i coloranti hanno cinetiche di adsorbimento notevolmente differenti, essi si legheranno allo strato mesoporoso in un rapporto diverso da quello presente nella soluzione in cui viene immerso il fotoanodo, rendendo l'ottimizzazione ben più difficile da conseguire.





# Capitolo 5

## Parte Sperimentale

---

### 5.1 Procedura generale per la costruzione di celle di Grätzel

#### 5.1.1 Materiale necessario

- Vetro Conduttore FTO (Fluorine doped Tin Oxide)
- TiO<sub>2</sub> nanocristallina (anatase), diametro nanoparticelle 20 nm
- Piastra riscaldante che raggiunga almeno i 450 °C
- Acido esacloroplatinico, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>
- Sensibilizzatori: N3; N719; o altri
- Elettrolita:
  - Acetonitrile,
  - Valeronitrile,
  - Guanidina tiocianato,
  - Terbutilpiridina,
  - Tetrabutylammonio ioduro,
  - Ioduro di litio,
  - Iodio,
  - Ioduro di 1-metil-3-propilimidazolo
- Gasket (sigillante e spaziatore)

#### 5.1.2 Assemblaggio

##### 5.1.2.1 Pulizia vetrini FTO

I vetrini conduttori di FTO vengono sottoposti ad una fase di lavaggio che prevede:

- Sonicazione per 18' in H<sub>2</sub>O milliQ
- Sonicazione per 18' in Acetone
- Sonicazione per 18' in i-PrOH
- Riscaldamento in stufa a 120°C, sotto vuoto, per 2 ore.

### 5.1.2.2 Preparazione Pasta TiO<sub>2</sub>

Per la preparazione abbiamo seguito la procedura riportata in vari articoli.<sup>[35]</sup>

A 3.1 grammi di TiO<sub>2</sub> nanocristallina (100% anatase, diametro medio 20 nm, Sigma-Aldrich), è stata aggiunta H<sub>2</sub>O milliQ (6 mL) mescolando con una bacchetta di vetro per ottenere una pasta omogenea. A questa miscela sono stati aggiunti 240 µL di Acetilacetone, 50 µL di Triton X-100 e una soluzione acquosa di PEG 20000 (1.2 gr in 6 mL di acqua milli-Q)

La pasta di titania così prodotta viene sottoposta a sonicazione per 15 minuti, trasferita in un contenitore e conservata al riparo dalla luce.

### 5.1.2.3 Preparazione dei foto anodi di Titania

Il vetrino (FTO) viene bloccato su una superficie, con la faccia conduttiva rivolta verso l'alto, utilizzando del nastro adesivo (tipo 3M), il quale ha il compito sia di creare una maschera sul vetro conduttore dove depositare la pasta di titania sia da fungere da spaziatore, determinando lo spessore del film di TiO<sub>2</sub>.

Si depositano due gocce di una soluzione 0.01 M di Ti(OBu)<sub>4</sub> in isopropanolo<sup>[35]</sup> (6.81 µL in 2 mL totali) fino a ricoprire tutta la superficie dell'elettrodo e si attende l'evaporazione del solvente. Si applica della pasta di titania sul vetrino e la si stende in modo uniforme su tutta la superficie. Si lascia rilassare lo strato per qualche minuto e si rimuove il nastro adesivo.

L'elettrodo viene posto su una piastra riscaldante e portato alla temperatura di 450 °C per un tempo di 30 minuti.<sup>[36]</sup> Trascorso questo tempo, la piastra viene spenta ed il fotoanodo lasciato raffreddare lentamente. Il foto anodo viene immerso in una soluzione 40 mM di TiCl<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O alla temperatura di 70°C per 30 minuti.<sup>[36]</sup> Lo si lava prima con H<sub>2</sub>O e poi con EtOH. Si lascia asciugare e si ripete la sinterizzazione su piastra a 450 °C per 30 minuti.

### 5.1.2.4 Preparazione delle soluzioni di N3 e di N719 0.5 mM

Nel caso dell'N3, si pesano 3.5 mg del sensibilizzatore e si diluiscono in 10 mL in etanolo. La soluzione viene sonicata per 10 minuti e poi filtrata attraverso un filtro millipore in polycarbonato con diametro dei pori di 5 µm. Nel caso dell'N719 la procedura è identica ma si pesano 5.9 mg.

#### **5.1.2.5 Sensibilizzazione dei foto anodi (Impregnazione e Flussaggio)**

Abbiamo utilizzato due procedure per sensibilizzare lo strato di ossido di titanio: 1) per immersione (metodo tradizionale) e 2) in flusso continuo. Nel primo caso il foto anodo proveniente dalla sinterizzazione viene immerso ancora caldo (a circa 80 °C) per 20 ore in una soluzione di colorante con lo strato di titania rivolto verso l'alto.<sup>[37]</sup> Quando l'elettrodo viene estratto, lo si lava abbondantemente con etanolo e lo si asciuga in corrente di azoto.

Secondo la procedura in flusso continuo, il foto anodo viene montato su di una apposita testa da flusso dotata di due tubicini per l'entrata e l'uscita della soluzione di colorante. Si fa fluire il colorante sopra lo strato di titania monitorando il processo per spettroscopia UV-Vis *in situ* (vedi discussione) fino a saturazione quindi si flussa etanolo per rimuovere il colorante non adsorbito e si secca in corrente di azoto. Il contro elettrodo platinato viene anch'esso attivato a 450 °C per 30 minuti in questa occasione.

#### **5.1.2.6 Assemblaggio del foto anodo con il catodo**

**Metodo 1 (Chiusura temporanea)**: Si posiziona il foto anodo sopra al contro elettrodo (evitando di far slittare l'uno sull'altro per non danneggiare la titania) e si usano delle clips per tenere assemblata la cella. Questo metodo si usa per verificare il funzionamento della cella prima della chiusura definitiva.

**Metodo 2 (Chiusura definitiva)**: Si prepara uno spaziatore usando del parafilm, mantenendo almeno 1 mm di distanza dal bordo dello strato di titania. Vengono incise due piccole aperture per permettere l'aggiunta dell'elettrolita. Si sovrappone il lato conduttivo platinato del contro elettrodo al foto anodo e si stabilizza con delle clips. Si scalda con pistola termica fino a rammollimento del parafilm (circa 60 °C; da opaco diventa trasparente), si preme leggermente lungo tutto il bordo del vetrino e si lascia raffreddare. Dopo qualche minuto si possono rimuovere le clips.

#### **5.1.2.7 Preparazione elettrolita**

L'elettrolita è stato preparato seguendo quanto riportato in letteratura.<sup>[6]</sup> È composto da una soluzione di:

- Ioduro di 1-metil-3-propilimidazolo, 1 M

- Iodio, 0.03 M
- LiI, 0.05 M
- Tert-butilpiridina, 0.5 M
- Tiocianato di guanidina, 0.1 M
- Acetonitrile/Valeronitrile in rapporto 85:15

#### **5.1.2.8 Riempimento della cella con l'elettrolita**

Quando la cella è assemblata seguendo il metodo 1 (Clips), si deposita qualche goccia di elettrolita sul bordo, fino a quando, per capillarità, ricopre tutta la superficie tra i due elettrodi. Quando invece si usa il metodo 2 (Spaziatore con due aperture), si deposita qualche goccia di elettrolita su una apertura fino a che lo spazio tra i due elettrodi viene riempito; la seconda apertura, serve per lasciar fuoriuscire l'aria. Si può infine sigillare il tutto usando della colla epossidica.



## 5.2 Procedure utilizzate per le celle Dyesol®

### 5.2.1 Materiale utilizzato

- Foto anodi con strato di titania trasparente già depositato mediante screen printing. (codice Dyesol®: MS001640)
- Controelettrodi platinati (codice MS001660)
- Spaziatore in Surlyn® (codice MS004611)
- Elettrolita ad elevate prestazioni EL-HPE (Codice MS005615-05)

### 5.2.2 Assemblaggio

#### 5.2.2.1 Attivazione foto anodo e contro elettrodo

Il foto anodo ed il contro elettrodo vengono posti su piastra riscaldante. La temperatura viene portata a 450 °C per 30 minuti, quindi si interrompe il riscaldamento e si lascia raffreddare spontaneamente.

#### 5.2.2.2 Sensibilizzazione dei foto anodi (Impregnazione e Flusso)

Impregnazione: si immerge l'elettrodo a circa 80° C (ancora in fase di raffreddamento subito dopo la sinterizzazione), in una soluzione di colorante per 20 ore. Quando viene estratto, si lava con EtOH e si asciuga in flusso di azoto.

Flusso: si monta sul fotoanodo una testa da flusso. Si fa fluire la soluzione di colorante ( $200 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e poi etanolo per il lavaggio dell'elettrodo. Si asciuga in flusso di azoto.

#### 5.2.2.3 Procedura per la chiusura di una cella Dyesol®

Metodo 1 (Spaziatore pretagliato): Si posiziona lo spaziatore (Surlyn®) sul foto anodo, con un taglierino si incidono due aperture di circa 1 mm di larghezza. A questo, si sovrappone il contro elettrodo con la faccia platinata verso la titania. Si preme la cella contro una piastra riscaldante a circa 110°C, (fino a che il Surlyn® rammollisce ed aderisce alle superfici), si lascia raffreddare a temperatura ambiente.

Metodo 2 (Spaziatore e clips): si posizionano due strisce di spaziatore (Surlyn® o Parafilm) ai bordi della titania (per evitare di cortocircuitare gli elettrodi) e si tengono uniti con le clips.

#### 5.2.2.4 Riempimento della cella con l'elettrolita

Se è stato usato il metodo 1, si deposita qualche goccia di elettrolita in una apertura, fino a quando lo spazio tra i due elettrodi verrà riempito. Si può sigillare con colla epossidica.

Se la cella è stata chiusa utilizzando il metodo 2, si deposita qualche goccia di elettrolita sul lato libero dallo spaziatore, fino a quando, per capillarità, ricoprirà tutta la superficie tra i due elettrodi.

#### 5.2.2.5 Argentatura contatti (Opzionale)

Al fine di migliorare il contatto elettrico, le parti conduttrici di anodo e catodo lasciate scoperte, vengono argentate utilizzando una speciale vernice conduttiva. Si lascia asciugare per 6 ore.

#### 5.2.3 Elenco degli esperimenti

D1	N719 0.27 mM sensibilizzato per impregnazione
D2	N3 0.5 mM in EtOH sensibilizzato per impregnazione
D3	Co-adsorbimento per impregnazione TCPP 0.3 mM + DCA 6 mM
D4	Co-adsorbimento per impregnazione MCP 0.3 mM + DCA 6 mM
D5	Sensibilizzazione per Impregnazione in N719 0.3 mM assemblata in camera bianca. (Ozonizzazione)
D6	Sensibilizzazione per Impregnazione in N719 0.3 mM eseguita in camera bianca.
D7	Eseguita ozonizzazione e trattamento su piastra riscaldante Sensibilizzata usando N719 0.3 mM per impregnazione.
D8	Trattata su piastra riscaldante.Sensibilizzata in N719 0.3 mM per impregnazione.
D8R	Recupero della cella D8: il colorante è stato desorbito con NaOH 5.0 mM, e la cella è stata riattivata a 450°C per 30 minuti.Sensibilizzata in N3 per impregnazione.
D9R	Recupero della cella D9: il colorante è stato desorbito con NaOH 5.0 mM

	e la cella è stata riattivata. Sensibilizzata con MCPP 0.3 mM in MeOH per impregnazione 1 ora.
--	--

**Esperimenti in flusso:**

D10	Prova di colorazione della cella con MCPP 0.22 mM in flusso. Vengono raccolti degli spettri a vari tempi.
D11	Sensibilizzazione con MCPP 0.22 mM in flusso. Vengono raccolti degli spettri a vari tempi.
D12	Sensibilizzazione con N3 0.5 mM in flusso. Vengono raccolti degli spettri a vari tempi. il Plateau non è stato raggiunto.
D13	Sensibilizzata con N3 0.05 mM in flusso. Plateau non raggiunto.
D14	Sensibilizzazione con N3 0.2 mM in flusso fino al raggiungimento del plateau. È stata misurata l'efficienza a Brescia: sia mantenendo l'area originale sia su un'area rimpicciolita.
D15	Sensibilizzata con N719 0.2 mM in flusso. Non è stato raggiunto il plateau.
D16	Sensibilizzata con N3 0.2 mM fino al plateau seguita da flussaggio di una soluzione di CDCA 0.2 mM in EtOH.
D17	Sensibilizzata con N3 0.2 mM fino a raggiungere un valore di assorbanza di circa 0.5, si flussa CDCA 2 mM per 40 minuti e poi nuovamente N3 0.2 mM fino al plateau. È stata misurata l'efficienza a Brescia: sia sull'area originale che su un'area rimpicciolita.
D18	È stato flussata una soluzione di CDCA 10 mM per 45 minuti, poi una di N3 0.2 mM fino al plateau.
D19	Sensibilizzata in flusso con TMCP 0.2 mM (5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-methylphenyl)porphyrin) fino al raggiungimento del plateau.
D20	Co-adsorbimento TMCP 0.2 mM + CDCA 2 mM fino al plateau.
D21	Co-adsorbimento TMCP 0.2 mM + CDCA 10 mM fino al plateau.

D22	Co-adsorbimento TMCP 0.2 mM + CDCA 20 mM fino al plateau.
D23	Sensibilizzata con TMCP 0.2 mM per impregnazione seguito da lavaggio in flusso.
D24	Sensibilizzata con N3 0.5 mM fino a plateau, poi si flussa KOH 2.5 mM in EtOH decolorando la cella.  Dopo un breve lavaggio con EtOH, viene flussato ancora N3 0.5 mM fino a raggiungere nuovamente il plateau. Si fa fluire nuovamente la soluzione di KOH 2.5 mM fino a plateau di decolorazione e si lava con EtOH.
D25	La cella è stata immersa overnight in una soluzione 0.27 M di Green Porphyrin.
D26	Sensibilizzata con N719 0.5 mM Impregnazione; è stata scannerizzata ogni 15 minuti. (RGB)
D27	Sensibilizzata con Green Porphyrin 0.2 mM Impregnazione; è stata scannerizzata ogni 15 minuti. (RGB)
D28	Co-sensibilizzata con N719 0.2 mM/Green Porphyrin 0.2 mM cosensitization. Scanner ogni 15 minuti. RGB
D29	Eseguita Co-deposizione con Green Porphyrin 0.2 mM + CDCA 0.2 mM in EtOH in flusso. 200 uL/min

## 5.3 Procedure utilizzate per le celle Solaronix®

### 5.3.1 Materiale utilizzato

- Fotoanodo con strato di titania già depositata mediante screen printing (codice 72101)
- Controelettrodo platinato e forato (codice 72601)
- Spaziatore in Surlyn (codice 72301)
- Sensibilizzatore N719 (codice 21651)
- Elettrolita Iodolyte R-50: coppia redox è iodio/trioduro (50 mM); liquidi ionici, benzilimidazolo, tiocianato e come solvente 3-metossipropionitrile. (codice 31650)

### 5.3.2 Assemblaggio[vi]

#### 5.3.2.1 Attivazione foto anodo e catodo

Si pone il foto anodo (o il catodo) su piastra riscaldante per 30 minuti a 450° C e si lascia raffreddare lentamente.

#### 5.3.2.2 Sensibilizzazione foto anodo (Impregnazione e Flusso) e chiusura cella

Impregnazione: si immerge l'elettrodo a circa 80° C (ancora in fase di raffreddamento subito dopo la sinterizzazione), in una soluzione di colorante per 20 ore. Quando viene estratto, si lava con EtOH e si asciuga in flusso di azoto.

Successivamente si posiziona lo spaziatore di Surlyn® sul fotoanodo, si sovrappone il contro elettrodo (forato) e si posano su piastra a 110 °C praticando una leggera pressione sui bordi della cella.

Flusso: Si chiude la cella a caldo su piastra a 110° C e si fissano due tubicini nei fori del contro elettrodo (utilizzando una resina tiolenica che indurisce per irraggiamento UV), si flussa il colorante fino a quando tutto l'elettrodo risulta sensibilizzato; infine viene flussato etanolo per lavaggio.

#### 5.3.2.3 Riempimento della cella con l'elettrolita

Si flussa l'elettrolita fino a che lo spazio fra i due elettrodi viene completamente riempito.

#### 5.3.2.4 Chiusura dei fori sul controlettodo.

Si pone un riquadro di circa 5X5 mm di Surlyn® sopra al foro e sopra ad esso un riquadro delle stesse dimensioni ricavato da un vetrino coprioggetti. Si pratica una leggera pressione sul vetrino copri oggetti utilizzando una spatola metallica riscaldata su una piastra a circa 110 °C ripetendo l'operazione più volte, se necessario.

#### 5.3.3 Elenco esperimenti

Numero cella	Descrizione Esperimento
S1	Sensibilizzazione con N719 per impregnazione. è stato usato l'elettrolita Iodolyte R-50 (Solaronix®)
S2	Sensibilizzazione con N719 per impregnazione. L'elettrolita usato è lo Iodolyte R-50 (Solaronix®)
S3	Sensibilizzazione con TCPP/CDCA per impregnazione. Come elettrolita è stato usato lo Iodolyte R-50 (Solaronix®)
S4	Sensibilizzazione con monomero TCT-Amminofenilporfirina per impregnazione. L'elettrolita usato è lo Iodolyte R-50 (Solaronix®)
S10	Sensibilizzazione con MCPP in presenza di Acido DesossiColico per impregnazione. L'elettrolita usato è lo Iodolyte R-50 (Solaronix®)
S11	Sensibilizzazione con N3 0.3 mM in EtOH per impregnazione. L'elettrolita usato è Iodolyte R-50 (Solaronix®)
S13	Sensibilizzazione mediante flussaggio di una soluzione 0.5 mM di N3 in EtOH. Come elettrolita è stato usato quello della Dyesol® EL-HPE
S14	Sensibilizzazione mediante flussaggio soluzione 0.3 mM in EtOH di MCPP/CDCA (Acido ChenoDesossiColico). L'elettrolita usato è della Dyesol® EL-HPE

## 5.4 Fotoanodi forniti dall'Università di Brescia

Grazie ad una collaborazione instauratasi durante il mio periodo di tesi con l'università di Brescia, mi sono stati forniti dei fotoanodi (FTO) sui quali è stata depositata titania altamente trasparente (Solaronix® HT-TiO<sub>2</sub>). Ho effettuato degli esperimenti in flusso monitorando in continuo, mediante spettrofotometro UV-Vis a fibra ottica, l'assorbimento del colorante (N3 e N719):

Codice cella	Descrizione esperimento
20110204TiO2HTx2_G	Immersione 18h 45m in N719 0.49 mM (200 uL/min)
20110204TiO2HTx2_H	Flussato N719 0.49 mM fino a plateau
20110204TiO2HTx2_K	Immersione 20h40m in N719 0.49 mM (200 uL/min)
20110204TiO2HTx2_L	Flussato N719 0.5 mM fino a plateau
20110204TiO2HTx2_F	Flussato N3 0.5 mM fino a plateau (200 uL/min)
20110204TiO2HTx2_O	Immersione in N3 0.5 mM 19h55m
20110204TiO2HTx2_B	Immersione in N3 0.5 mM 18h00m
20110204TiO2HTx2_D	Flussato N3 0.5 mM fino a plateau (200 uL/min)
20110204TiO2HTx2_C	Immersione in N3 0.5 mM 19h15m
20110204TiO2HTx2_E	Flussato N3 0.5 mM fino a plateau (200 uL/min)
20110204TiO2HTx2_A	Flussato N3 0.5 mM fino a plateau (200 uL/min)
20110223TiO2HTx2_Y	Flussato N719 0.5 mM fino a plateau (200 uL/min)
20110223TiO2HTx2_S	Flussato N719 0.5 mM in uscita dalla cella Y direttamente in cella S (200 uL/min) senza però monitorarla tramite fibra ottica.
20110223TiO2HTx2_R	N3 – 0.5 mM flusso 8h con pompa peristaltica.
20110223TiO2HTx2_T	Flussato N3 – 5.0 mM con syringe pump. (200 uL/min)
20110223TiO2HTx2_V	Flussato N719 – 5.0 mM con syringe pump. (200 uL/min)
20110223TiO2HTx2_P	Impregnazione N3 – 5.0 mM per 21h45m.
Cella AA	Impregnazione N719 – 5.0 mM per 18h30m.

<b>Metodo adsorbimento dye</b>	<b>Dye</b>	<b>Nome cella</b>
Immersione	N719	G; K; AA
Immersione	N3	O; B; C; P
Flusso	N719	H; L; Y; S*; V
Flusso	N3	F; D; E; A; R; T

\*:non monitorata tramite spettrofotometro.



## 5.5 - Strumenti utilizzati:

### 5.5.1 Piastra riscaldante

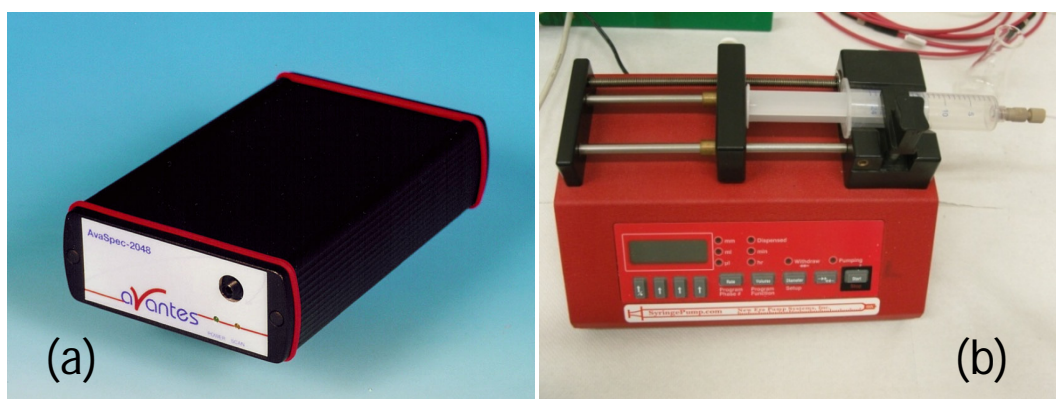
La sinterizzazione e l'attivazione dei fotanodi è stata eseguita usando una piastra riscaldante con superficie in ceramica con agitazione e temperatura regolabile fino ad un massimo di 540 °C.

### 5.5.2 Spettrofotometro a fibra ottica avasoft:

Gli spettri riguardanti gli esperimenti effettuati in flusso sono stati acquisiti tramite lo spettrofotometro AvaSpec-2048, con uno spettro d'azione da 348 ad 887 nm insieme con una lampada alogena Avantes HL-2000-LL collegata mediante fibra ottica. Per il suo controllo remoto e l'acquisizione dati è stato utilizzato il software Avantes AvaSoft 7.5.3. L'interfaccia con il PC avviene via porta USB.

### 5.5.3 Pompa a siringa

Per la movimentazione dei fluidi è stata utilizzata una pompa a siringa NE-300 della "New era pump systems, Inc".



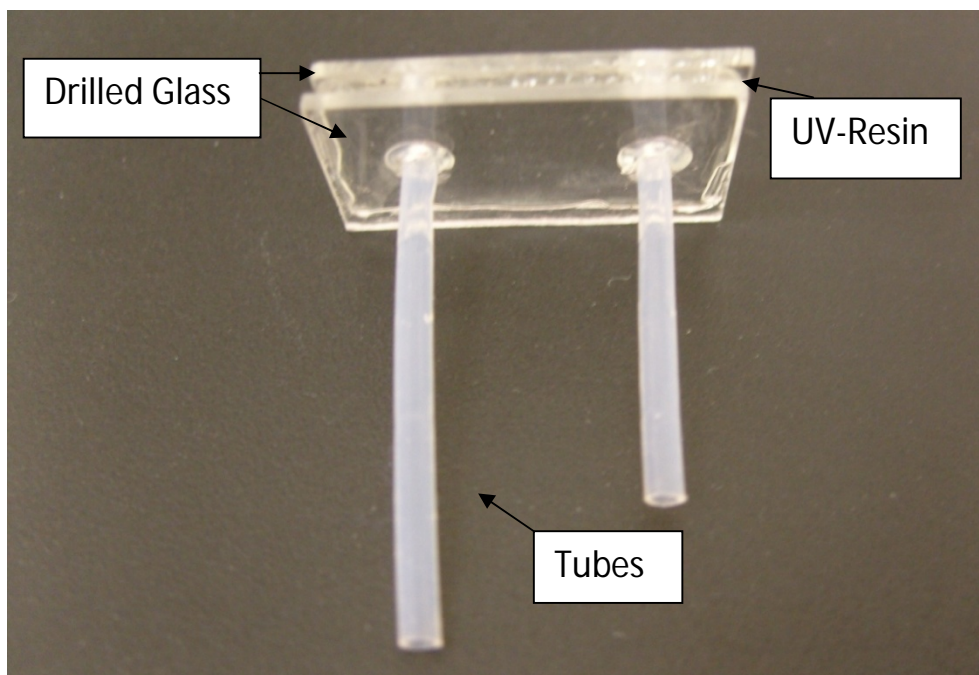
**Figura 5.1:** Spettrofotometro Avaspec-2048 (a); Syringe Pump NE-300 della "New era pump systems, Inc" (b)

### 5.5.4 Spettrofotometro UV-Visibile

Per l'acquisizione della maggior parte degli spettri di assorbimento dei foto anodi sensibilizzati, dei vari coloranti, e per il calcolo dei coefficienti di assorbimento molare, sono stati utilizzati il Cary50 (UV-Vis) ed il Cary5000 (UV-Vis-NIR). Gli spettri dei sensibilizzatori attaccati alla titania sono stati acquisiti ponendo direttamente il fotoanodo all'interno dello strumento di misura, previo azzeramento con un elettrodo attivato ma non sensibilizzato con il colorante.

### 5.5.5 Testa da flusso (Costruzione)

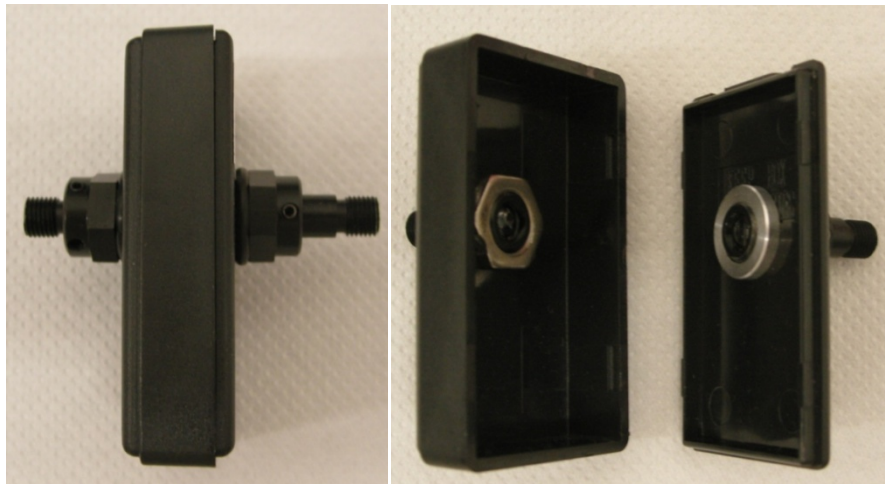
Si taglia un vetrino portaoggetti in modo da ottenere due vetrini delle dimensioni volute, si praticano due fori esattamente alla stessa altezza (usando il un trapano fornito di punta diamantata). Si tagliano due tubicini di teflon di circa 3 cm di lunghezza e si flangia una estremità, si infilano poi nei fori. Si pone il vetrino con i tubicini inseriti in posizione orizzontale e si stende uno strato di resina UV (NOA, resina ad indurimento per irraggiamento UV). Sopra lo strato di adesivo si appoggia il secondo vetrino. (va infilato lungo i tubicini, facendo attenzione ad evitare la formazione di bolle d'aria). Si rimuove l'eventuale eccesso di resina e si espone per 5 minuti con lampada UV. Si pone su piastra riscaldante a 50° C per una notte (per renderlo perfettamente trasparente).



**Figura 5.2:** testa da flusso

### 5.5.6 Costruzione dispositivo per l'alloggio delle cella da flusso da monitorare (Black Box)

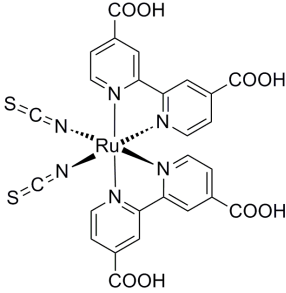
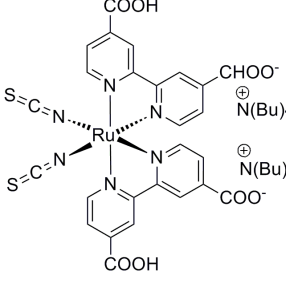
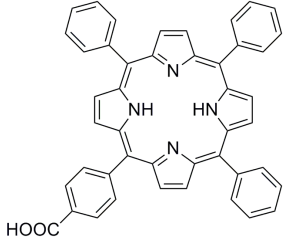
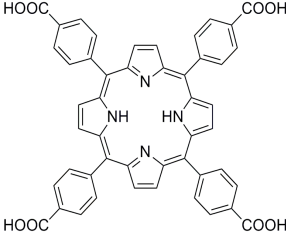
Per la sua costruzione è stata utilizzata una scatola nera di plastica per circuiti elettrici. Si praticano due fori perfettamente allineati, si posizionano le due lenti collimatrici e si fissano con un controdado. Si creano due nuovi fori (diametro tale da permettere il passaggio dei tubicini della testa da flusso) in modo tale che quando si posiziona la cella da flusso, sia esattamente al centro del cammino ottico tra le due lenti.

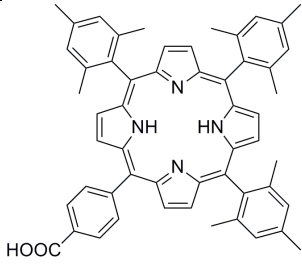
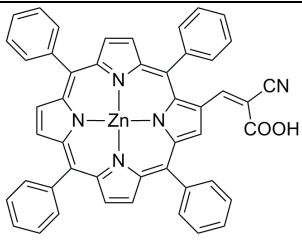
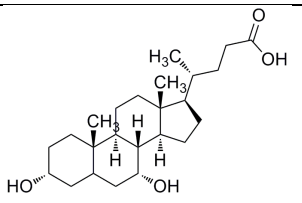
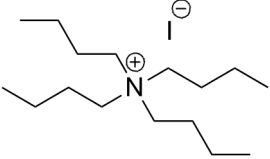
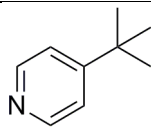


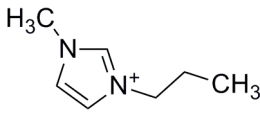
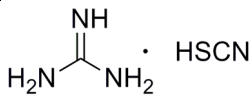
**Figura 5.3:** Black Box dove si alloggia la cella da flusso.

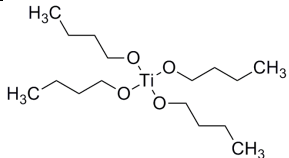
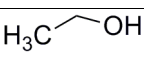
## 5.6 Solventi e sostanze utilizzate

Per la preparazione delle soluzioni dei vari coloranti, sono stati utilizzati etanolo, metanolo e tetraidrofurano di grado RP, senza eseguire nessun trattamento. Per le analisi UV-Vis è stato invece utilizzato etanolo "HPLC-grade".

Nome	Nome esteso	Frase di rischio	M <sub>M</sub> (g*mol <sup>-1</sup> )	Formula/Struttura	Fornitore
N3	<i>Cis</i> - Bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridil- 4,4'- dicarboxylato)ruthe nium (II)	R36 R37 R38 R43	705.64		Sigma- Aldrich
N719	Di- tetrabutylammoniu m <i>cis</i> - Bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridil- 4,4'- dicarboxylato)ruthe nium (II)	R42 R43	1188.55		Solaronix®
MCP	5-(4- Carboxyphenyl)- 10,15,20-triphenyl- 21,23H-porphyrin	/	658.76		
TCP	Tetrakis (4- carboxyphenyl)porp hyrins	/	790.8		

TMCP	5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-methylphenyl)porphyrin	/	784.98		Sintetizzata secondo procedura riportata in letteratura
Green Porphyrin	Cyano-3-(2'-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrinatoZinc(II))yl-acrylic acid)	/	773.16		J.Phys.Chem. B <b>2005</b> , 109, 15397-15409
CDCA	Acido Chenodesossicolico	Non tossico	392.57		Sigma – Aldrich
TiO <sub>2</sub>	Diossido di Titanio (Anatase)			TiO <sub>2</sub>	Sigma – Aldrich
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Acido Esacloroplatinico Esaidrato	R22 R26 R36 R37 R39 R45	517.90	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> * 6H <sub>2</sub> O	Sigma – Aldrich
TBAI	Tetrabutylammonio Ioduro	R22 R36 R37 R38	369.37		Sigma – Aldrich
TBP	Terz-Butilpiridina	R36 R37 R38	135.21		Sigma – Aldrich
Lil	Ioduro di Litio	R36 R38	133.85	Lil	Sigma – Aldrich
I <sub>2</sub>	Iodio	R20	253.81	I <sub>2</sub>	Sigma –

		R21 R50			Aldrich
AcCN	Acetonitrile	R11 R20 R21 R22 R36	41.05	CH <sub>3</sub> CN	Sigma - Aldrich
MPN	Metossipropionitrile	R36 R37 R38	85.10	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Sigma - Aldrich
MPII	Iodurio di Metil-Propil-Imidazolo	/	252.10		Sigma - Aldrich
GuSCN	Guanidina Tiocianato	R21 R22 R23 R32 R52 R53	118.16		Sigma - Aldrich
BuCN	Valeronitrile	R36 R37 R39 R45	83.13	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	Sigma - Aldrich
EL-HPE	High performance electrolyte	/	/	Basato sulla coppia redox I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> disciolta in Acetonitrile e Valeronitrile. Additivi: ioduri organici ed inorganici; derivati piridinici.	Dyesol®

Ti(OBu) <sub>4</sub>	Tetra-butossido di Titanio	R10 R36 R37 R38	340.32		Sigma – Aldrich
TiCl <sub>4</sub>	Tetracloruro di Titanio	R14 R34 R40	189.68	TiCl <sub>4</sub>	Sigma – Aldrich
EtOH	Etanolo	R11	46.07		Sigma – Aldrich

## 5.7 Retta di taratura per lo studio dell'aggregazione delle porfirine

Si costruisce una retta di taratura usando degli standard a concentrazioni crescenti di porfirina (da  $5 \cdot 10^{-6}$  M a  $7.5 \cdot 10^{-5}$  M) e riportando in grafico l'assorbanza a 415 nm rispetto alla concentrazione.

Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis Cary 50 termostato a 25°C con una cuvetta di vetro (cammino ottico 1mm).

L'esperimento è stato ripetuto anche in presenza di un co-adsorbente come l'acido chenodesossicolico (CDCA) presente in rapporto 1:1

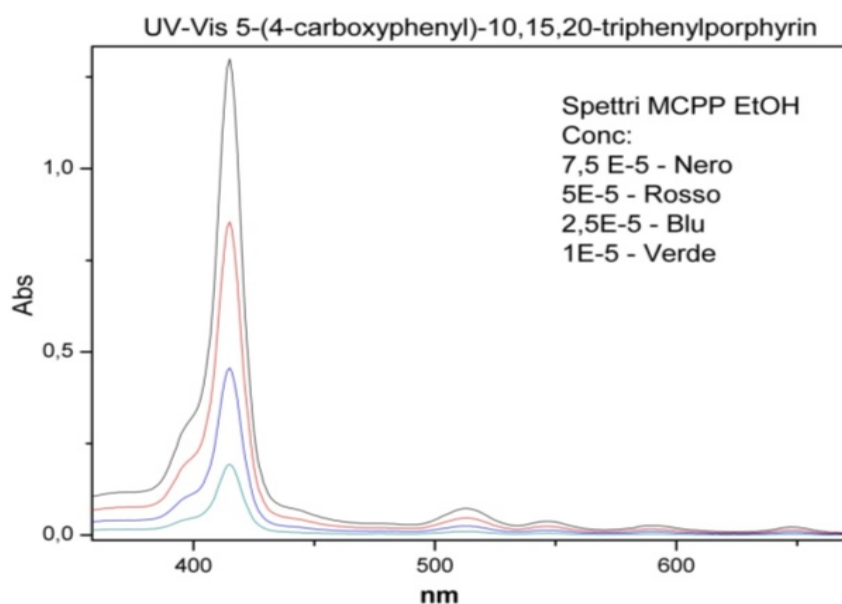
*Soluzione Madre concentrata (M1) di Monocarbossitriifenilporfirina:*

	mg pesati	moli	Volume totale	Molarità
MCPP (MM=658.76 g $\cdot$ mol $^{-1}$ )	3.7	$5.62 \cdot 10^{-6}$	50 mL	$1.123 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$



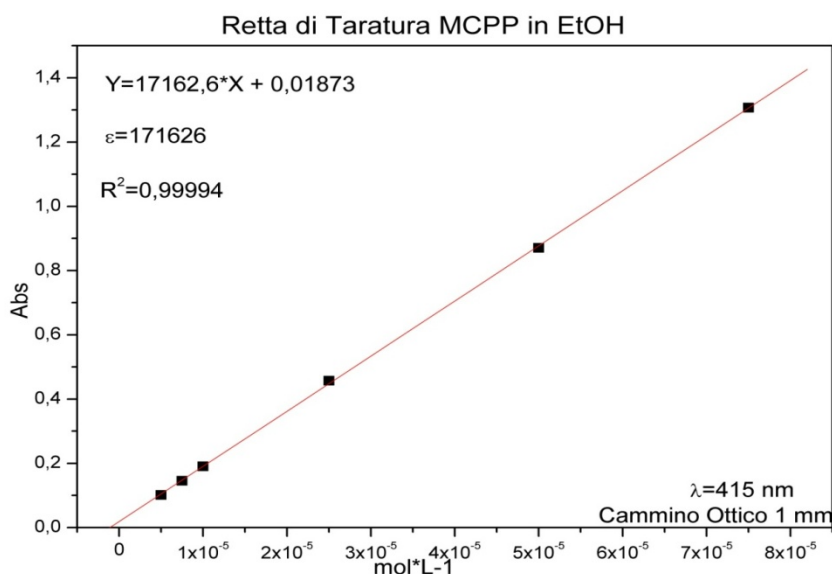
Soluzioni Figlie, ottenute per diluizione da M1:

Nome Soluzione	Molarità
F1	$7.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
F2	$5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
F3	$2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
F4	$1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
F5	$7.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
F6	$5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



**Figura 5.4:** Spettri di assorbimento di alcune soluzioni standard di MCPP

Si è visto che anche alle più elevate concentrazioni di porfirina, non si osserva una deviazione dalla linearità nell'assorbanza attribuibile. Pertanto, nell'intervallo di concentrazione esaminato, si può escludere il fenomeno dell'aggregazione molecolare tra unità porfiriniche.



**Figura 5.5:** Interpolazione lineare dei punti sperimentali per il calcolo della pendenza della retta, ossia il coefficiente di assorbimento molare della specie in esame.

## 5.8 Determinazione della densità di porfirine adsorbite sulla superficie della titania

Si attiva il fotoanodo (A-22/T/3.2) a 450°C per 30 minuti e lo si lascia raffreddare lentamente sulla piastra. Si preparano le soluzioni standard di porfirina in un intervallo di concentrazioni tra 0.2 e 0.5 mM in etanolo.

*Preparazione Soluzione Madre 0.2 mM di MCPP in EtOH:*

Sostanza	mg pesati	$M_M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	Mol	$V_{\text{tot}} (\text{mL})$	$M (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
MCPP	2.8	658.76	$4.25 \cdot 10^{-06}$	20	0.213

Si immerge il foto anodo per un'ora nella soluzione di colorante, si lava con etanolo e si asciuga in flusso di azoto.

Si immerge il foto anodo sensitizzato in una soluzione 25 mM di NaOH disciolto in THF/H<sub>2</sub>O in rapporto 2:1 di volume noto, fino a che tutto il colorante viene desorbito.

Preparazione soluzione THF/H<sub>2</sub>O in rapporto 2 a 1 + NaOH 25 mM:

Sostanza	mg pesati	MM (g* $\text{mol}^{-1}$ )	Mol	V (mL)	M ( $\text{mol}^*\text{L}^{-1}$ )
NaOH	94.9	39.997	$2.37*10^{-3}$	31.64 H <sub>2</sub> O	75 mM
THF				63.82 (2*V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> )	
THF/H <sub>2</sub> O 2/1 + NaOH 25 mM				95.46	25 mM

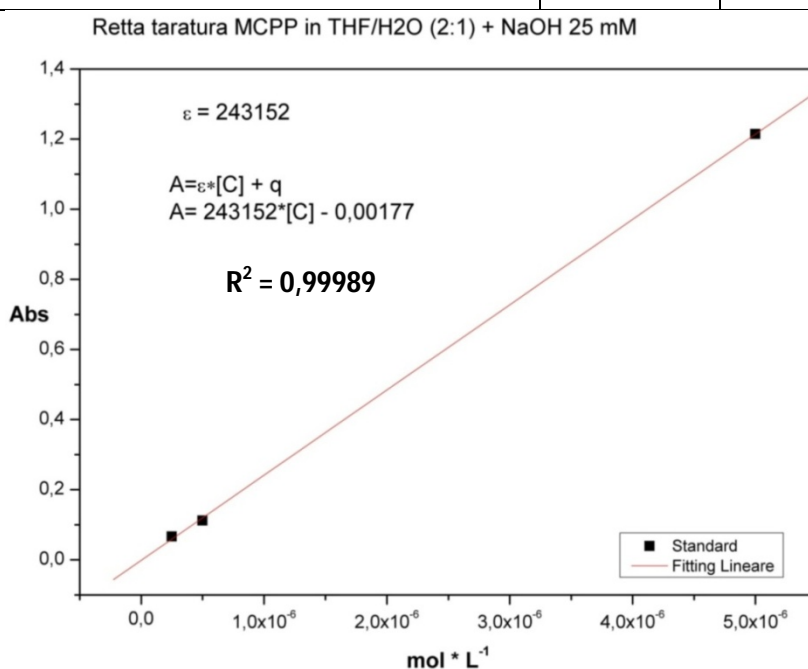
Si costruisce una retta di taratura, utilizzando degli standard a concentrazioni tali da includere quella della campione, e si ricava il coefficiente di assorbimento molare. Si misura l'assorbanza del campione (Soluzione a volume noto, desorbita dal foto anodo) ricavando la sua concentrazione, dalla quale si risale al numero di molecole presenti.

Preparazione soluzione madre concentrata (M1) di MCPP in THF/H<sub>2</sub>O + NaOH 25 mM:

Sostanza	mg pesati	MM (g* $\text{mol}^{-1}$ )	mol	V <sub>THF/H<sub>2</sub>O+NaOH</sub> (mL)	M ( $\text{mol}^*\text{L}^{-1}$ )
MCPP	3.3	658.76	$5.01*10^{-06}$	10	$5.0*10^{-04}$

Preparazione soluzioni standard:

Retta di Taratura $\lambda$ (nm) 417 nm		
Standard	Conc. STD	Abs
F1 - 1 mL M1 + 4 mL THF/H2O NaOH	$1.00 \cdot 10^{-4}$	<b>3,476</b>
F2 - 100 $\mu$ L M1 + 9 mL THF/H2O NaOH	$5.00 \cdot 10^{-6}$	<b>1,506</b>
F3 - 10 $\mu$ L M1 + 9 mL THF/H2O NaOH	$2.50 \cdot 10^{-6}$	<b>0,7233</b>
F4 - 1 $\mu$ L M1 + 9 mL THF/H2O NaOH	$5.00 \cdot 10^{-7}$	<b>0,1747</b>



**Figura 5.6:** Interpolazione lineare dei valori di assorbanza ottenuti dalle soluzioni standard ottenendo l'equazione della retta e quindi il coefficiente di estinzione molare  $\epsilon$ .

Lo standard F1 non è stato usato per il calcolo della retta di taratura, perchè era troppo concentrato. Sulla base del valore di assorbanza, utilizzando la legge di Lambert Beer:

$$A = \epsilon * b * C$$

Si ottiene,

$$C \text{ campione} = \frac{A \text{ misurata}}{\epsilon * A}$$

Per fare rientrare il valore di assorbanza del campione all'interno dell'intervallo di concentrazioni della curva di taratura, questo è stato diluito 1 : 2.

Campione	V (mL)	Assorbanza	Epsilon (L <sup>-1</sup> *mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> )	Concentrazione
Campione MCPP desorbita	V <sub>1</sub> TOT = 20 mL	1.7404	243153	7.17*10 <sup>-06</sup>
Campione Diluito	V <sub>2</sub> TOT=V <sub>1</sub> +20 mL=40 mL	0.9193	243153	3.78*10 <sup>-06</sup>

Dalla concentrazione molare, conoscendo il volume e mediante il numero di Avogadro, si stima il numero di molecole contenute nel campione:

$$n = M * V$$

$$n^{\circ} \text{molecole} = n * N_A$$

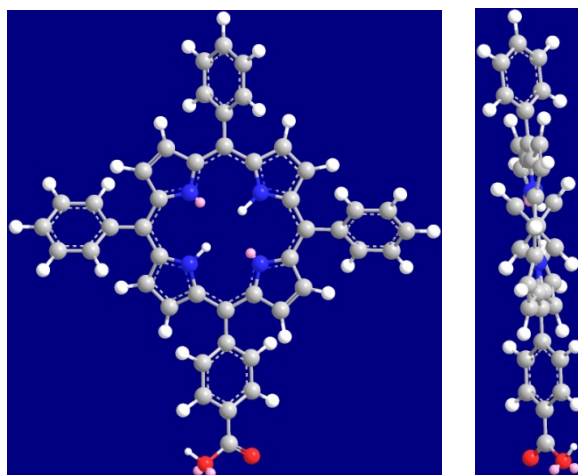
V <sub>TOT</sub> (mL)	M (mol*L <sup>-1</sup> )	Moli	N <sub>A</sub>	N° molecole
40	3.78*10 <sup>-06</sup>	1.51*10 <sup>-07</sup>	6.023*10 <sup>+23</sup>	9.11*10 <sup>+16</sup>

Mediante programmi di modellistica molecolare, si stimano le dimensioni della porfirina in lunghezza e larghezza, ottenendo l'area superficiale occupata dalla singola molecola, e conseguentemente l'area superficiale occupata da tutte le molecole nel campione.

<b>Lato maggiore [Å]</b>	12.00
<b>Lato minore [Å]</b>	4.00

<b>Area MCPP parallela [cm<sup>2</sup>]</b>	1.44*10 <sup>-14</sup>
<b>Area totale MCPP par. [cm<sup>2</sup>]</b>	1.31*10 <sup>-3</sup>
<b>% ricopertura parallela</b>	<b>95</b>

<b>Area MCPP perpendicolare [cm<sup>2</sup>]</b>	4.80*10 <sup>-15</sup>
<b>Area totale MCPP perp. [cm<sup>2</sup>]</b>	4.37*10 <sup>-2</sup>
<b>% ricopertura perpendicolare</b>	<b>32</b>



**Figura 5.7:** Modello tridimensionale con vista frontale e laterale della MCP

Per valutare l'estensione della superficie dello strato nanocristallino di TiO<sub>2</sub> da cui è stato desorbito il colorante, si pesa il vetrino su bilancia analitica, si gratta via la TiO<sub>2</sub> e si pesa nuovamente il vetrino: la differenza di peso è la quantità di titania. Assumendo che le nanoparticelle di titania (come riportato dalla Dyesol®), siano di 20 nm di diametro e non abbiano subito modificazioni durante il processo di sinterizzazione, conoscendo la densità dell'anatase, possiamo fare una stima approssimata della superficie del fotoanodo.

## TITANIA

Densità anatase [g/cm <sup>3</sup> ]*	3.90
Diametro nanopart. [cm]	$2.00 \cdot 10^{-6}$
Raggio nanopart. [cm]	$1.00 \cdot 10^{-6}$

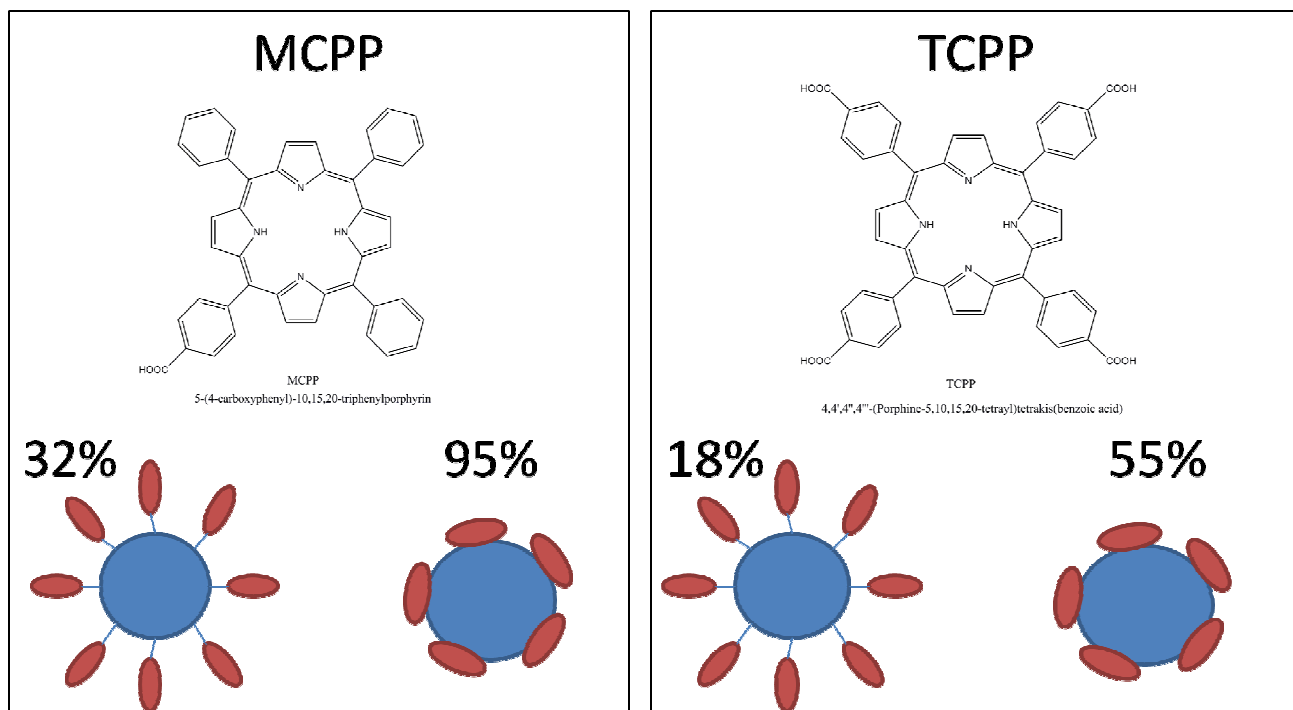
Massa Titania [g]	$1.80 \cdot 10^{-3}$
Volume titania [cm <sup>3</sup> ]	$4.62 \cdot 10^{-4}$

Volume nanoparticella [cm <sup>3</sup> ]	$4.19 \cdot 10^{-18}$
Superficie nanoparticella [cm <sup>2</sup> ]	$1.26 \cdot 10^{-11}$

n° nanoparticelle	$1.10 \cdot 10^{+14}$
-------------------	-----------------------

Superficie totale [cm <sup>2</sup> ]	1385
--------------------------------------	------

Dalla concentrazione di porfirina, conoscendo l'area occupata da una singola molecola in base alla disposizione perpendicolare o parallela alla superficie della  $\text{TiO}_2$ , si ricava una percentuale di ricoprimento della  $\text{TiO}_2$  con MCPP.



**Figura 5.8:** percentuale di superficie occupata dalle porfirine sulla base della loro disposizione, ammettendo che le nanoparticelle di titania siano tutte sferiche con diametro di 20 nm.



## **5.9 Monitoraggio dell'assorbimento di coloranti in flusso**

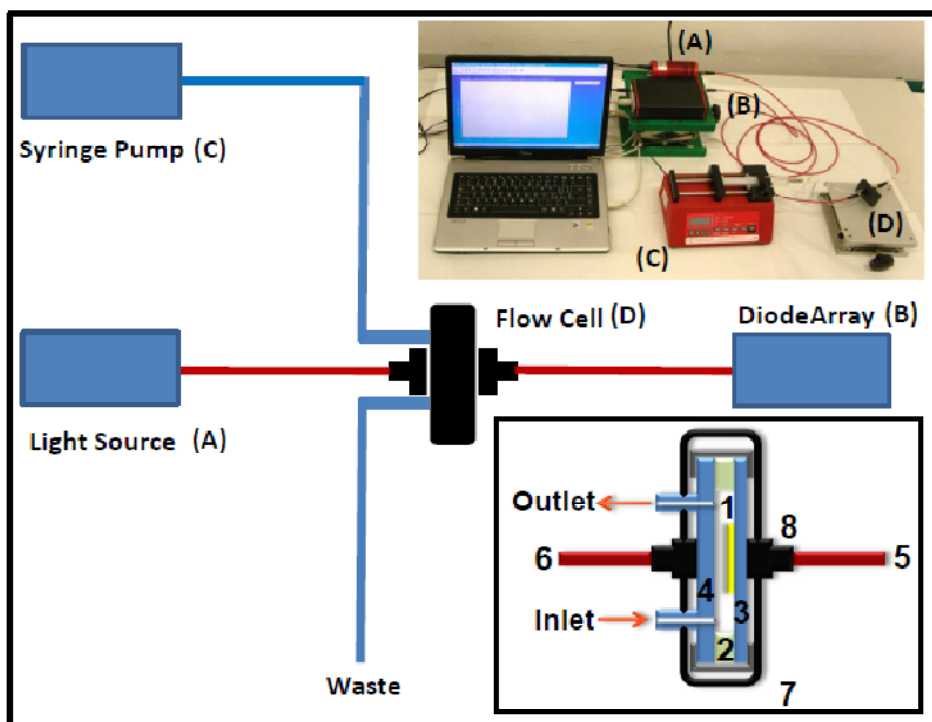
### **5.9.1 Preparazione delle soluzioni di N3 ed N719**

Le soluzioni di sensibilizzatore vengono preparate seguendo la procedura già descritta in precedenza nel paragrafo 5.2.1.4.

### **5.9.2 Setup dell'apparato sperimentale**

Per sensibilizzare i foto anodi in flusso, abbiamo utilizzato un setup sperimentale composto da:

- Spettrofotometro Avaspec-2048
- Fibre Ottiche
- Sorgente luminosa Avantes HL-2000-LL
- Computer collegato mediante USB allo spettrofotometro
- Software Avantes Avasoft 7.5.3
- Cella da flusso (testa da flusso montata sul fotoanodo con gasket di parafilm; vedi 7.5.5)
- Black box per alloggiare la cella da flusso (Vedi 7.5.6)



**Figura 5.9:** Schema dell'apparato sperimentale. 1) TiO<sub>2</sub> nanocristallina; 2) Spaziatore di parafilm; 3) FTO; 4) testa da flusso; 5) fibra ottica in arrivo dalla sorgente; 6) fibra ottica diretta allo spettrofotometro; 7) black box che racchiude e protegge dalla luce esterna la cella da flusso.

I fotoanodi ci sono stati forniti delle dimensioni opportune per adattarsi alla testa da flusso. Si ritaglia uno spaziatore di parafilm, che deve essere circa 1 mm più largo dell'area della titania e lo si posiziona attorno ad essa. Si posa la testa da flusso sopra al fotoanodo e si posizionano le clips. Si scalda con una pistola termica fino al rammollimento del parafilm (circa 60 °C), quando è diventato completamente trasparente, si smette di scaldare e si pratica una leggera pressione per assicurare l'adesione.

Si prepara una siringa contenente etanolo (HPLC grade) su una syringe pump, si collega la siringa alla cella e si effettua una prova di tenuta impostando un flusso di 200  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Se non ci sono perdite di solvente, si alloggia la cella da flusso all'interno di una "black box" di plastica. Si collega la prima fibra ottica con la sorgente e la black box e la seconda fibra ottica viene collegata tra il lato opposto della black box e lo spettrofotometro; quest'ultimo viene collegato al PC.

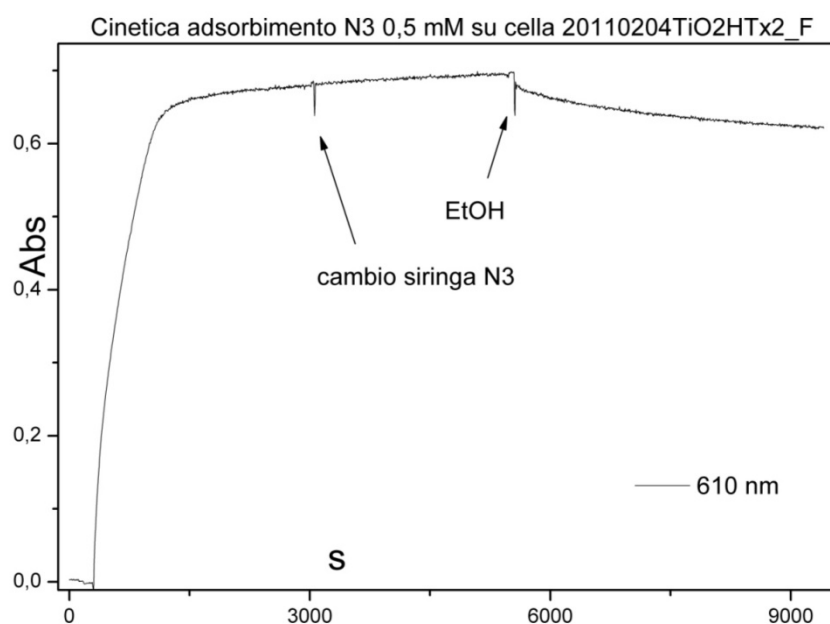
Si collega la siringa caricata con etanolo con il tubicino in ingresso nella cella da flusso, mentre all'uscita, viene montato un tubicino che porta ad una beuta per la raccolta flussate degli scarichi.

Si avvia il programma di gestione dello spettrofotometro, avaspec 7.5.3 e si impostano le lunghezze d'onda a cui effettuare le letture di assorbanza e la frequenza di campionamento. Se si utilizza N3 o N719 come dyes, si impostano le lunghezze d'onda di 610, 544 e 535 nm.

Si avvia il flussaggio di etanolo puro per qualche minuto, si azzerò lo strumento e si avvia l'acquisizione dei dati. Si interrompe il flussaggio e la siringa con l'etanolo sostituita con un'altra contenente la soluzione del sensibilizzatore e si riavvia il flussaggio seguendo l'andamento della cinetica di assorbimento con il PC.

Quando si arriva nella zona di plateau, si lascia flussare per almeno 30 minuti. La siringa contenente il dye viene rimpiazzata nuovamente con una contenente etanolo e si riavvia il flussaggio. Si segue l'andamento della procedura di lavaggio con il PC, si vede l'assorbanza diminuire, e si attende di arrivare in una nuova situazione di plateau prima di interrompere il lavaggio.

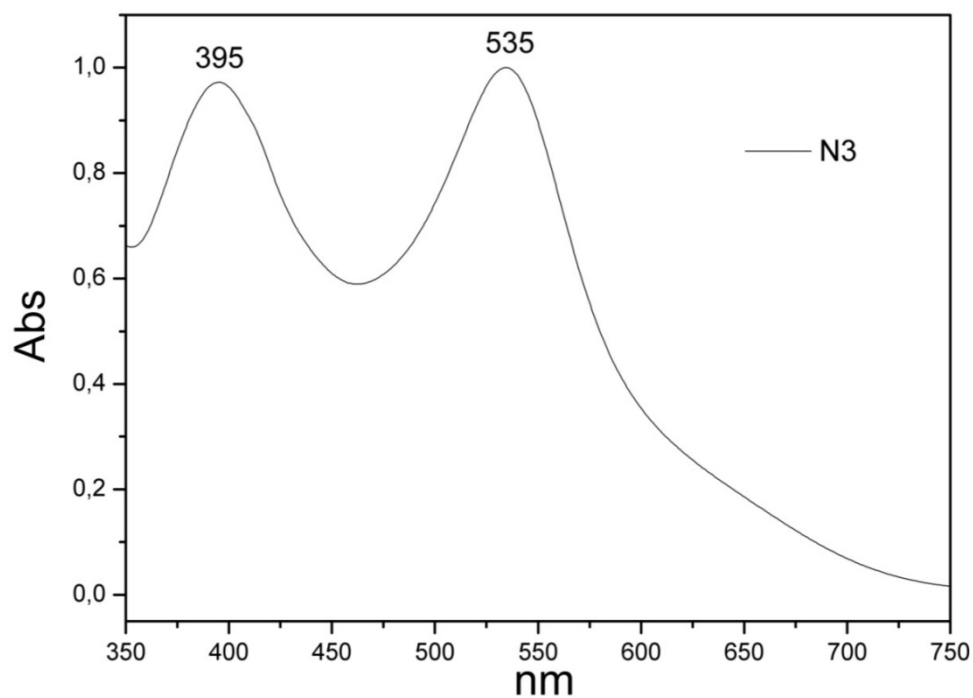
Si scollega la cella da flusso, e si asciuga in flusso di azoto; infine la si riapre e si ottiene il fotoanodo sensibilizzato in flusso.



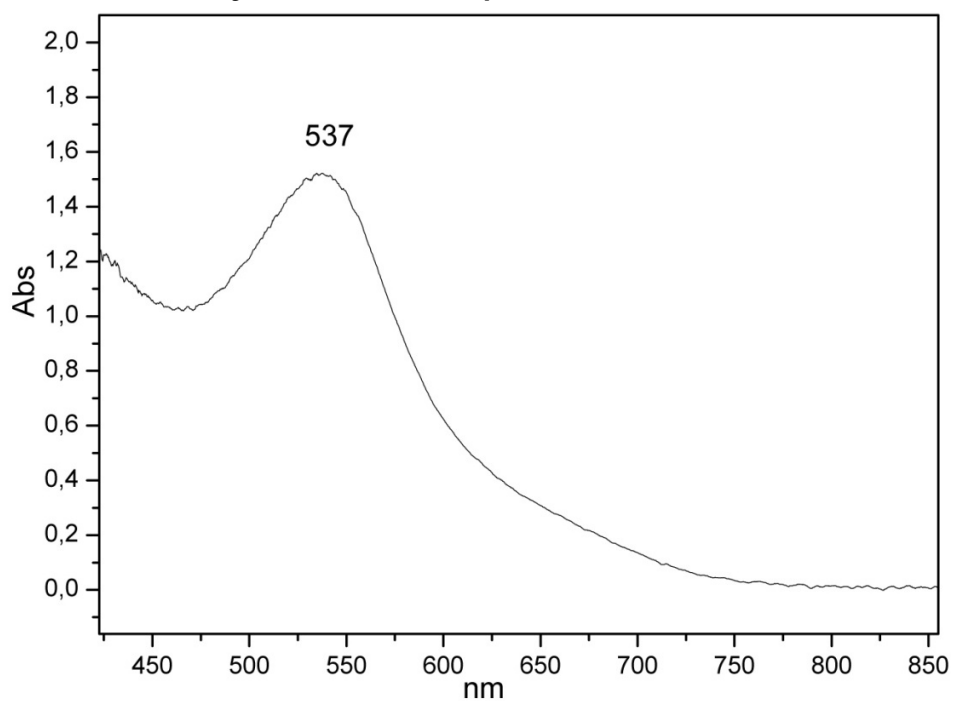
**Figura 5.10:** esempio di cinetica di assorbimento di N3 0.5 mM in EtOH. Il picco negativo nella zona centrale del plateau corrisponde alla sostituzione della siringa con una nuova contenente sempre il dye 0.5 mM. Il secondo picco negativo corrisponde alla sostituzione della siringa con quella contenente l'etanolo per il lavaggio.

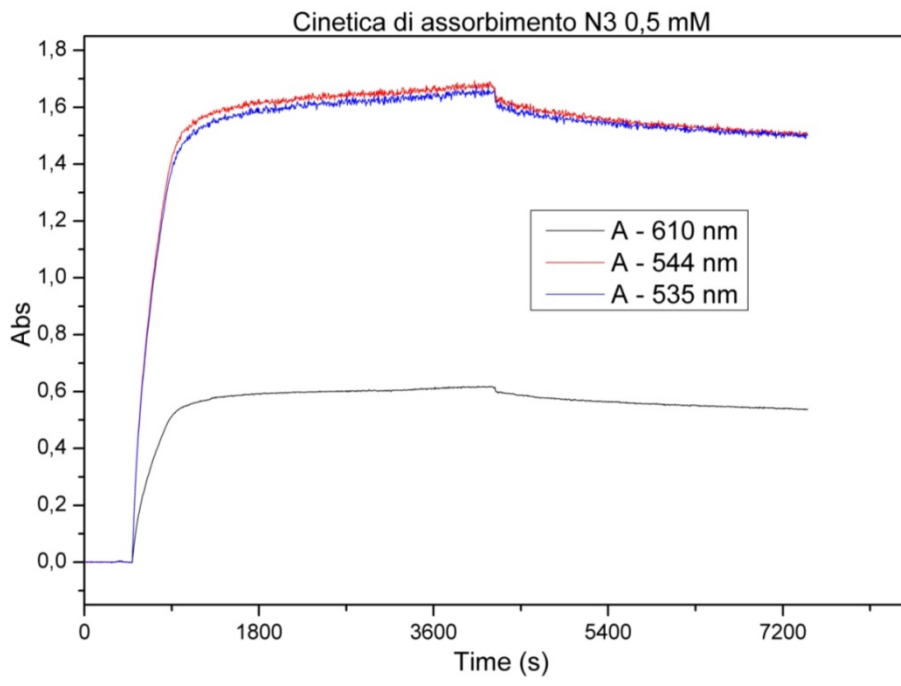
### 5.9.3 Spettri UV-Vis di alcuni sensibilizzatori:

***N3 in EtOH (Cary 5000)***

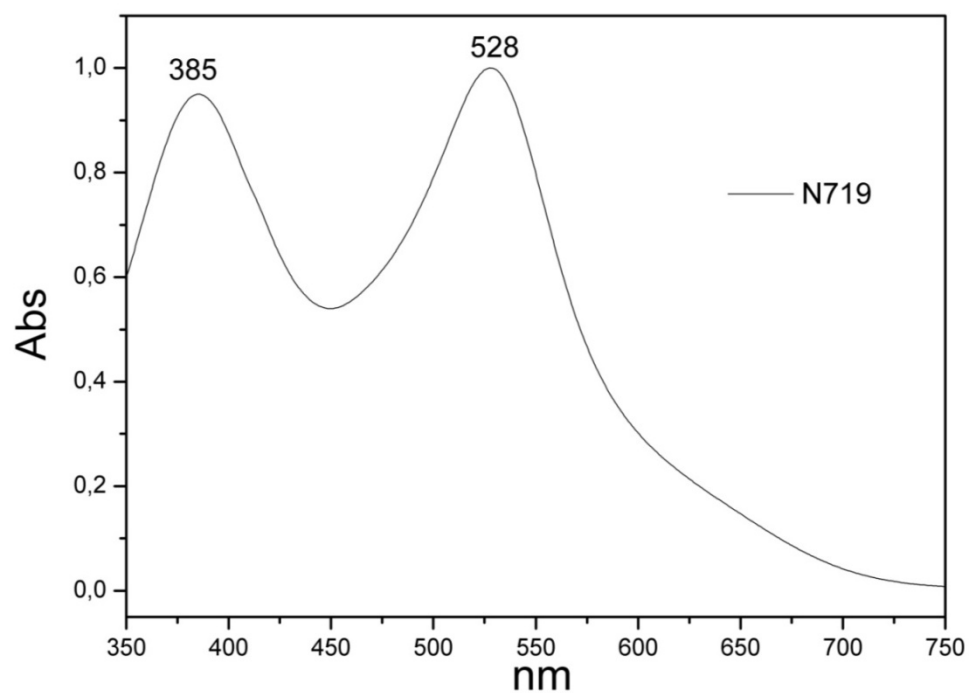


***N3 assorbito su layer di titania (Avaspec 2048)***

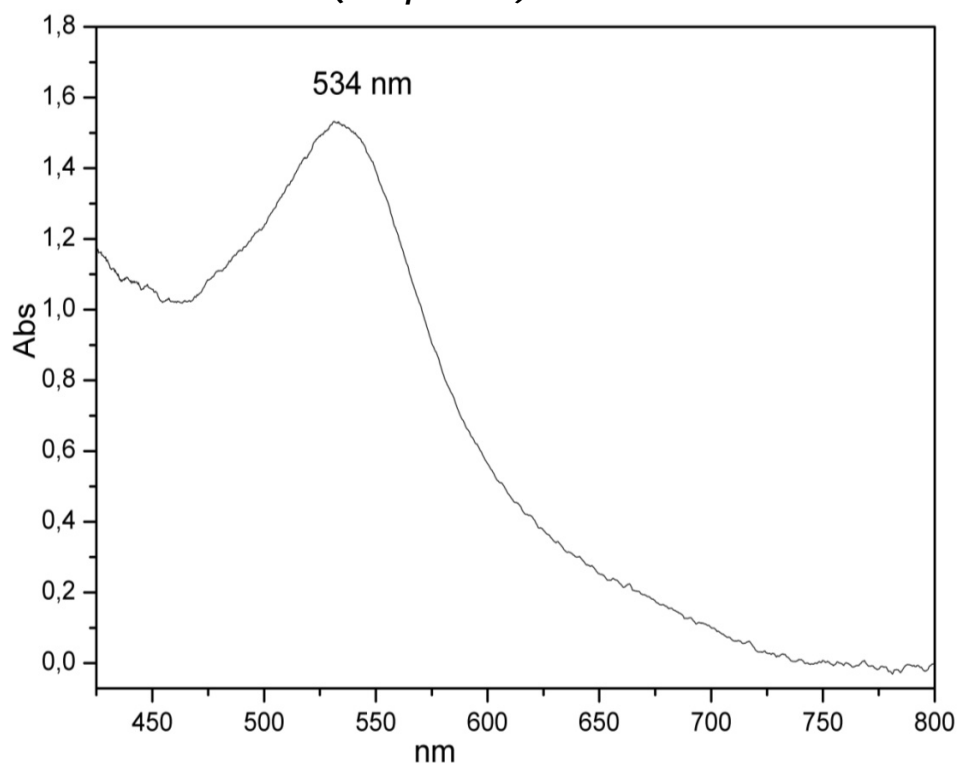


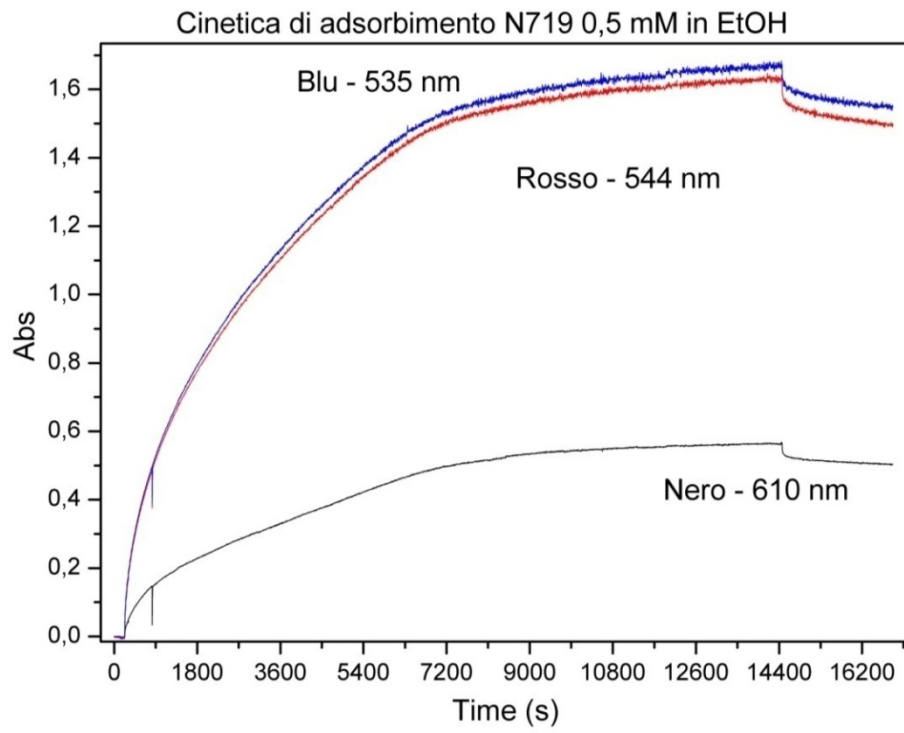


**N719 in EtOH (Cary 5000)**



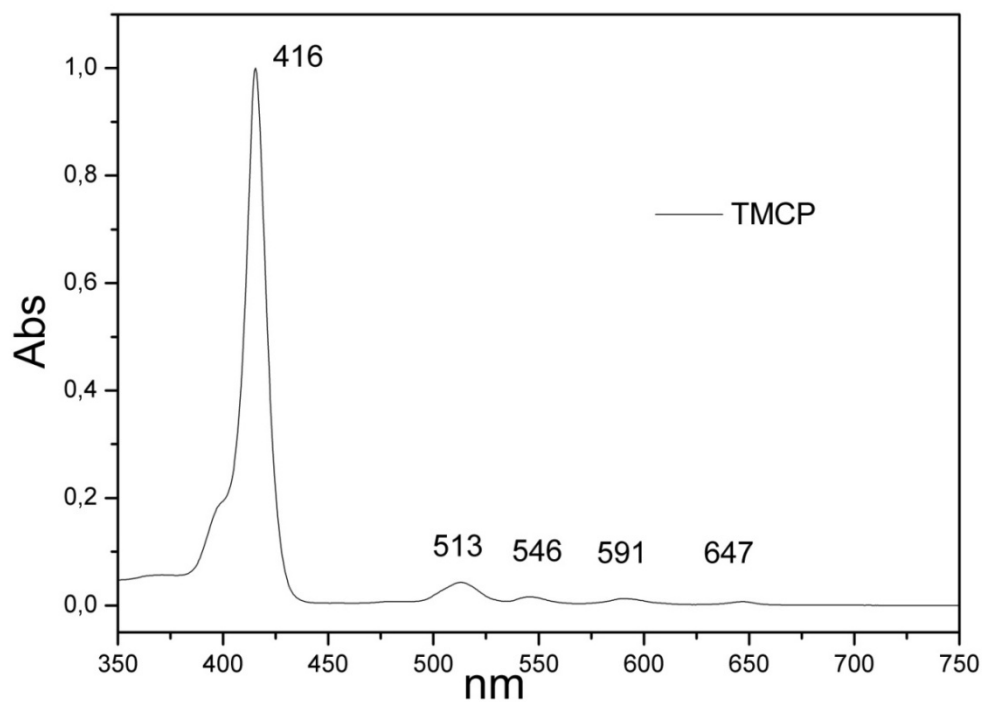
**N719 assorbito si titania (Avaspec2048)**



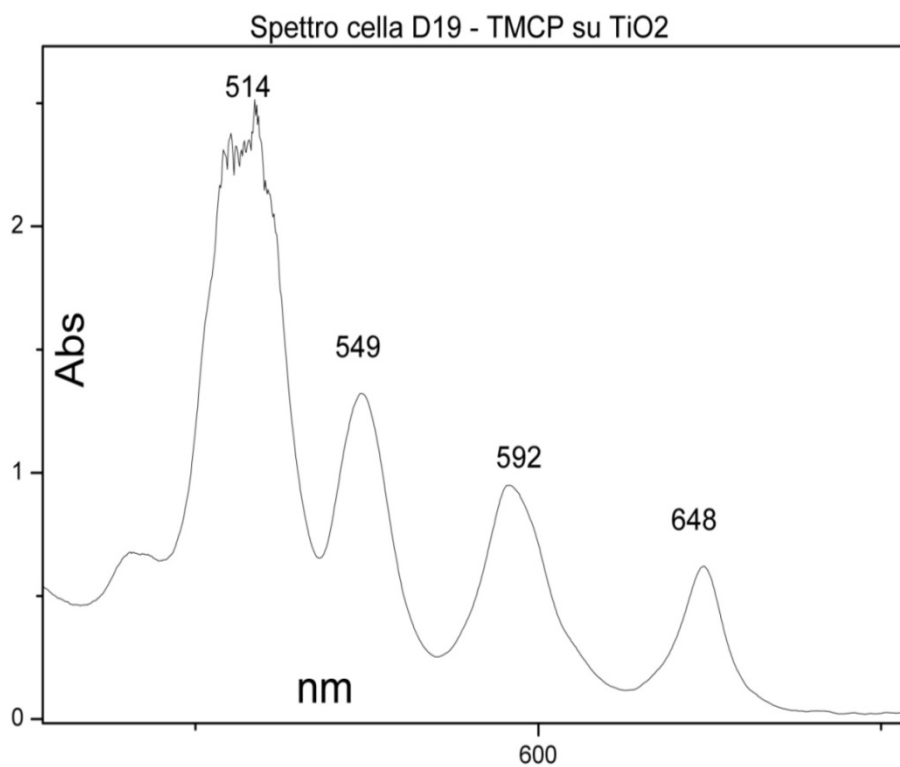




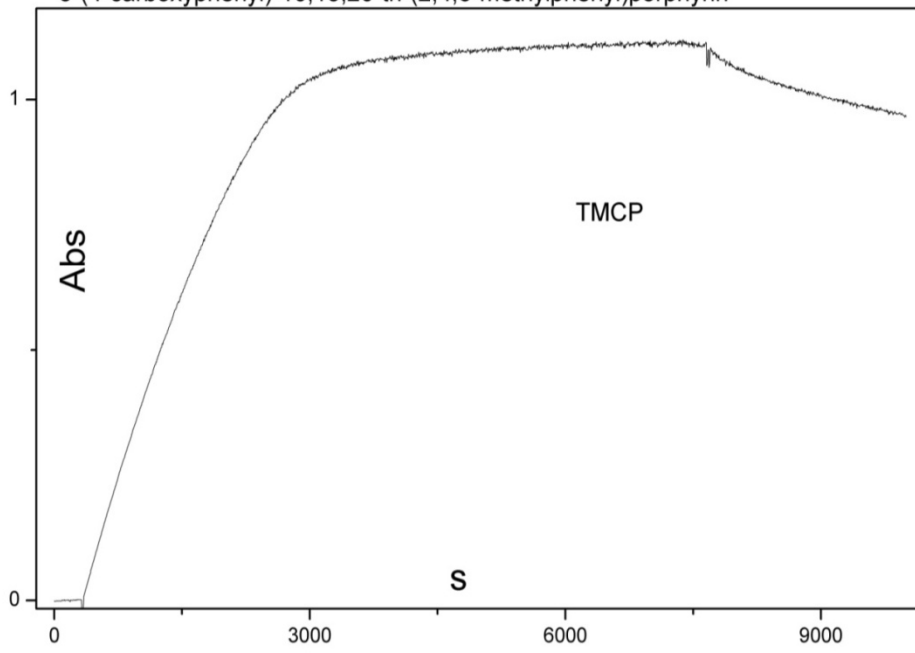
**TMCP in EtOH (Cary 5000)**



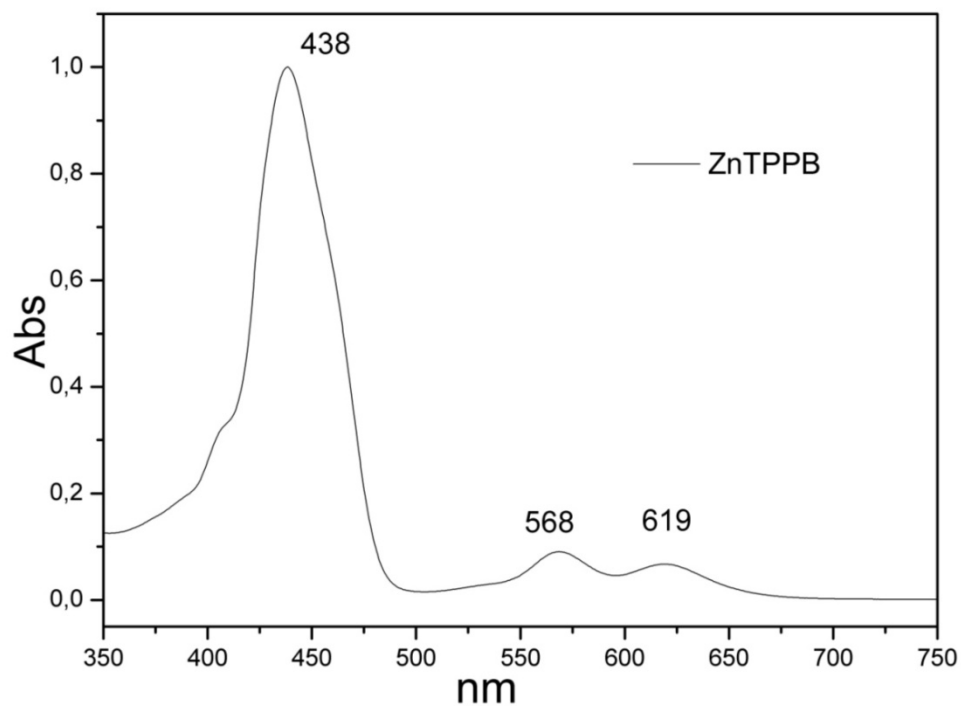
**TMCP assorbito su titania (Avaspec 2048)**



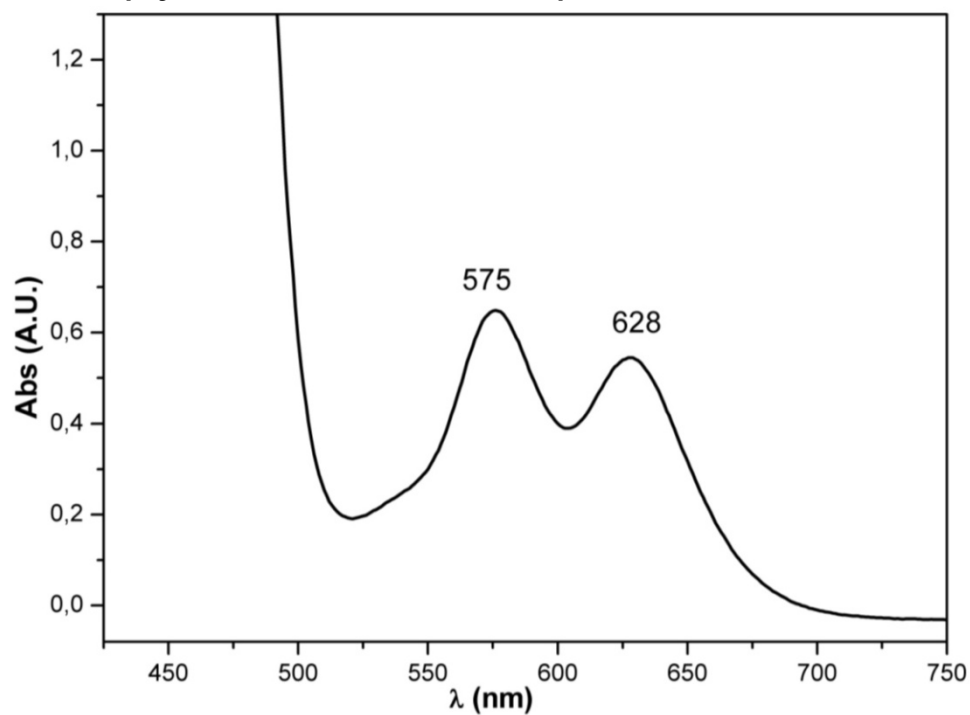
Cinetica di adsorbimento di  
5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tri-(2,4,6-methylphenyl)porphyrin



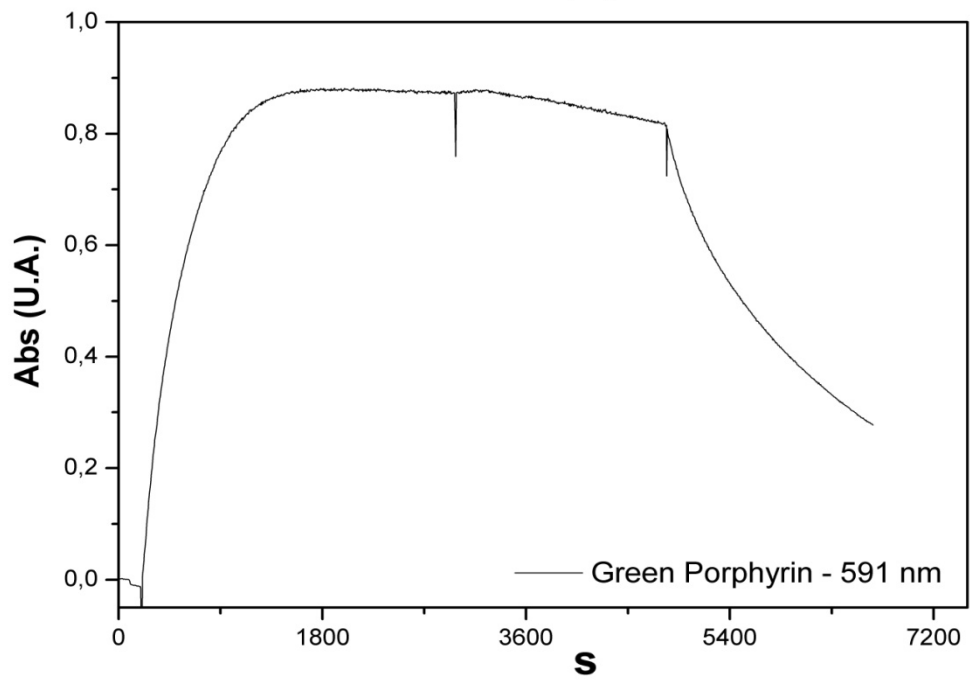
**Green Porphyrin in EtOH (Cary 5000)**



**Green Porphyrin assorbita su titania (Avaspec 2048)**



Cinetica di adsorbimento Green Porphyrin 0,2 mM + CDCA 0,2 mM







# Bibliografia

---

1. O'Regan, Grätzel, *Nature*, **1991**, 353
2. Zaban, Chappel, *Langmuir*, **2002**, 3336
3. Tennakone, Perera, *Chem. Commun.*, **1999**, 15
4. Hagfeldt & Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 269
5. Sun L., Edvinsson T., *Chem. Commun.*, **2006**, 2245
6. Grätzel M., Bessho T., *Angew. Chem.* **2010**, 6796
7. Boschloo, Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 13144
8. Durr M., Nelles G., *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89
9. Yin, X., Lin, Y., *Surf. Interface Anal.* **2007**, 809
10. Greijer, H., Hagfeldt A., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 6314
11. Grätzel M., *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, **2003**, 145
12. Bach, U, Gratzel, M., *Nature* **1998**, 583
13. Snaith, H. J.; Gratzel, M., *Nano Letters*, **2007**, 3372
14. a) Wamser C., Cherian S., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 3624 ; b) Imahori H. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 10656
15. Waclawik E., Jasieniak J., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 12962
16. Imahori H., Yoshikawa S., *Langmuir*, **2006**, 11405
17. Officer D., Campbell W., *Coordination Chemistry Reviews* **248**, **2004**, 1363
18. Graetzel M., Nazeeruddin K., *Chem. Commun.*, **2003**, 1456
19. Holliman P., Watson T., *Chem. Commun.*, **2010**, 7256
20. Grätzel M., Burke A., *Chem. Commun.*, **2007**, 234
21. Holliman P., Worsley D., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 4321
22. H. Seo, H.-J. Kim, *Electrochimica Acta* **2010**, 4120
23. P. Li, *Electrochimica Acta*, **2008**, 4161; *Material Chemistry and Physics*, **2010**, 173
24. Hagfeldt A., Boschloo G., *Chemical Reviews*, **2010**, 6595
25. Kuang D., Grätzel M., *Langmuir*, **2007**, 10906
26. Ogura R. Y., Noda K., *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 073308

27. Kuppuswamy Kalyanasundaram, *Dye-sensitized Solar Cells*, CRC Press (2010)
28. C.A. Bignozzi, *Energy & Environmental Science*, **2009**, 1162
29. M. K. Nazeeruddin, S. Ito, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 16835
30. A. Peic, P. J. Cameron, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 3
31. M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 8358
32. K. Lee, N. Park, *Nat. Mater.*, **2009**, 665
33. T. Carofiglio, P. Donnola, M. Maggini, M. Rossetto and E. Rossi, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 2815
34. E. Rossi, T. Carofiglio, A. Venturi, A. Ndobé, M. Muccini, M. Maggini, *Energy & Environmental Science* **2011**, 725
35. Ito s., *Thin Solid Films*, **2008**, 4613
36. Spath M., Kroon M., *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **2003**, 207
37. David Martineau, *Dye Solar Cells for Real*, [www.solaronix.com](http://www.solaronix.com)







*Desidero ringraziare il Prof. Maggini per avermi ospitato nel grande gruppo del lab205 e non avermi fatto fare le celle di Gratzel col radicchio.*

*Un grazie molto sentito va al Prof. Tommaso Carofiglio, per avermi sempre seguito in questo periodo di tesi, indirizzato, aiutato, consigliato, ed illuminato con le sue vulcaniche idee ☺, grazie!*

*I compagni di laboratorio con cui ho condiviso questa esperienza:*

*Michele, che ora potrà rampegare quanto gli pare; Gabrio e tutte le sue storielle con cui ci intratteneva; Christian che pensa ad alta voce; Marco lo smanettone dei computer; Alessandro che ora potrà aspettare che William e Kate abbiano il loro primo figlio per volare di nuovo a Londra a festeggiare; Prashant...dall'India con furore; Tommaso L. Per aver scolonnato una quantità industriale di porfirine; Paola per le sue frecciatine, ma soprattutto per aver svolto un egregio lavoro di organizzazione dei group meeting; Prasenjit...che da matto ci ha offerto un pranzo a mezzo dipartimento ed ora starà mangiando Sushi a go go; Elisa, anzi la dottoressa Elisa perchè se c'era bisogno di una mano o di un consiglio, lei c'era; Emiliano e Patrizio per le loro battutine sempre puntuali per ognuno, ma soprattutto per aver pulito la cappa aspirante vicino alla finestra in modo egregio.*

*Un ringraziamento va a Sensei Luciano Hartsarich perchè com è solito per uno che cammina davanti, lui già sapeva qual'era la via da prendere. (Di persone come Te, se ne trovano poche!)*

*I miei compagni di Karate (Okinawa Goju-Ryu!) Mirko, Irene, Andrea, Matteo, Riccardo, Davide, Annalisa, Ruben, Andrea, Michele, Rossano, Kristian col k, Roberto, Roberta, Daniele, Christian, Luca R. e Luca P....la loro compagnia, l'allenarsi insieme e le serate in piacevole compagnia a mangiare quintalate di Sushi... per essere stati presenti ed aver condiviso con me inumane fatiche, perchè insieme è più bello!*

*Sisto, per avermi aggiustato tutte le volte che mi rompevo.*

*Mamma e Papà... il perchè non servirebbe nemmeno dirlo: mi hanno sempre lasciato tutta la libertà di fare le mie scelte ed anche i miei errori, son contento di essere come sono, ed è molto merito loro.*

*Fratelli e Sorelle, Alessandro, Antonio, Paolo, Chiara e Giovanna, che mi han visto nascere e che per me sono state e lo sono ancora molto importanti.*

*I miei cari cognati/e Roberto, Giuliano e Claudia, con schiera di nipotini (Andrea, Beatrice, Marco, Eleonora) e nipotoni (vero Luca?) al seguito...studiaaaa!*

*I miei amici, Cristian, Daniele, Fulvio, Fabio, per le vacanze a Rimini, perchè si rompono sempre le balle ad organizzare cose a cui vado una volta su dieci, ma per essere sempre dei buoni amici...*

*Il Macca, perchè compare quando meno te l'aspetti nei posti dove meno te l'aspetti.*

*Ringrazio gli amici del grandissimo paese di Taggi di Sotto: Natascia, Chiara, Giulia, Edoardo, Diego, Fabio, Nicola, Luca, Andrea, Lisa, Sofia...dientico qualcuno?...può essere☺...in ogni caso, grazie!!!*