

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

TESI DI LAUREA

STUDIO DELL'AFFIDABILITÀ DI
CELLE SOLARI DSSC SOTTOPOSTE
A STRESS OTTICO E TERMICO

RELATORE: PROF. ANDREA CESTER

LAUREANDO: MARCO GUARNIERI

ANNO ACCADEMICO 2010-1011

Introduzione

La necessità di rendere il fotovoltaico maggiormente competitivo con le tradizionali tecniche di produzione dell'energia, ha determinato lo sviluppo di dispositivi organici per la conversione dell'energia solare a basso costo. L'elettronica organica è una tecnologia emergente che assicura il contenimento dei costi di produzione di tali celle, rispetto a quelli imposti dai dispendiosi processi di lavorazione delle celle basate su silicio. In questa tesi viene studiata l'affidabilità delle celle solari a colorante organico (DSSC), la cui maturazione risulta attualmente frenata dal ridotto tempo di vita e dall'elevata instabilità alle alte temperature. Gli stress ottici e termici a cui sono sottoposti i dispositivi hanno evidenziato questi problemi, collegati principalmente all'elettrolita. Il fattore di accelerazione del degrado riscontrato all'aumentare dell'intensità luminosa, è dovuto infatti alla lenta diffusione degli ioni nell'elettrolita, che favorisce il deterioramento delle molecole di colorante. Anche le alte temperature di esercizio incidono sul fattore di accelerazione, oltre a provocare la dilatazione termica dell'elettrolita, acuendo i problemi legati al suo confinamento all'interno della cella.

Sommario

Il primo capitolo illustra lo stato dell'arte nel settore del fotovoltaico, analizzando i notevoli progressi, in termini di affidabilità, prestazioni e contenimento del costo finale, compiuti negli ultimi anni dai dispositivi in grado di trasformare l'energia solare in energia elettrica. Questo ha aumentato la concorrenzialità dell'energia fotovoltaica nei confronti di quella ricavata da fonti fossili. Nel secondo capitolo viene trattata la teoria dell'elettronica organica, una tecnologia emergente che permette di realizzare dispositivi elettronici con tecniche di produzione meno dispendiose, abbassando il costo del prodotto finale. La struttura e i principi di funzionamento delle celle solari a colorante organico (DSSC), sono analizzati nel terzo capitolo. Nel quarto capitolo vengono descritti il setup per la caratterizzazione elettrica e per lo stress dei dispositivi, le misure eseguite sulle celle e le modalità con cui vengono effettuate. Sono inoltre riportati i risultati delle prove di ripetibilità delle misure, con cui si è valutata l'influenza dell'instabilità delle celle sulle misure di caratterizzazione. Il quinto capitolo contiene i risultati degli stress ottici e termici eseguiti sui dispositivi, forniti dal gruppo OLAB del Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università "Tor Vergata" di Roma, allo scopo di valutarne la stabilità e il tempo di vita. I risultati degli stress sono preceduti da delle caratterizzazioni a diversa intensità luminosa, che aiutano a capire le condizioni di funzionamento delle celle durante gli stress ottici.

Indice

| | |
|--|------------|
| Introduzione | iii |
| Sommario | v |
| 1 Il fotovoltaico | 1 |
| 1.1 Energia dal sole | 2 |
| 1.2 Tecnologie fotovoltaiche | 5 |
| 1.3 Politiche per lo sviluppo delle fonti rinnovabili | 12 |
| 2 Elettronica organica | 15 |
| 2.1 L'ibridazione del carbonio | 16 |
| 2.2 Semiconduttori organici | 21 |
| 2.3 Meccanismi di conduzione elettrica nei semiconduttori organici | 24 |
| 2.3.1 Eccitoni e polaroni | 24 |
| 2.3.2 Modelli per il trasporto di carica | 29 |
| 3 Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) | 33 |
| 3.1 Struttura e principi di funzionamento | 34 |
| 3.2 Sviluppo delle celle DSSC | 37 |
| 3.3 Modello circuitale di una cella solare | 44 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Setup di misura, strumentazione e caratterizzazione di celle fotovoltaiche | 49 |
| 4.1 | Strumenti di misura | 50 |
| 4.2 | Misure effettuate sulle celle | 59 |
| 4.3 | Prove di ripetibilità della misura | 62 |
| 5 | Stress ottico e termico di celle solari DSSC | 73 |
| 5.1 | Caratterizzazione a diverse potenze ottiche | 74 |
| 5.2 | Stress ottico a diverse potenze del vetrino 13 | 80 |
| 5.2.1 | Stress a 12 sun della cella 13A | 83 |
| 5.2.2 | Stress a 15 sun della cella 13C | 89 |
| 5.2.3 | Stress a 8 Sun della cella 13B | 94 |
| 5.2.4 | Confronto tra gli stress ottici del vetrino 13 | 99 |
| 5.3 | Stress termico | 106 |
| 5.3.1 | Stress a 60°C del vetrino 5 | 107 |
| 5.3.2 | Stress a 70°C del vetrino 7 | 111 |
| 5.4 | Conclusioni | 115 |
| A | Valori dei parametri del vetrino 13 durante lo stress ottico | 121 |

Capitolo 1

Il fotovoltaico

L'energia irradiata dal sole, che da quasi cinque miliardi di anni investe la terra, ha reso possibile lo sviluppo della vita sul nostro pianeta. Dal mantenimento di un clima ideale, all'alimentazione degli organismi autotrofi, il sole ricopre un ruolo fondamentale nel rendere tutto ciò che ci circonda esattamente come lo conosciamo. La quantità di energia solare che raggiunge il suolo terrestre è enorme. Basta pensare all'abbondanza e alla vitalità delle piante, la più nutrita rappresentanza di organismi fotoautotrofi del pianeta, per rendersi conto dell'importanza di questa risorsa energetica. La fotosintesi è il processo con il quale i vegetali sfruttano la radiazione elettromagnetica proveniente dal sole per trasformare il biossido di carbonio, una sostanza inorganica, in sostanze organiche (carboidrati) utili alla loro crescita. La virtù dei vegetali consiste nel saper sfruttare le risorse disponibili in grande quantità : acqua e luce. La natura costituisce dunque un esempio virtuoso di come si possano soddisfare i propri bisogni in modo autonomo e rispettando l'ambiente. Il suo esempio è presente da sempre e ovunque, ma solo in tempi recenti pare che l'uomo abbia inteso il valore di questo modello.

1.1 Energia dal sole

La radiazione elettromagnetica con cui il sole irradia continuamente l'orbita terrestre ha una potenza di 1367 Watt per metro quadrato. La potenza che giunge al suolo è in realtà inferiore e ciò è dovuto all'assorbimento dell'atmosfera. In una giornata con cielo sereno la potenza della radiazione che giunge sulla superficie terrestre raggiunge il valore di 1000 W/m². Tenendo conto delle discontinuità legate alle condizioni atmosferiche e delle diverse intensità di irraggiamento ad ogni latitudine, si calcola che la potenza che investe in ogni istante l'emisfero esposto risulta di decine di milioni di GW. Dunque la quantità di energia fornita dal sole è enorme: l'energia che la terra riceve in un'ora è pari a quella che l'umanità consuma in un anno. La figura 1.1 paragona l'energia resa annualmente disponibile dalle fonti rinnovabili, quella ricavabile dalle riserve di combustibili fossili e il fabbisogno mondiale. È chiaro che questa fonte di energia, pulita, inesauribile e gratuita, può potenzialmente soddisfare la richiesta mondiale di energia. Il costo elevato, legato alla trasformazione di questa risorsa in energia elettrica, è il motivo che finora ha impedito al fotovoltaico di risultare competitivo. Le tradizionali tecniche di produzione dell'energia, basate sullo sfruttamento dei combustibili fossili, veri e propri regali della natura, come petrolio, carbone e gas naturale, risultano notevolmente più redditizie. Il costo medio dell'energia per un'utenza domestica è di 0,15 Euro/kWh, prezzo che si porta attorno ai 0,30 Euro/kWh se questa viene prodotta tramite un impianto fotovoltaico. Questo valore è calcolato tenendo conto del costo dell'investimento, dei costi di manutenzione e del numero di kWh prodotti durante il ciclo di vita dell'impianto. È un costo ancora troppo elevato per rendere vantaggioso un investimento. Nonostante l'aspetto economico sfavorevole, esistono diversi motivi per investire in questa risorsa di energia alternativa.

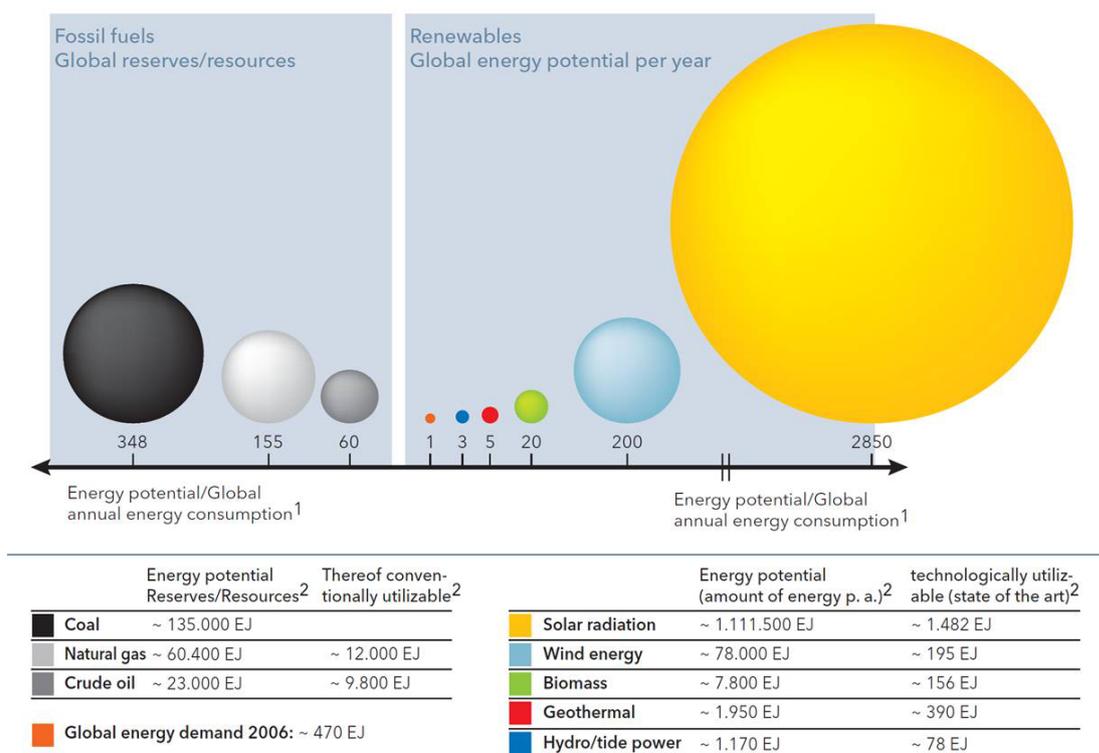


Figura 1.1: Riserve di combustibili fossili e potenzialità annua delle fonti di energia rinnovabili. Fonte: Hessen-Nanotech.

Il protocollo di Kyoto, sottoscritto alla fine del ventesimo secolo da più di 160 paesi, stabilisce la nascita di una serie di misure per ridurre l'emissione di elementi inquinanti. Questo trattato internazionale obbliga i paesi aderenti a modificare il proprio sistema di approvvigionamento dell'energia, producendo una fetta sempre maggiore del proprio fabbisogno energetico attraverso fonti di energia pulite. Questa politica ha dato un forte impulso alla crescita di tutti i settori che non sfruttano le fonti fossili. In particolare, per il fotovoltaico questa crescita si è tradotta, oltre che nell'aumento dei pannelli costruiti, nel miglioramento tecnologico di tali prodotti, fattori che hanno permesso

la diminuzione del costo del kWh ottenuto tramite questa fonte. In figura 1.2 è riportato l'andamento del prezzo di un modulo fotovoltaico (per Wp) nell'ultimo decennio: il continuo calo del costo può portare questa tecnologia ad una maggiore competitività. Attualmente, solo i sistemi di incentivazione

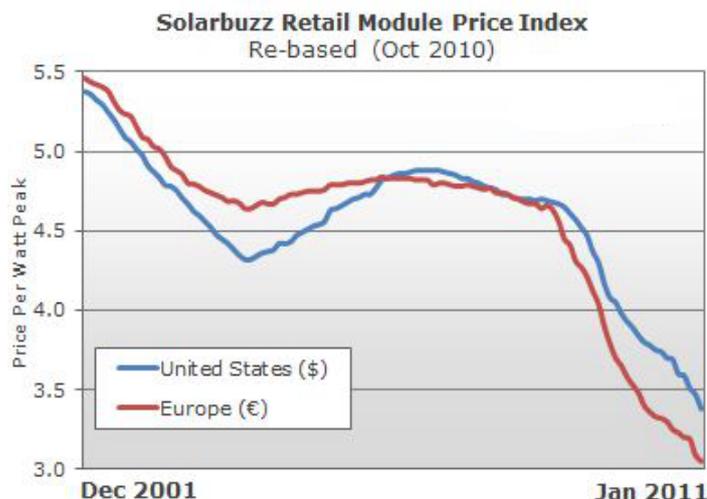


Figura 1.2: Andamento del costo di un modulo fotovoltaico (per Wp) negli ultimi dieci anni. Fonte: Solarbuzz.

previsti da molti paesi permettono di sfruttare convenientemente tale risorsa, ma questi dati possono fare sperare in una futura autonomia di tale mercato. I vantaggi del fotovoltaico sono molteplici e giustificano gli sforzi economici compiuti da molti paesi per promuoverlo:

- Non necessita di carburanti: il sole è l'unica cosa di cui un pannello ha bisogno. Comporta un consistente investimento iniziale, ma poi assicura energia elettrica gratuita per circa 30 anni.
- Non produce rumore ed emissioni di gas nocivi. Al contrario lo sfruttamento dei combustibili fossili ha come conseguenza l'inquinamento

di aria e acqua e l'emissione di biossido di carbonio (CO₂), uno dei principali gas serra che contribuiscono al riscaldamento globale;

- È un sistema sicuro e molto affidabile. Il tempo di vita di un modulo è di 30 anni, con una riduzione dell'efficienza del 20% nei primi 25 anni. Inoltre gli elevati standard imposti a livello europeo assicurano l'alta qualità dei prodotti in commercio.
- I moduli fotovoltaici al termine del loro ciclo di vita possono essere riciclati. Il riciclaggio di silicio, vetro e alluminio usati per la costruzione dei pannelli, comporta, oltre a un beneficio per l'ambiente, una riduzione dei costi necessari per la produzione di questi materiali e quindi del prezzo dei pannelli stessi.
- Necessita di poca manutenzione;
- Può portare l'energia elettrica nelle località non ancora raggiunte dalla rete di distribuzione. Il fotovoltaico costituisce una soluzione per tutti gli utilizzatori che si trovano in zone difficilmente raggiungibili (sistemi *off-grid*).
- Può essere facilmente ed esteticamente integrato negli edifici. Gli impianti posizionati sul tetto e sulle pareti degli edifici riducono il loro consumo energetico. Gli incentivi inoltre risultano tanto maggiori quanto più risulta elevato il grado di integrazione architettonica dell'impianto.

1.2 Tecnologie fotovoltaiche

La crescita tecnologica del settore fotovoltaico è stata accompagnata da una sempre maggiore differenziazione dell'offerta dei suoi prodotti. Oltre ad

aumentare la competitività delle aziende, questo ha contribuito a rendere disponibili varie soluzioni che incontrassero la diversità delle esigenze. Il parametro che meglio riassume le prestazioni di un dispositivo fotovoltaico è l'efficienza, definita come il rapporto tra la potenza elettrica prodotta e la potenza ottica incidente sul dispositivo. La figura 1.3 fornisce un quadro

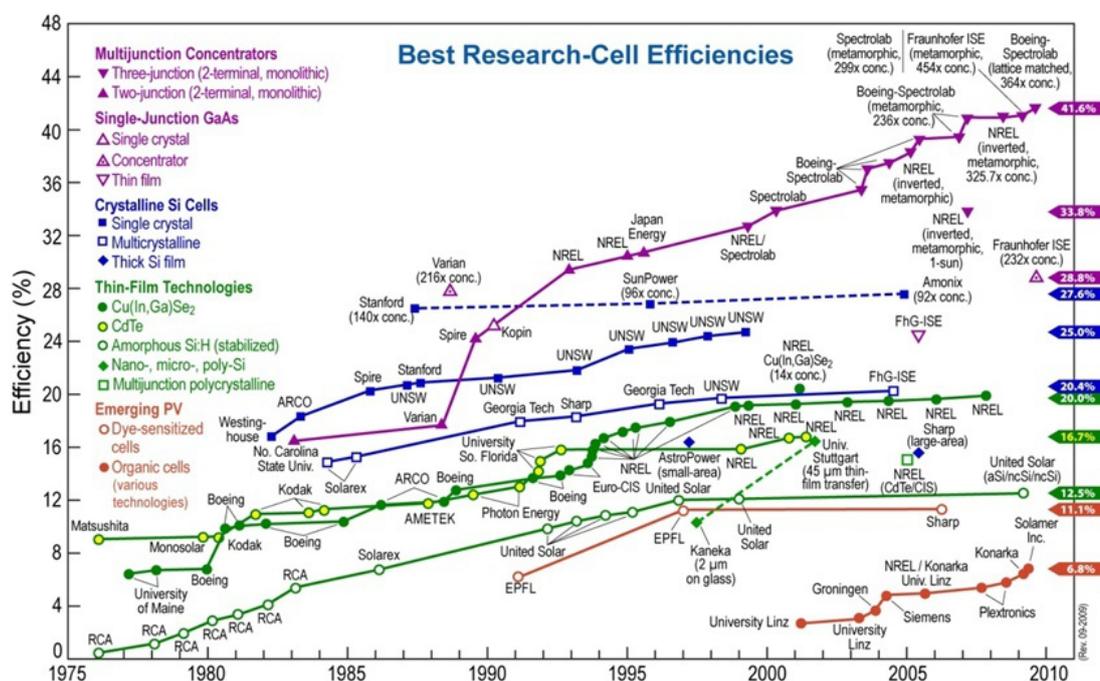


Figura 1.3: Incremento dell'efficienza delle principali tecnologie fotovoltaiche. Fonte: NREL

completo sulla nascita e sull'evoluzione, in termini di efficienza, delle diverse tecnologie sviluppate negli ultimi trent'anni. Da notare che queste efficienze sono quelle delle singole celle: l'efficienza del modulo fotovoltaico, ottenuto dalla connessione di più celle, risulta inferiore. Le celle dotate di un'efficienza superiore hanno anche un costo sensibilmente più elevato, giustificato dalla loro complessità e dall'uso di materiali più costosi. La maggior parte del mercato del fotovoltaico (il 90% circa) è occupato da pannelli a base di silicio,

che a loro volta si differenziano ulteriormente in diverse tipologie di prodotti con prestazioni e prezzi diversi:

- I pannelli in silicio *policristallino* sono i più diffusi (circa il 47,7% del mercato) e sono dotati di un'efficienza del 11-15%. Il loro vantaggio è rappresentato dal costo inferiore: i wafer di silicio utilizzati per la loro produzione non sono strutturalmente omogenei, ma organizzati in grani localmente ordinati. È un materiale che permette di contenere i costi di produzione, ma che incide inevitabilmente sull'efficienza che risulta più bassa.
- Un incremento di efficienza si ottiene con l'uso di silicio *monocristallino*, ricavando ogni cella da un'unica struttura cristallina omogenea. La struttura ordinata del cristallo garantisce la massima conducibilità dovuta al perfetto allineamento degli atomi di silicio. Si raggiungono efficienze del 15-18%, ma la notevole spesa richiesta per ottenere un unico cristallo di elevata purezza fa lievitare il prezzo. Questi pannelli coprono il 38% del mercato e sono indicati per gli impianti dotati di una superficie limitata.
- Un'altra soluzione a base di silicio prevede l'uso di silicio *amorfo*. I pannelli di questo tipo, esempio di tecnologia a film sottili, sono costituiti da un sottile strato di silicio posto su di una struttura di supporto. Gli atomi, depositi chimicamente in forma amorfa, sono privi di una struttura ordinata. Le efficienze ottenibili con questa tecnologia sono basse, attorno al 6%, ma l'esigua quantità di silicio richiesta e la semplicità della realizzazione di tali pannelli, hanno reso questa soluzione economicamente molto vantaggiosa. La possibilità di depositare il ma-

teriale fotoattivo su superfici di forma diversa, aumenta notevolmente la facilità di integrazione architettonica di questi pannelli.

Uno dei principali vantaggi dei film sottili consiste nell'abbandono delle classiche celle formate da "fette" di silicio cristallino, sostituite da una sottile pellicola di materiale semiconduttore, dello spessore di qualche micron, deposta sul tradizionale supporto vetrato o su rotoli plastici facilmente trasportabili e installabili.

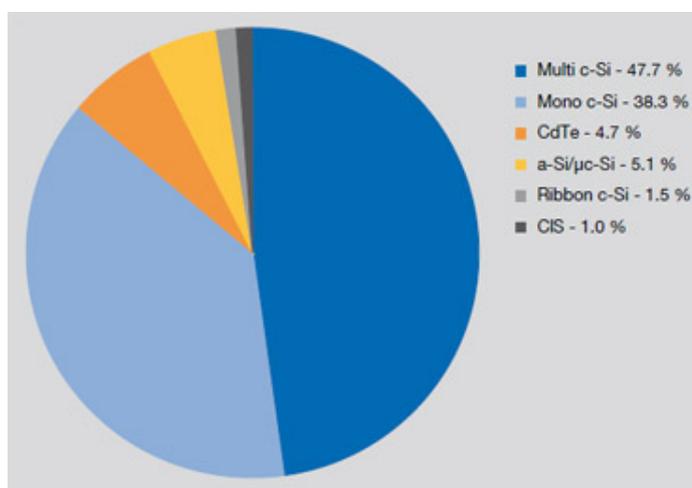


Figura 1.4: Suddivisione del mercato del fotovoltaico. Fonte: Photon International, Aprile 2009

La figura 1.4 illustra la suddivisione del mercato del fotovoltaico tra le varie tecnologie. Il silicio di tipo *ribbon* è derivato da un tipo di fabbricazione alternativo al processo di produzione a wafer. Le celle si ricavano da silicio fuso colato in strati piani. Queste celle sono meno efficienti (13.5-15%) di quelle ottenute da wafer, ma hanno il vantaggio di ridurre al minimo lo scarto di materiale, non necessitando di tagli. Oltre ai dispositivi al silicio appena esaminati, sono presenti, in misura inferiore, altri prodotti che sfruttano materiali meno costosi, principalmente utilizzati in tecnologie a film sottili. Il

tellururo di cadmio (CdTe) è un semiconduttore con caratteristiche simili al silicio o all'arseniuro di gallio. Uno dei vantaggi risiede nella facilità con cui questo materiale può essere riciclato: le aziende, ritirando i moduli alla fine del loro ciclo di vita, possono recuperare il 95% del semiconduttore. L'efficienza dei moduli arriva al 10% e mantengono una buona efficienza anche in presenza di luce diffusa. Il diseleniuro di rame e indio (CIS) è un materiale che permette di raggiungere efficienze del 13%. Sfortunatamente lo sviluppo su larga scala è impedito dalla scarsa disponibilità di indio e selenio. L'arseniuro di gallio e il diseleniuro di indio-rame-gallio sono altri semiconduttori composti utilizzati in queste applicazioni.

È dunque chiaro lo sforzo, compiuto negli ultimi anni, di trovare un'alternativa a basso costo al silicio per ridurre il prezzo finale dei moduli. Anche se il silicio si trova in abbondanza, la sua trasformazione in wafer adatti alla produzione di celle solari richiede un processo di lavorazione ad alto consumo di energia e dispendioso. Nonostante un incremento delle vendite di pannelli a film sottili, si prevede che i dispositivi basati sul silicio restino ancora la scelta più diffusa, costituendo una tecnologia ormai consolidata. Non si sono comunque interrotti i tentativi di sviluppare dispositivi fotovoltaici più efficienti e competitivi: con questo obiettivo la ricerca è progredita in direzioni diverse:

- Le celle *multigiunzione* sono costituite dalla sovrapposizione di più celle fotovoltaiche con caratteristiche diverse. Combinando più strati sottili di semiconduttori aventi diversi gap energetici, è possibile sfruttare una banda maggiore dello spettro solare, raggiungendo efficienze superiori al 35%.
- Nei moduli a *concentrazione solare* si sfruttano lenti o specchi parabolici per convogliare su piccole aree fotoattive la radiazione solare inter-

cettata su un'area maggiore. Anche se la quantità di materiale attivo richiesto è inferiore, l'insieme delle ottiche e il sistema di inseguimento solare del pannello contribuiscono ad alzare il costo. Usando celle multi-giunzione per trasformare la radiazione raccolta si possono raggiungere efficienze anche del 40%.

Queste ultime soluzioni sono dotate di un'efficienza notevole ma il loro costo elevato limita il loro uso ad applicazioni particolari. Una parte degli studi si sta invece concentrando nella produzione di celle fotovoltaiche dal costo sensibilmente inferiore che ne permetta la diffusione su larga scala. Negli ultimi anni sono stati compiuti notevoli progressi nella realizzazione di celle solari basate su composti organici del carbonio. L'uso di materiali organici permette un abbattimento dei costi, sia per l'economicità della materia prima, che per la semplicità dei processi produttivi. I composti organici non necessitano di costose lavorazioni ad alta temperatura e possono essere depositati su grosse superfici a costo ridotto. Infatti le tecnologie di deposizione di questi materiali, preparati solitamente in soluzione liquida, sono simili a quelle della stampa a getto di inchiostro. Inoltre i film organici risultano notevolmente più sottili dei wafer di silicio ed è possibile usare materiali plastici flessibili come substrato, con sensibili vantaggi nei costi, trasporto, risparmio di materiale e facilità d'installazione. A seconda della loro composizione queste celle possono essere così suddivise:

- Le celle *organiche* (o polimeriche) sono dispositivi fotovoltaici il cui materiale fotosensibile è realizzato con composti organici del carbonio, e possono essere a singolo o a doppio strato. Le celle a singolo strato sono costituite da un solo strato di materiale organico, inserito tra un metallo (catodo) e uno strato di ossido di indio e stagno (anodo) depositato su un substrato trasparente. Il campo elettrico nello strato or-

ganico, originato dalla differenza tra le funzioni lavoro dei materiali che costituiscono anodo e catodo, provvede a separare le coppie elettrone-lacuna generate dall'assorbimento di un fotone, creando una corrente di elettroni. Le celle a doppio strato comprendono tra anodo e catodo due strati di diversi materiali organici fotosensibili: uno si comporta da accettore di elettroni (tipo n), l'altro si comporta da donatore di elettroni (tipo p). La separazione delle cariche avviene grazie al campo creato da questa giunzione che, risultando più intenso di quello delle celle a singolo strato, riesce a separare un numero maggiore di coppie elettrone-lacuna, aumentando l'efficienza.

- Le celle *ibride* risultano solo in parte costituite da materiale organico e contengono quindi anche una componente inorganica. Ne sono un esempio le celle solari a colorante organico (DSSC), celle foto-elettrochimiche costituite da un colorante organico, deputato all'assorbimento dei fotoni, e da una soluzione elettrolitica, contenente una coppia redox che colma le vacanze lasciate dagli elettroni fotogenerati, chiudendo il circuito.

Attualmente le prestazioni, in termini di efficienza e di stabilità, sono ancora lontane da quelle delle celle basate su semiconduttori inorganici, ma se i progressi nel campo della ricerca dovessero tenere il passo di quelli degli ultimi dieci anni, è probabile che i costi vantaggiosi determinino l'affermazione di questa nuova tecnologia.

1.3 Politiche per lo sviluppo delle fonti rinnovabili

La temperatura media globale è già aumentata di 0,8°C rispetto all'era preindustriale. La comunità scientifica sostiene che il riscaldamento globale non deve superare i 2°C se si vogliono evitare conseguenze catastrofiche. L'Unione Europea ha ricoperto un ruolo di primo piano nella promozione di accordi internazionali per far fronte ai cambiamenti climatici, ma recenti prove scientifiche dimostrano che è necessaria un'azione globale più decisa per evitare che l'effetto serra raggiunga livelli pericolosi. Tuttavia, il timore di alcuni paesi di rallentare la propria economia, ha generato diffidenza nei confronti di questi accordi. Nel dicembre del 2008 l'Unione Europea ha adottato una strategia integrata in materia di energia e cambiamenti climatici, che fissa obiettivi ambiziosi per il 2020. Questo piano è nato dalla volontà di sviluppare un'economia a basse emissioni di CO₂, migliorando l'efficienza energetica e sfruttando in modo più consistente le fonti rinnovabili. Le misure previste sono:

- la riduzione delle emissioni di gas serra del 20%;
- la riduzione dei consumi energetici del 20%;
- l'impiego delle fonti rinnovabili per ricavare il 20% del fabbisogno energetico.

È chiara la necessità di una trasformazione radicale dei modelli di produzione e consumo dell'energia, oltre ad una diversificazione delle fonti energetiche, i paesi devono anche provvedere ad una maggiore sensibilizzazione del comportamento dei consumatori. Lo sviluppo delle fonti energetiche rinnovabili contribuirà a ridurre la dipendenza dell'Unione Europea dalle importazioni

di petrolio e gas. Inoltre, la rivoluzione energetica creerà nuove opportunità per le imprese e per la ricerca.

In buona parte dei paesi dell'Unione Europea, queste politiche di valorizzazione delle fonti rinnovabili ha determinato la nascita di un sistema di incentivazione per i consumatori (in Italia è chiamato *Conto energia*) che, dotandosi di un impianto fotovoltaico, provvedono autonomamente a soddisfare il loro fabbisogno energetico. Attivo dal 2005, ha rappresentato una grossa opportunità per l'industria del settore che, come si può verificare nella figura 1.5, ha risposto con un notevole aumento della produzione.

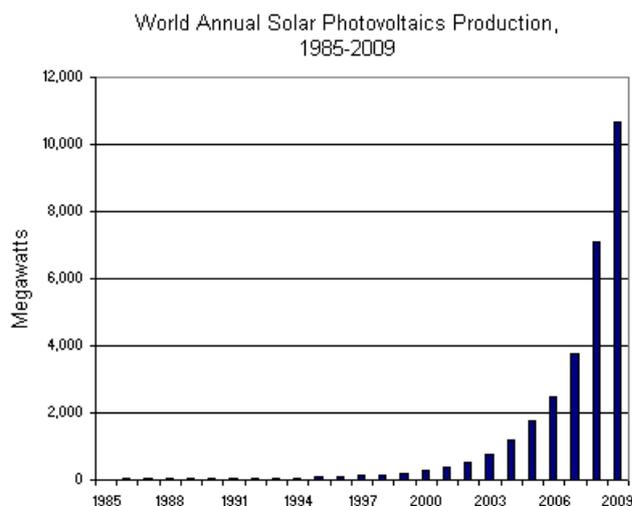


Figura 1.5: Produzione annuale mondiale di moduli fotovoltaici (in MW).

Fonte: Earth Policy Institute.

Negli ultimi anni l'aumento della capacità installata ha visto incrementi annui notevoli. Si stima che gli incentivi siano responsabili del 75% delle installazioni del 2008.

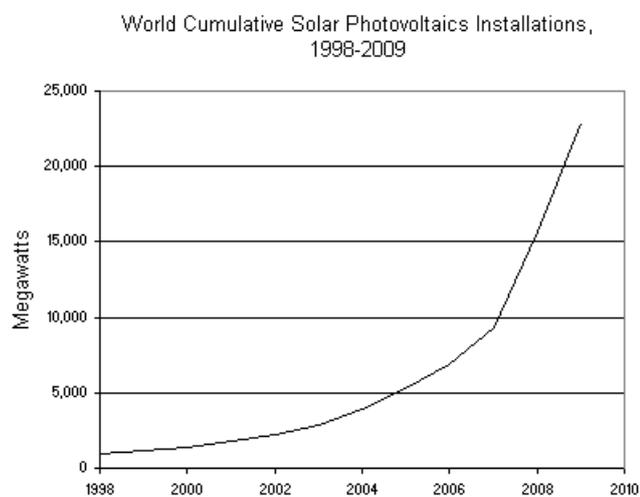


Figura 1.6: Capacità totale mondiale installata (in MW). Fonte: Earth Policy Institute.

Anche se il costo dei moduli è in continuo calo i governi stanno continuando a sostenere il settore. L'appoggio si renderà necessario fino a quando il solare non raggiungerà la condizione di *grid parity*, ovvero quando il costo del kWh fotovoltaico sarà pari a quello del kWh prodotto da fonti convenzionali.

Capitolo 2

Elettronica organica

La realizzazione di nuovi dispositivi basati su composti organici del carbonio ha portato, a partire dalla fine degli anni ottanta, nuove interessanti soluzioni per l'elettronica. L'elettronica organica utilizza come elemento attivo non più un semiconduttore inorganico come il silicio o l'arseniuro di gallio, ma una serie di materiali in forma di polimeri o piccole molecole formate da atomi di carbonio, ossigeno, idrogeno e azoto. I vantaggi derivanti dall'uso di questi materiali sono notevoli: i composti organici del carbonio presentano una combinazione di proprietà elastiche e semiconduttive che permette la realizzazione di dispositivi elettronici rivoluzionari, in termini di costi di produzione e di proprietà meccaniche. I materiali organici infatti possono essere facilmente depositati, tramite processi di evaporazione o tecniche simili alla stampa a getto d'inchiostro, su supporti molto sottili e anche flessibili. Rispetto ai costosi processi di lavorazione del silicio, queste tecniche permettono di produrre dispositivi elettronici a costi decisamente inferiori. Oltre a essere ancora in fase di maturazione, l'elettronica organica, in virtù delle diverse caratteristiche, non potrà sostituire il silicio, ma potrà rappresentare un'alternativa per molte applicazioni non particolarmente esigenti in termini

di velocità come display, carta elettronica e celle fotovoltaiche.

In questo capitolo verranno analizzati i meccanismi di trasporto di carica in un semiconduttore organico.

2.1 L'ibridazione del carbonio

L'elemento fondamentale per tutte le molecole organiche è il carbonio. È annoverato tra i non metalli, appartiene al secondo periodo della tavola periodica e ha numero atomico pari a 6. La sua configurazione elettronica è dunque $1s^2 2s^2 2p_2$, con quattro elettroni negli orbitali più esterni di valenza. Questa configurazione esterna, con due elettroni appaiati nell'orbitale 2s e due spaiati, uno in $2p_x$ e uno in $2p_y$, nell'orbitale 2p, dovrebbe permettere al carbonio di formare due soli legami (*stato fondamentale*). In realtà, salvo rare eccezioni (ad esempio le molecole CO o C_2), il carbonio forma sempre quattro legami. Il motivo risiede nel fatto che gli orbitali 2s e 2p hanno energie molto simili e, con un modesto contributo di energia, uno degli elettroni dell'orbitale 2s può essere promosso nell'orbitale 2p. In questa nuova configurazione (*stato eccitato*), il carbonio possiede quattro elettroni spaiati su altrettanti orbitali e può formare quattro legami, anziché solo due. La

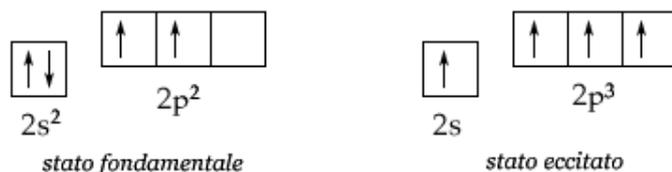


Figura 2.1: Configurazione elettronica esterna dell'atomo di carbonio, nello stato fondamentale e nello stato eccitato.

spesa energetica necessaria a portare il carbonio nel suo stato eccitato (circa

96 kcal/mole) verrà compensata dalla liberazione di energia conseguente alla formazione di due legami addizionali (circa 200 kcal/mole nel caso di due legami C-H). La riorganizzazione degli orbitali dell'atomo di carbonio, per permettere la formazione di un maggior numero di legami, prende il nome *ibridazione* degli orbitali atomici. L'assunzione di questa configurazione è favorita dalla riduzione dell'energia complessiva del sistema, dovuta al rilassamento degli orbitali. Secondo la teoria dell'ibridazione, dalla sovrapposizione di orbitali atomici diversi ma energeticamente vicini, possono nascere altrettanti orbitali ibridi tra loro isoenergetici. Per l'atomo di carbonio sono possibili tre diversi tipi di ibridazione tra gli orbitali s e p, e si differenziano in base al numero di orbitali p che partecipano al processo di ibridazione.

Ibridazione sp^3

Nell'ibridazione sp^3 l'orbitale s e i tre orbitali di tipo p si combinano formando quattro nuovi orbitali ibridi isoenergetici. Ciascun orbitale ibrido sp^3 conserva in parte le caratteristiche degli orbitali puri che lo hanno generato: la forma di un orbitale ibrido sp^3 è simile a quella di un orbitale p, ma con diverse dimensioni dei due lobi (figura 2.2). Orbitali puri e ibridi sono

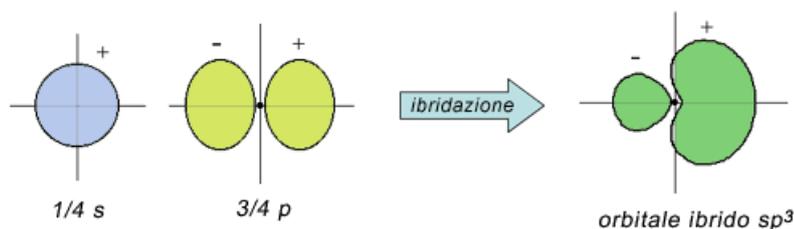


Figura 2.2: Formazione di un orbitale ibrido sp^3

regioni elettricamente cariche dello spazio e tendono a orientarsi in modo da assicurare:

- le massime distanze reciproche tra i nuclei,
- la minima repulsione,
- il minimo contenuto di energia.

Quindi i quattro nuovi orbitali ibridi, per minimizzare l'energia elettrostatica del sistema, devono massimizzare la loro distanza reciproca, orientandosi secondo una geometria tetraedrica (figura 2.3). Ciascuno degli orbitali ibridi

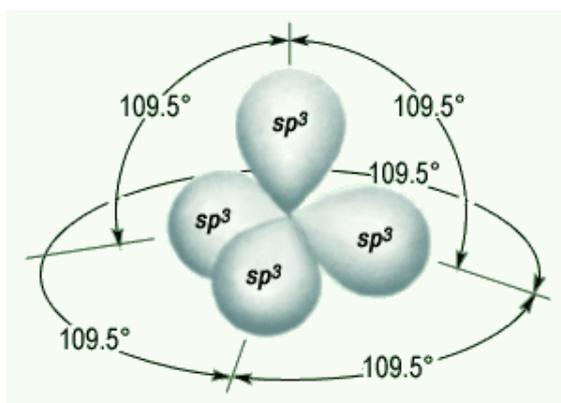


Figura 2.3: Disposizione spaziale degli orbitali ibridi sp^3 . Gli orbitali formano tra loro angoli di circa 109° .

sp^3 può formare un legame con altri atomi di carbonio oppure con atomi diversi. Un esempio è rappresentato dalla molecola di metano (CH_4). Ciascun orbitale ibrido sp^3 del carbonio si sovrappone all'orbitale $1s$ di un atomo di idrogeno generando una coppia di orbitali molecolari con diversi valori di energia: σ e σ^* . I due elettroni (uno appartenente all'orbitale sp^3 del carbonio e uno all'orbitale $1s$ dell'idrogeno) si collocano sull'orbitale molecolare σ , che risulta avere energia inferiore rispetto agli orbitali di partenza, tale orbitale viene detto *orbitale di legame*. L'orbitale σ^* invece ha energia superiore rispetto agli orbitali di partenza, è normalmente vuoto e viene detto *orbitale di anti-legame*.

Ibridazione sp^2

Per ottenere questo tipo di ibridazione sono necessari un orbitale s e due orbitali p (p_x e p_y): la loro combinazione genera tre orbitali ibridi isoenergetici sp^2 . Dei quattro elettroni di valenza originari, tre si dispongono sui tre orbitali ibridi sp^2 e uno si dispone sull'orbitale p_z non ibridato. Per minimizzare la repulsione elettrostatica tra le nuvole elettroniche, i tre orbitali ibridi sp^2 si dispongono, come si può notare in figura 2.4, su di un piano formando tra di loro angoli di 120° , la geometria è quindi planare-triangolare. L'orbitale p_z si posiziona invece perpendicolarmente al piano su cui giacciono gli altri orbitali. I tre orbitali ibridi sp^2 formano legami σ , mentre l'orbitale $2p$ non

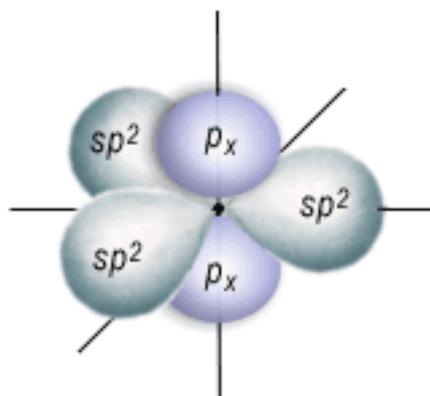


Figura 2.4: Disposizione spaziale degli orbitali ibridi sp^2

ibridato forma un legame π sovrapponendosi lateralmente con un orbitale p puro di un altro atomo. L'ibridazione sp^2 la si trova quindi con frequenza nei composti contenenti un doppio legame (un legame σ e uno π). Come per il legame σ , la sovrapposizione di due orbitali p dà luogo a una coppia di orbitali molecolari π e π^* . L'orbitale molecolare π possiede un'energia inferiore rispetto agli orbitali atomici di partenza, mentre quella dell'orbitale molecolare π^* risulta superiore. L'etilene (figura 2.) è un esempio di moleco-

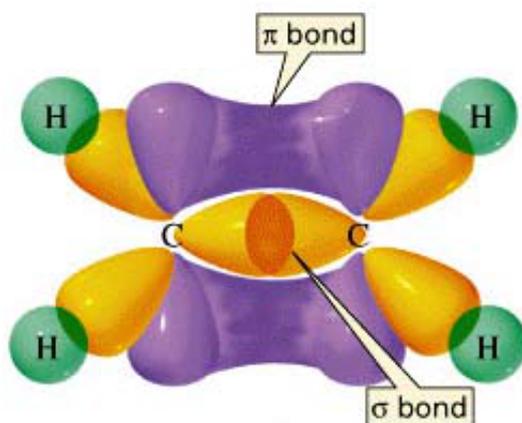


Figura 2.5: La molecola di etilene.

la contenente un doppio legame C=C: ciascun atomo di carbonio sfrutta due dei tre orbitali ibridi sp² per legarsi a due atomi di idrogeno, mentre il terzo orbitale ibrido e l'orbitale p puro formano il doppio legame.

Ibridazione sp

All'ibridazione sp concorrono solo l'orbitale s e un orbitale p, che generano due nuovi orbitali ibridi isoenergetici, risultano orientati lungo una linea retta ma in direzioni opposte. I due orbitali p che non partecipano all'ibridazione si dispongono ortogonalmente l'uno rispetto all'altro e all'asse degli orbitali ibridi sp. Due atomi di carbonio con ibridazione sp possono legarsi formando un triplo legame. Il legame σ si forma dalla sovrapposizione di due orbitali sp diretti lungo l'asse di legame, mentre i due legami π si formano dalla sovrapposizione laterale di coppie di orbitali p puri paralleli.

2.2 Semiconduttori organici

I composti organici sono solitamente costituiti da uno scheletro di carbonio e idrogeno che può formare strutture anche piuttosto complesse. All'interno di questi composti è possibile individuare strutture ricorrenti di atomi e legami, che risultano essere le responsabili delle proprietà presentate dalla molecola. Tali strutture vengono dette *gruppi funzionali*. Lo studio di questi aggregati fondamentali permette quindi una migliore comprensione delle proprietà dei materiali usati nei dispositivi elettronici organici.

Orbitali molecolari

Un sistema coniugato è composto da un insieme di atomi uniti in una struttura lineare o ciclica (ad anello), i legami che tengono uniti gli atomi della catena sono alternatamente singoli e doppi. La figura 2.6 mostra gli esempi più comuni di sistemi coniugati: il benzene (C_6H_6) e il poliacetilene ($[C_2H_2]_n$). La particolarità di queste molecole è che gli orbitali p che con-

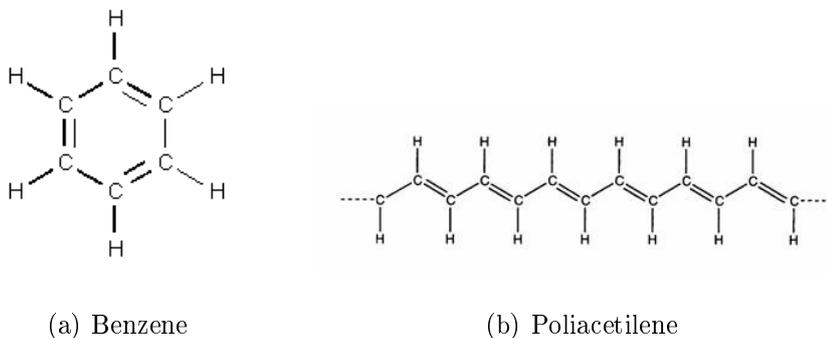


Figura 2.6: Esempi di sistemi coniugati: ciclici (benzene) e a catena (poliacetilene)

tribuiscono alla formazione dei legami doppi, tendono a estendersi su tutta la molecola, formando così un sistema di orbitali molecolari. Questi orbitali

molecolari possiedono molteplici livelli energetici e possono essere occupati da tutti gli elettroni che risultano quindi delocalizzati su tutta la molecola. Gli elettroni che si trovano su questi orbitali, non appartengono più a un legame o a un atomo in particolare e sono liberi di spostarsi lungo la struttura, dando origine al cosiddetto processo di risonanza (figura 2.7). Inoltre, la dispersione della carica elettrica indotta da tale processo rende il sistema energeticamente più stabile. Nel caso del benzene i sei atomi di carbonio

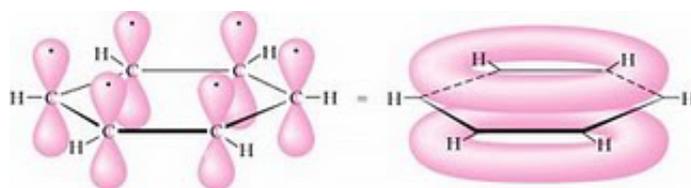


Figura 2.7: Risonanza della molecola di benzene.

formano tra di loro tre legami singoli e tre legami doppi. Ciascun legame singolo C-C dà origine a una coppia di orbitali molecolari σ e σ^* , mentre ciascun legame doppio C=C genera una coppia di orbitali molecolari σ e σ^* e una coppia di orbitali molecolari π e π^* . Come già detto, l'orbitale di legame si colloca sempre a un'energia inferiore a quella degli orbitali che lo hanno generato, l'orbitale di anti-legame si colloca a un'energia superiore. Tutti gli elettroni vanno a occupare sempre gli orbitali a energia inferiore, ovvero gli orbitali di legame σ e π . Gli orbitali molecolari σ e σ^* sono tutti isoenergetici, mentre gli orbitali molecolari π e π^* risultano avere energie leggermente diverse, andando a stabilire due bande di energie permesse per gli elettroni che li occupano. Le energie degli orbitali molecolari π sono inferiori a quelle degli orbitali atomici p che li hanno generati, ma superiori a quella degli orbitali σ . Gli orbitali molecolari di anti-legame π^* hanno energie superiori a quelle degli orbitali atomici p che li hanno generati, ma inferiori a quella degli orbitali σ^* . Per molecole con un numero maggiore di

atomi di carbonio, aumenta il numero di legami doppi, di orbitali molecolari π e π^* e dunque anche l'ampiezza delle bande di energia individuate dagli orbitali molecolari π e π^* . In queste condizioni, si formano due gruppi di livelli energetici separati e si può definire:

- HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) l'orbitale molecolare a più alta energia che contiene un elettrone anche a 0K.
- LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) l'orbitale molecolare a più bassa energia che a 0K non contiene nessun elettrone.

HOMO e LUMO risultano paragonabili alla banda di valenza e alla banda di conduzione dei semiconduttori inorganici e la loro differenza stabilisce il gap di energia proibito. In linea di principio, all'aumentare del numero di atomi di carbonio del sistema, i livelli energetici di HOMO e LUMO dovrebbero tendere allo stesso valore. In realtà si osserva che si mantiene comunque un piccolo gap di energia.

Orbitali intermolecolari

L'interazione tra due molecole coniugate può avvenire tramite la parziale sovrapposizione dei loro orbitali molecolari. La struttura più complessa che ne nasce è detta orbitale intermolecolare. In un reticolo formato da molte molecole, tutti gli orbitali molecolari π e π^* appartenenti a queste molecole, formano una successione di livelli energetici distinti ma molto vicini tra loro. Se il numero di molecole che compone il reticolo diventa consistente, i livelli energetici delle bande originate dagli orbitali molecolari π e π^* si infittiscono. La banda che si trova al di sotto dell'HOMO è detta banda di trasporto delle lacune o banda occupata, mentre la banda che si trova al di sopra del LUMO è detta banda di trasporto degli elettroni o banda non occupata. Le forze

intermolecolari (forze di Van der Waals o interazione dipolo-dipolo) che tengono unite le molecole del reticolo sono forze ben più deboli di un legame covalente, questo rende la distanza di legame intermolecolare superiore alla distanza di legame covalente. Di conseguenza, tra orbitali molecolari di molecole diverse, non sarà possibile raggiungere lo stesso grado di sovrapposizione degli orbitali che si ha all'interno di una molecola. Questo determina la minore delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole: un elettrone risulta maggiormente vincolato alla sua molecola originaria piuttosto che a quelle adiacenti. La limitata delocalizzazione degli elettroni incide direttamente sull'ampiezza delle bande HOMO e LUMO, che risultano inferiori a 1eV. Un'altra peculiarità dei reticoli organici è l'anisotropia del legame intermolecolare, ovvero l'elevata dipendenza dalla posizione reciproca delle molecole del reticolo. Come risulta intuibile, una migliore sovrapposizione degli orbitali favorisce la nascita di legami intermolecolari più forti e un maggior delocalizzazione degli elettroni.

2.3 Meccanismi di conduzione elettrica nei semiconduttori organici

2.3.1 Eccitoni e polaroni

All'interno di una molecola gli elettroni possono occupare solo determinati livelli energetici consentiti. Quando la molecola concorre alla formazione di un reticolo, i suoi livelli energetici si uniscono a quelli di tutte le altre molecole formando delle bande di energie permesse. Questo modello si può applicare ai semiconduttori inorganici le cui bande di conduzione e valenza sono costituite da livelli completamente delocalizzati. Nei semiconduttori organici, anche

se esistono delle bande di energia permesse e una certa delocalizzazione, gli elettroni restano principalmente legati alla molecola di appartenenza. Ne risulta che, nel trasporto intramolecolare, che avviene all'interno della stessa molecola coniugata, il trasporto della carica è rapido, poiché l'elettrone risulta completamente delocalizzato. Mentre nel trasporto intermolecolare, il trasporto di carica è sensibilmente più lento, risultando condizionato dalla posizione reciproca delle molecole coinvolte nel passaggio di carica. Un maggior grado di sovrapposizione degli orbitali infatti determina una maggiore delocalizzazione degli elettroni sul gruppo di molecole, facilitando così il passaggio di una carica da una molecola del reticolo all'altra. Bisogna inoltre considerare le perturbazioni ai livelli energetici causate dalle vibrazioni reticolari (fononi). Queste vibrazioni possono interferire infatti con il moto oscillatorio degli atomi che formano una molecola, maggiore è il numero di atomi e maggiore risulta il numero di modi vibrazionali. Ogni livello energetico è dato dalla somma di due contributi:

- l'energia dell'orbitale molecolare, che definisce lo *stato elettronico*,
- l'energia dello stato vibrazionale, che definisce il *livello vibrazionale*.

Le variazioni dei moti vibrazionali di una molecola possono quindi causare lo spostamento dei livelli energetici che ospitano gli elettroni. In un reticolo inorganico le celle elementari risultano molto piccole (1-2 atomi) e le perturbazioni si estendono a molte celle contigue. In un reticolo organico invece, in cui le celle del reticolo sono costituite da molecole o gruppi di molecole, la perturbazione risulta generalmente limitata a una o poche celle, sfalsando significativamente i livelli energetici di celle adiacenti.

Le molecole di un reticolo organico possono modificare il loro contenuto energetico, mediante interazione col le altre molecole della struttura o l'as-

sorbimento di fotoni. È possibile identificare due tipi di transizioni tra livelli energetici:

- Le transizioni *elettroniche* avvengono tra due stati elettronici diversi a seguito dell'assorbimento di un fotone da parte della molecola (eccitazione) o della sua emissione (rilassamento).
- Le transizioni *vibrazionali* avvengono tra due stati vibrazionali all'interno dello stesso stato elettronico. La molecola acquista o perde energia vibrazionale mediante l'interazione con un fonone, l'assorbimento di un fonone provoca l'eccitazione della molecola, la sua cessione determina il rilassamento della molecola.

In un semiconduttore inorganico l'assorbimento di un fotone provoca la promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, a questo punto però l'elettrone non è più vincolato, ma è libero di muoversi su tutto il reticolo. Questo non accade nei semiconduttori inorganici: quando una molecola si porta in uno stato eccitato, l'elettrone rimane in qualche modo legato alla molecola di appartenenza, formando un *eccitone*. Un eccitone si può definire come lo stato legato di un elettrone e di una lacuna, che interagiscono tra di loro mediante la forza attrattiva Coulombiana; l'energia associata all'eccitone è pari all'energia potenziale elettrostatica di legame. La formazione di un eccitone può essere provocata da:

- l'assorbimento di un fotone,
- l'assorbimento di un fonone,
- urti o interazioni con altre molecole.

I portatori presenti nel reticolo risentono del campo elettrico generato da un eccitone. Infatti i portatori si comportano in modo tale da schermare

l'attrazione tra elettrone e lacuna, cercando di compensare quest'aumento di energia. Gli eccitoni si possono distinguere in base alla loro energia:

- Gli eccitoni di *Wannier-Mott* sono eccitoni a bassa energia, e si trovano più facilmente nei semiconduttori inorganici, dove l'elevata costante dielettrica tende a ridurre il campo elettrico e l'energia elettrostatica. L'elettrone e la lacuna risultano piuttosto liberi perché la redistribuzione della carica libera presente produce un effetto di schermo elettrostatico che riduce l'interazione Coulombiana. La delocalizzazione della coppia elettrone-lacuna si estende in un raggio superiore al passo reticolare.
- Gli eccitoni *Frenkel* sono eccitoni ad alta energia, tipici dei materiali, come quelli organici, con una bassa costante dielettrica e una scarsa concentrazione di portatori. La bassa densità di portatori rende inefficiente la schermatura ad opera degli altri portatori, facilitando la conservazione dell'energia elettrostatica generata dall'interazione tra elettrone e lacuna. Questo tipo di eccitone resta confinato spazialmente all'interno di una singola cella del reticolo.

Un eccitone può anche muoversi all'interno di un reticolo, passando da una molecola del reticolo ad un'altra. Questo spostamento non implica un movimento di carica, dal momento che l'eccitone è neutro, ma solo un trasferimento di energia sotto forma di energia potenziale elettrostatica. Il trasferimento dell'energia di un eccitone da una molecola all'altra può avvenire in vari modi:

- Nel trasferimento *radioattivo* una molecola passa allo stato eccitato assorbendo il fotone emesso dal decadimento allo stato fondamentale di un'altra molecola. È necessario che lo spettro di assorbimento della

molecola che riceve il fotone coincida con lo spettro di emissione della molecola che lo ha emesso.

- Il trasferimento *Foster* prevede il passaggio di energia da una molecola all'altra solo tramite l'interazione coulombiana tra le due molecole.
- Il trasferimento *Dexter* avviene solo se le molecole sono molto vicine, in modo tale che i loro orbitali siano parzialmente sovrapposti. In queste condizioni è possibile che un elettrone dallo stato eccitato del donatore passi direttamente ad uno stato eccitato dell'accettore, mentre un altro elettrone controbilancia questo processo, passando dallo stato fondamentale dell'accettore allo stato fondamentale del donatore.

Nei trasferimenti appena visti non c'è un trasporto di carica, ma solo uno dello stato eccitato tra molecole diverse. Un eccitone può però dissociarsi liberando un elettrone e una lacuna, portando in uno stato eccitato elettricamente carico le molecole (diverse) in cui sono localizzati. Acquistando o perdendo un elettrone, la molecola perde la sua neutralità e si produce una variazione nell'energia potenziale del sistema. Una carica elettrica interagisce con la molecola e con ciò che la circonda:

- Crea un campo elettrico che polarizza il reticolo circostante, le nuvole elettroniche delle molecole circostanti si dispongono in modo tale da compensare la carica.
- Il reticolo viene deformato, la molecola carica e le molecole circostanti si dispongono in una nuova configurazione, che assicuri una maggiore stabilità .

Questi processi non sono istantanei, la molecola e il reticolo rispondono in tempi diversi alla presenza di una carica elettrica. L'insieme della carica e

della deformazione reticolare che l'accompagna viene detto *polarone*. Questa entità può spostarsi all'interno del reticolo da una molecola all'altra: la carica deve però rimanere all'interno di una cella per un tempo sufficiente per permettere alla molecola di polarizzarsi e al reticolo di riconfigurarsi. In un semiconduttore organico la velocità con cui il polarone attraversa il reticolo è sufficientemente bassa da permettere il manifestarsi di questi effetti.

2.3.2 Modelli per il trasporto di carica

Non sono ancora chiari i meccanismi fisici alla base del trasporto di carica nei materiali organici, sono state elaborate più teorie che spiegano chiaramente solo alcuni aspetti del trasporto. Si ritiene che possano essere diversi i meccanismi che concorrono al trasporto di carica.

Modello a bande

Il modello a bande funziona molto bene se applicato ai semiconduttori inorganici, mentre per i semiconduttori organici può funzionare solo a basse temperature. Il modello a bande prevede che i portatori siano limitati principalmente dagli urti con gli altri portatori e con i fononi. All'aumentare della temperatura, aumentano le vibrazioni reticolari che diminuisce la mobilità dei portatori. Tale diminuzione non viene riscontrata nei semiconduttori organici. Inoltre il modello a bande assume che:

- l'elettrone è completamente delocalizzato nel reticolo,
- il cammino libero medio è più lungo della dimensione della cella unitaria,
- il tempo che il portatore trascorre all'interno di una cella del reticolo è sensibilmente inferiore al tempo di rilassamento del reticolo.

In un semiconduttore organico il rilassamento del reticolo non è istantaneo: se il portatore non rimane all'interno della cella un tempo sufficiente il riassetamento non può avvenire e la molecola ritorna al suo stato neutro.

Modello hopping

Il modello hopping prevede che il portatore si muova attraverso il reticolo spostandosi tra stati spazialmente ed energeticamente ben definiti (trappole). Questi stati trappola sono distribuiti in modo irregolare ma uniforme su tutto il reticolo. I livelli energetici associati a questi stati possiedono un'energia diversa ma molto simile, in questo modo la quantità di energia richiesta per passare da uno stato all'altro risulta esigua. La barriera di potenziale che separa due stati può essere facilmente superata applicando una certa differenza di potenziale. Il portatore per superare la barriera di potenziale che separa due molecole può sfruttare:

- l'energia fornita dai fononi (ad alta temperatura);
- l'effetto tunnel (a bassa temperatura).

Modello MTR

Nel modello MTR (Multiple Trapping and Release) il trasporto di carica si articola in tre fasi: trasporto, intrappolamento ed emissione. I portatori si spostano attraverso la banda di trasporto, ma possono essere catturati da trappole: stati localizzati con energia vicina alla banda di trasporto. Queste trappole possono essere associate alle impurità, ai difetti o ai bordi del materiale. Dopo un certo tempo, che dipende dalla temperatura e dal livello energetico della trappola, i portatori ritornano nella banda di trasporto. In questo modello la trappola si comporta come un difetto nei reticoli cristallini,

costituisce un rallentamento per il movimento dei portatori. Si osserva che la mobilità :

- diminuisce con il numero di difetti,
- aumenta con la temperatura,
- dipende dal numero di portatori liberi.

Mobilità dei portatori

In un materiale organico il trasporto avviene mediante lo spostamento di un polarone da una molecola all'altra. In un reticolo organico sono molti i fattori che influiscono sulla mobilità dei portatori. Ovviamente, difetti e imperfezioni nella morfologia del materiale ostacolano il movimento dei portatori, ma nei semiconduttori organici il fattore chiave che determina la qualità di un reticolo è l'orientamento delle molecole.

Capitolo 3

Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)

Le celle solari dye sensitized sono celle fotoelettrochimiche organiche ibride, che sfruttano un meccanismo simile a quello della fotosintesi clorofilliana. Il materiale fotoattivo alla base di queste celle non è il silicio, ma un colorante naturale (dye) in grado di emettere elettroni in seguito all'assorbimento di fotoni. Sono state inventate da Michael Grätzel al Politecnico di Losanna nel 1991, da allora sono stati continui gli sforzi per migliorare l'efficienza e la stabilità di queste celle. Infatti, nonostante un'efficienza piuttosto bassa, i costi di produzione estremamente contenuti hanno suscitato un notevole interesse nei confronti di questi dispositivi. L'efficienza, partendo da un valore di pochi punti percentuali, ha raggiunto attualmente valori attorno al 10%, grazie all'ottimizzazione del set di materiali usati per la realizzazione delle celle, permettendo a questa tecnologia di avvicinarsi alle prestazioni dei pannelli a strati sottili. In realtà i moduli basati su celle dye sensitized non hanno ancora raggiunto un pieno livello di maturazione, soprattutto per quanto riguarda l'affidabilità .

3.1 Struttura e principi di funzionamento

Una cella solare a colorante organico ha una struttura formata da più strati sovrapposti. Le superfici esterne di questi dispositivi, che ricoprono anche una funzione strutturale, sono costituite da del normale vetro trasparente che presenta su una delle due superfici uno strato di ossido di stagno drogato con atomi di indio. Questo strato, che rende conduttiva la superficie del vetro con resistenze accettabili, ha lo scopo di raccogliere la fotocorrente prodotta dagli strati più interni. Poiché la presenza dell'ossido di stagno va a diminuire inevitabilmente la trasparenza del vetro, è necessario cercare un compromesso tra trasparenza e resistenza voluta. La figura 3.1 illustra la struttura di una cella a colorante organico. Sul vetro che costituirà il catodo

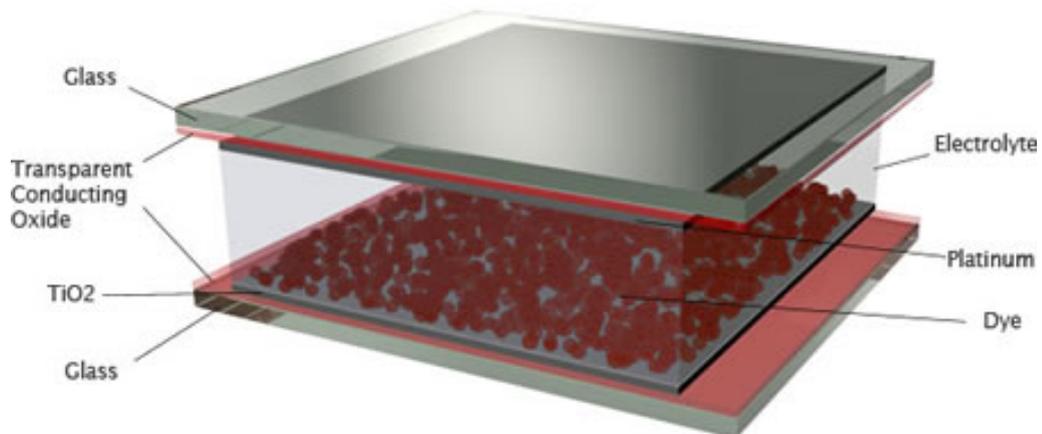


Figura 3.1: Struttura di una cella solare a colorante organico.

viene depositato uno strato di semiconduttore a banda larga nanostrutturato, che ha il compito di fornire un supporto alle molecole di colorante. Oltre alla funzione strutturale, il semiconduttore ha il compito di raccogliere e condurre gli elettroni fotogenerati dal colorante all'elettrodo di catodo, inoltre deve essere trasparente alla gran parte dello spettro del visibile. Lo spessore della

deposizione di semiconduttore non deve risultare eccessivo per contenere la resistenza serie introdotta. Le molecole di composto fotoattivo si trovano ancorate alla superficie del semiconduttore e hanno il compito di assorbire la radiazione luminosa e di trasformarla in un flusso di elettroni. Tra lo strato di colorante e l'altro elettrodo (anodo) viene interposta una soluzione contenente un elettrolita, che sfrutta una reazione di ossidoriduzione per reintegrare gli elettroni persi dal colorante. In alcune celle viene depositato un materiale catalizzatore sull'elettrodo di anodo a contatto con l'elettrolita, questo allo scopo di accelerare il processo di riduzione dell'elettrolita.

Il funzionamento della cella come generatore di corrente è ovviamente condizionato dalla presenza di una radiazione luminosa incidente sulla superficie del dispositivo. Le molecole di colorante che assorbono un fotone si portano in uno stato eccitato e un elettrone viene promosso dalla banda sottostante il livello HOMO alla banda soprastante il livello LUMO, che equivale alla banda di conduzione dei semiconduttori inorganici. L'elettrone abbandona la molecola di colorante e viene iniettato nella banda di conduzione del semiconduttore che si occupa di condurre il portatore al catodo della cella. Da qui gli elettroni possono essere immessi nel circuito esterno per compiere lavoro elettrico. In figura 3.2 vengono schematizzati i processi coinvolti durante il funzionamento di una cella DSSC. Dopo aver passato un elettrone al semiconduttore, la molecola di colorante rimane carica positivamente, è importante colmare quanto prima questa vacanza, per due motivi:

- evitare che un elettrone fotogenerato possa tornare a legarsi con il colorante invece di raggiungere il catodo;
- evitare che il colorante si ossidi ulteriormente, degradandosi e modificando la sua struttura chimica in modo permanente.

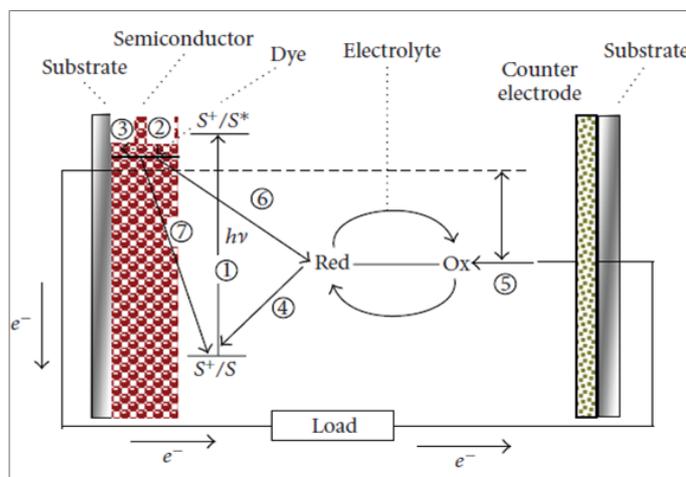
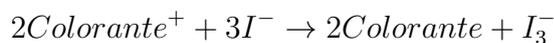
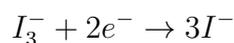


Figura 3.2: Processi coinvolti nel funzionamento di una cella DSSC.

Questo importante compito è affidato all'elettrolita, solitamente una coppia redox a base di iodio (I^-/I_3^-). Lo ione ioduro reagisce con il colorante ossidato cedendogli un elettrone:



La reazione produce uno ione triioduro che migra per diffusione verso l'anodo. A contatto con il catalizzatore, lo ione triioduro si riduce acquisendo gli elettroni provenienti dal circuito esterno:



In questo processo risulta di fondamentale importanza il catalizzatore, se non ci fosse il trasferimento dell'elettrone dall'anodo all'elettrolita avverrebbe troppo lentamente. Gli ioni ioduro appena generati possono ora diffondere nuovamente verso il colorante.

3.2 Sviluppo delle celle DSSC

Colorante

Il colorante è il materiale fotoattivo di una cella DSSC, permette di intercettare la radiazione solare e di convertirla in una corrente di elettroni. Le sue caratteristiche sono fondamentali perché andranno a determinare lo spettro di assorbimento e l'efficienza della cella. I primi coloranti usati sono naturali e sono a base di antocianina e di suoi derivati, una sostanza presente in molti frutti. Anche se permettono di ottenere discrete efficienze, la crucialità del ruolo ricoperto per la cella, ha spinto i ricercatori a trovare nuovi coloranti capaci di assorbire una parte sempre maggiore della radiazione solare [14]. Le caratteristiche che un buon colorante deve possedere sono:

- Garantire l'assorbimento di tutta la luce al di sotto della soglia dei 920nm.
- Risultare saldamente ancorato alla superficie del semiconduttore.
- Il livello energetico del suo stato eccitato (LUMO) deve essere ben allineato con il limite inferiore della banda di conduzione del semiconduttore, questo per migliorare l'efficienza con cui l'elettrone viene iniettato nel semiconduttore.
- Deve possedere un potenziale redox sufficientemente elevato in modo da reintegrare quanto prima l'elettrone perso, reagendo velocemente con l'elettrolita.
- Deve dimostrare una buona stabilità nel tempo, tale da garantire non meno di 10^8 cicli redox con l'elettrolita.

Una possibilità per la scelta del colorante consiste nell'uso di coloranti naturali. Le antocianine sono tra i più importanti gruppi di pigmenti presenti nei vegetali, e sono responsabili dei colori rosso, blu e violetto che si trovano nei fiori e nei frutti. Appartengono alla famiglia dei flavonoidi e sono costituite da una molecola di benzene fusa con una di pirano, collegata a sua volta con un gruppo fenilico che può a sua volta essere legato a diversi sostituenti (figura 3.3). Al variare di questi gruppi secondari è si ottiene una vasta



Figura 3.3: Struttura generale delle antocianine.

gamma di composti con diverse proprietà. Le maggiori concentrazioni di antocianine si possono trovare in: melanzane, uva nera, ciliege, more e mirtilli. Altre soluzioni considerano l'uso di coloranti estratti da semi di achiote [15]. Le efficienze che si ottengono sono però molto basse, probabilmente a causa della bassa efficienza di iniezione nella banda di conduzione del semiconduttore. Un'alternativa è rappresentata dall'uso di particelle di semiconduttore (*quantum dots*) [7] [8], lo spettro di assorbimento in questo caso può essere regolato variando la dimensione delle particelle. Il loro grande vantaggio consiste nel poter essere depositate su strati di semiconduttore anche molto sottili, la facilità con cui vengono corrose dall'elettrolita, pone però un limite al loro utilizzo.

Un'altra possibilità è costituita dai coloranti a base di rutenio, complessi inorganici in grado di offrire una maggiore stabilità termica e chimica dei coloranti organici. In particolare, i coloranti a base di rutenio polipiridile sono ampiamente usati e studiati, in virtù della loro buona copertura dello spettro del visibile [6]. Il loro stabile ancoraggio alla superficie del semiconduttore viene effettuato tramite gruppi carbossilato e fosfonato. I coloranti a rutenio polipiridile carbossilato permettono un'ottimizzazione dell'iniezione degli elettroni proprio grazie al gruppo carbossilato, ne sono un esempio l'N3, l'N719 e il black die che possono raggiungere efficienze anche dell'11% [13]. I coloranti che si basano invece sul rutenio polipiridile fosfonato presentano

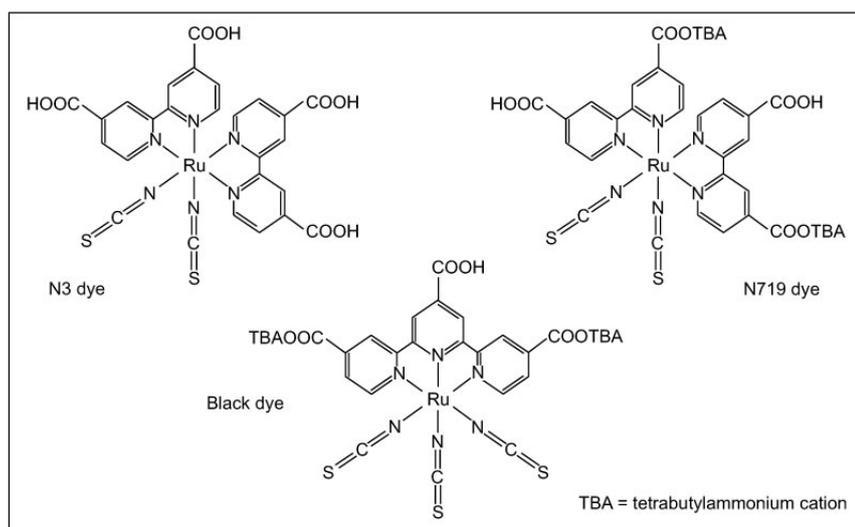


Figura 3.4: Strutture molecolari di alcuni coloranti a base di rutenio.

un'efficienza inferiore, ciò è dovuto alla struttura non planare dei gruppi fosfonati che pregiudica una buona coniugazione con il resto della molecola. Con questo tipo di coloranti si raggiungono efficienze dell'ordine dell'8%. Miglioramenti in termini di coefficienti di assorbimento si sono cercati con l'uso di complessi polinucleari basati sul rutenio bipyridile polinucleare. Tuttavia le molecole, risultando piuttosto ingombranti, necessitano di una superficie

maggiore a contatto con il semiconduttore e penetrano al suo interno con maggiore difficoltà dei complessi mononucleari. A causa di questi problemi, non si sono verificati sensibili miglioramenti nella capacità di assorbire lo spettro solare.

Semiconduttore

Il semiconduttore costituisce il substrato su cui viene depositato il colorante, ma non ha solo una funzione strutturale: esso deve provvedere anche a raccogliere gli elettroni che il colorante inietta nella sua banda di conduzione. Le caratteristiche che il semiconduttore deve presentare sono:

- avere un basso costo ed essere facilmente reperibile sul mercato,
- essere stabile termicamente e resistere alla corrosione,
- deve essere trasparente alla gran parte dello spettro del visibile.

Lo strato di semiconduttore depositato inoltre non deve essere troppo spesso, per non introdurre una resistenza serie eccessiva. Una caratteristica fondamentale dello strato di semiconduttore è la sua porosità. La deposizione di semiconduttore deve presentare una struttura porosa nanostrutturata, con una porosità crescente a mano a mano che ci si allontana del catodo. Attenti accorgimenti e particolari tecniche di deposizione fanno in modo che si renda disponibile una superficie maggiore per le molecole di colorante, aumentando così la superficie fotoattiva e il rendimento della cella [22]. Il materiale senza dubbio più usato in questa applicazione è il biossido di titanio (TiO_2), che presenta un basso costo e risulta non tossico.

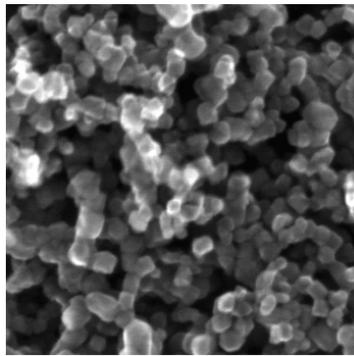


Figura 3.5: Struttura nanoporosa del biossido di titanio.

Elettrolita

L'elettrolita è un elemento critico nella progettazione delle celle DSSC, a causa della sua instabilità e dei problemi che può generare. Ha il compito di chiudere il circuito tra anodo e catodo internamente alla cella, restituendo elettroni al colorante ossidato, l'interruzione o un rallentamento delle sue funzioni pregiudicherebbe inevitabilmente l'efficienza della cella. Lo spostamento di carica nell'elettrolita avviene per diffusione all'interno di una soluzione, quindi ben più lentamente di come avviene nell'ossido di titanio. Per questo motivo si deve minimizzare la distanza che un portatore deve compiere in questo strato, riducendo al minimo la quantità di elettrolita. Se la velocità di diffusione degli ioni risulta troppo lenta, si riduce la concentrazione di specie ioniche riducenti in prossimità delle molecole di colorante, favorendo reazioni secondarie nelle molecole di colorante ossidate [23]. Spesso vengono aggiunti degli additivi capaci di ridurre la *dark current* e aumentare l'efficienza. Questo effetto indesiderato si ha quando gli elettroni presenti in banda di conduzione del semiconduttore si ricombinano con gli ioni triioduro presenti nell'elettrolita. Gli additivi hanno il compito di ridurre queste ricombinazioni che riducono la quantità utile di corrente fotogenerata [3] [2]. Una soluzione

diversa a questo problema prevede l'inserimento di materiali droganti come alluminio nel biossido di titanio [11]. L'elettrolita maggiormente diffuso è quello a solvente organico, che garantisce, grazie alla bassa viscosità, una veloce diffusione degli ioni e una facile penetrazione nelle porosità dell'ossido. Vengono realizzati aggiungendo al solvente organico una coppia redox e degli additivi. Questo tipo di elettrolita presenta però problemi di stabilità termica a lungo termine. La difficoltà nel sigillare all'interno della cella questo liquido, che oltretutto risulta corrosivo per altre parti del dispositivo, rimane tuttora un problema aperto. Il problema è stato in parte risolto con l'uso di un elettrolita formato da liquidi ionici, che non hanno però permesso di raggiungere gli stessi risultati ottenuti con i solventi organici [5] [4]. Gli elettroliti in forma solida o in forma quasi-solida permettono di risolvere il problema del confinamento dell'elettrolita all'interno della cella, ma presentano efficienze di conversione notevolmente inferiori [16] [21]. Migliori risultati, in termini di stabilità e di velocità di trasporto delle specie ioniche, sono dati recentemente da elettroliti polimerici [9] ed elettroliti polimerici in forma di gel (GPE) [10]. La coppia redox più diffusa è a base di iodio I^-/I_3^- , ma sono state sperimentate anche altre coppie basate su altri elementi [24] [1].

Catalizzatore

Il catalizzatore ha la funzione di accelerare di trasferimento di elettroni dall'elettrodo di anodo agli ioni triioduro che si trovano nell'elettrolita. La sua presenza non è indispensabile per il funzionamento della cella, ma le soluzioni che lo implementano possiedono un'efficienza superiore. La sua deposizione sul vetro conduttore deve risultare il più possibile porosa, per aumentare la superficie a contatto con l'elettrolita. Sono disponibili varie soluzioni, con

costi e prestazioni diversi:

- la *grafite* è il più semplice e diffuso catalizzatore utilizzato nelle celle DSSC. Anche se costituisce un buon catalizzatore è però difficile deporlo in modo omogeneo sul vetro.
- il *PEDOT* è un polimero reso conduttivo dal drogante *PSS*. La sua solubilità permette una deposizione omogenea più facile della grafite.
- i vantaggi delle due soluzioni precedenti sono combinati nelle celle che adottano il *PEDOT/PSS con grafite*.
- il *platino* garantisce sensibili aumenti di efficienza, ma presenta anche un costo piuttosto elevato.
- il *PEDOT/PSS con nanotubi CNT* sfrutta le capacità conduttive e meccaniche dei nanotubi in carbonio.

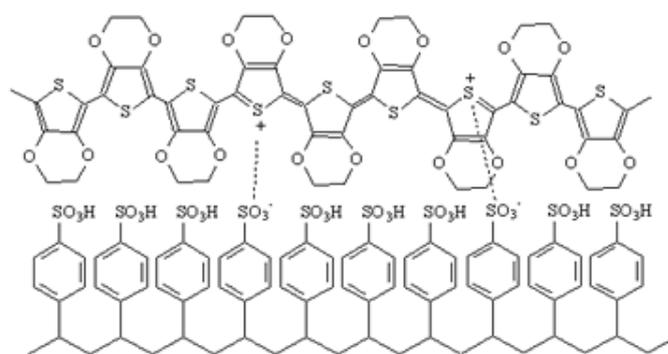


Figura 3.6: Struttura molecolare di uno strato di PEDOT/PSS.

La soluzione che determina i migliori risultati è quella data dall'uso congiunto di PEDOT/PSS e grafite. La recente richiesta di dispositivi costruiti su materiali flessibili, ha incrementato la diffusione di un catalizzatore realizzato tramite elettrodeposizione di platino.

3.3 Modello circuitale di una cella solare

Un semplice modello circuitale per una cella DSSC può essere ricavato associando un generatore di corrente al meccanismo di fotogenerazione degli elettroni, e alcune resistenze alle diverse non idealità della cella. Con buona approssimazione, la corrente I_{ph} erogata dal generatore risulta proporzionale alla potenza ottica incidente P_s tramite un coefficiente β :

$$I_{ph} = \beta P_s$$

Il coefficiente di proporzionalità β è legato all'*efficienza quantica esterna*, definita come il rapporto tra il numero di coppie elettrone-lacuna estratte e il numero di fotoni incidenti. La resistenza R_p posta in parallelo al generatore

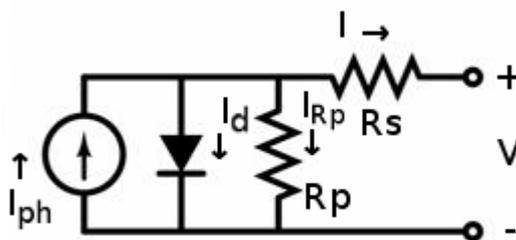


Figura 3.7: Circuito elettrico equivalente di una cella solare reale.

di corrente, tiene conto dell'effetto della corrente di ricombinazione interna alla cella. Infatti, parte degli elettroni fotogenerati dal colorante non arriva agli elettrodi, ma si ricombina nelle zone non attive della cella, dando luogo a una corrente che si chiude all'interno del dispositivo. L'entità della corrente di ricombinazione interna dipende anche dalla tensione applicata ai capi della cella. In condizione di corto circuito, imponendo cioè tensione nulla ai capi

della cella, la corrente di ricombinazione è minima poiché l'elevato campo elettrico interno aiuta l'estrazione dei portatori. La resistenza R_s include le resistenze dei contatti e delle interconnessioni, la sua presenza provoca una dissipazione che riduce la potenza trasferita al carico. Indicando con I e V rispettivamente la corrente sul carico e la tensione sul carico e applicando la legge di Kirchhoff delle correnti si ha che:

$$I = I_{ph} - I_d - I_{Rp}$$

La corrente che attraversa il diodo dipende dalla tensione sul carico V :

$$I_d = I_0 \left(e^{q \frac{V + R_s I}{nKT}} - 1 \right)$$

Mentre la corrente che attraversa la resistenza R_p è :

$$I_{Rp} = \frac{V + R_s I}{R_p}$$

Quindi la corrente sul carico risulta:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{q \frac{V + R_s I}{nKT}} - 1 \right) - \frac{V + R_s I}{R_p}$$

che si risolve solo numericamente.

Figure di merito di una cella solare

Illuminando la cella e imponendo ai suoi capi una corrente nulla (ovvero non chiudendo il circuito su un carico), ai capi della cella si può misurare la sua tensione di circuito aperto V_{OC} . Imponendo invece una tensione nulla tra anodo e catodo della cella si può misurare la corrente di corto circuito I_{SC} . In alcune situazioni è più comodo considerare la densità di corrente, ottenuta dividendo la corrente di corto circuito per l'area della cella che l'ha generata:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{Area}$$

La cella eroga, per valori di tensione compresi tra zero e V_{OC} , correnti di valore positivo (usando la convenzione dei generatori) comprese, in corrispondenza, tra I_{SC} e zero come evidenziato in figura 3.8. La figura 3.8 riporta

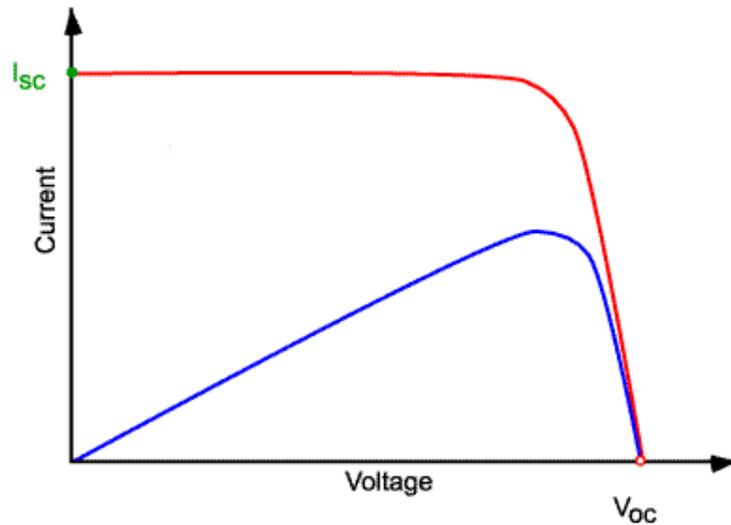


Figura 3.8: Caratteristiche corrente-tensione (in rosso) e potenza-tensione (in blu) di una cella solare.

una caratteristica corrente-tensione tipica di una cella DSSC, nella stesso grafico è riportato anche l'andamento della potenza sempre in funzione della tensione, che si ricava moltiplicando tensione e corrente:

$$P = VI$$

Ponendo a zero il valore della sua derivata rispetto alla tensione, si trova il massimo di questa funzione che individua il *punto di massima potenza* di coordinate V_M, I_M . Questo punto rappresenta il punto di lavoro ottimale per la cella, nel quale riesce a erogare al carico la massima potenza. Il fattore di forma o *fill factor* si definisce come:

$$FF = \frac{V_M I_M}{V_{OC} I_{SC}}$$

Espresso in percentuale, è un'importante figura di merito per la valutazione delle prestazioni di una cella solare. Il fill factor rappresenta un indice di idealità della cella: con un fill factor del 100% la corrente in uscita sarebbe costantemente uguale a I_{SC} da zero fino a V_{OC} . Nella realtà ciò non accade, perché le resistenze parassite R_p e R_s tendono ad allontanare la caratteristica I-V dal rettangolo individuato dalle rette $I=I_{SC}$ e $V=V_{OC}$ [20] [12]. Il parametro più importante per una cella è la sua efficienza, definita come il rapporto tra la potenza massima erogabile dalla cella e la potenza ottica incidente:

$$\eta = \frac{V_M I_M}{P_S}$$

Che può essere espressa anche in funzione del fill factor, della tensione di circuito aperto e della corrente di corto circuito:

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_S}$$

Efficienza, fill factor, corrente di corto circuito e tensione di circuito aperto sono i parametri fondamentali per analizzare le prestazioni di una cella solare. Al fine di ottenere misure coerenti tra loro sono state stabilite delle condizioni standard di illuminazione, che corrispondono ad una potenza incidente pari a 1000 W/m^2 distribuita su uno spettro Air Mass 1.5 e temperatura di 25°C .

Capitolo 4

Setup di misura, strumentazione e caratterizzazione di celle fotovoltaiche

Il setup per la caratterizzazione e lo stress di celle solari DSSC del laboratorio MOSLAB è stato allestito dal gruppo di ricerca MOST del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università degli Studi di Padova. La finalità della realizzazione di questo banco di misura, è legata alla necessità di un sistema per lo stress e la misura di celle solari DSSC fornite dal gruppo OLAB del Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università "Tor Vergata" di Roma. Le celle in esame sono dei dispositivi sperimentali, prodotti con processi che non permettono un'elevata riproducibilità. I parametri caratteristici quindi possono variare sensibilmente anche all'interno dello stesso set. Ogni campione, formato da due vetrini sovrapposti contenenti il materiale attivo, contiene tre celle, ciascuna con un'area attiva di forma quadrata e una superficie pari a $0,25 \text{ cm}^2$ (figura 4.1). Ogni vetrino ha tre contatti, sul vetrino inferiore sono disposti i tre anodi, su quello superiore i tre catodi, tutti

realizzati con una deposizione di pasta argentata sul vetro ITO. Le tre celle sono separate e confinate tra i due vetrini tramite uno strato di resina termosaldante, inoltre vengono sigillate esternamente con del silicone. La difficoltà nel confinare l'elettrolita all'interno del dispositivo resta un grosso problema per queste celle, la soluzione a base di iodio che costituisce l'elettrolita è infatti corrosiva per i contatti. Una parte consistente del tempo richiesto dalla creazione del setup di misura, è servito per l'ideazione di un supporto per i campioni che permettesse una buona riproducibilità delle misure. Il supporto, assicurando la formazione di un contatto stabile e favorendo la corretta illuminazione della cella misurata, ha ridotto notevolmente la possibilità di introdurre nella misura errori sistematici.

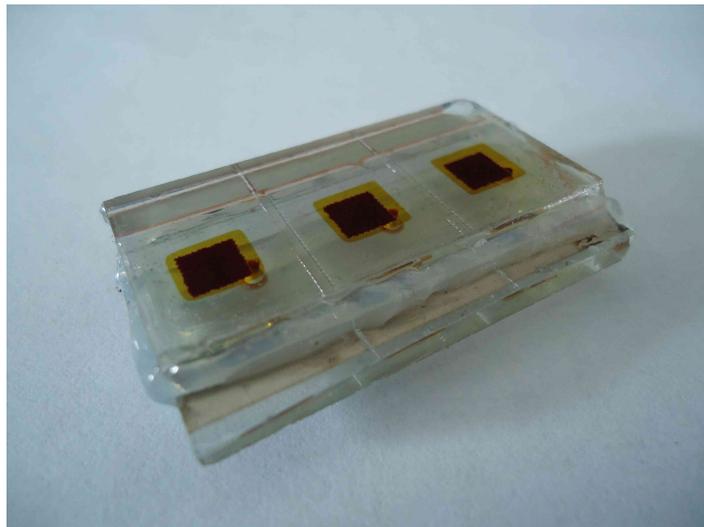


Figura 4.1: Una cella appartenente al III set.

4.1 Strumenti di misura

Il banco di misura comprende gli strumenti di misura:

- semiconductor device analyzer Agilent B1500A

- dual-channel system source meter Keithley 2612
- impedance / gain-phase analyzer Solartron 1260A

e un simulatore solare con i relativi strumenti per la calibrazione della potenza ottica:

- simulatore solare Newport 96000
- optical power meter Newport 1918 con termopila Newport 818P

Agilent B1500A

Il B1500A è uno strumento indicato per effettuare misure di alta precisione su dispositivi a semiconduttore. Il modello in dotazione al MOSLAB possiede quattro canali indipendenti. Lo strumento si collega al dispositivo da misurare tramite cavi triassiali, che garantiscono una maggiore protezione dalle interferenze. Nei cavi triassiali sono presenti, oltre al conduttore centrale, due diverse schermature. Il conduttore centrale, che porta il segnale da misurare, e la calza più interna sono mantenuti allo stesso potenziale, in modo da minimizzare le correnti di dispersione e permettendo la misura di correnti molto basse. Il B1500A al suo interno include un pc con il software EasyExpert per effettuare le misure, che possono essere salvate su file di testo in un supporto di memorizzazione in rete. Con questo strumento si esegue la parte di caratterizzazione della cella che comprende le misure di V_{OC} , J_{SC} e I-V.

Keithley 2612

Il 2612 è un *source meter* a due canali in grado di imporre una grandezza elettrica e di misurare l'altra. Può quindi essere utilizzato per le misure di V_{OC} , J_{SC} e I-V in alternativa all'uso del B1500A. Lo strumento si collega a un

pc tramite porta GPIB e viene utilizzato attraverso un programma LabView apposito.

Solartron 1260A

L'impedenziometro Solartron 1260A viene usato per eseguire le misure EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) sui dispositivi. Le frequenze di analisi possono variare tra $10\mu\text{Hz}$ e 32MHz , con una risoluzione pari a $0,015$ ppm. Lo strumento permette di effettuare misure a 2, 3 e 4 cavi, la configurazione usata per le misure EIS eseguite sulle celle è a quattro cavi. Anche le misure raccolte con l'impedenziometro vengono trasferite su un pc tramite interfaccia GPIB, un programma LabView dedicato è utilizzato per impostare il range di frequenze su cui effettuare l'analisi e il tipo di accoppiamento voluto.

Simulatore solare Newport 96000

Il simulatore solare provvede alla corretta illuminazione delle celle durante le misure di caratterizzazione e gli stress ottici accelerati. Lo spettro della luce prodotta riproduce abbastanza fedelmente lo spettro della luce solare sulla superficie terrestre. Il simulatore solare Newport 96000 (figura 4.2) è costituito dall'alloggiamento per la lampada e dal suo alimentatore. L'alloggiamento per la lampada comprende una ventola di raffreddamento, un sistema di concentrazione ottica della luce prodotta e un diaframma per la regolazione della potenza ottica in uscita. Una coppia di viti consente di regolare la posizione della lampada, questo sistema oltre ad adattare l'alloggiamento a diverse lampade, permette un'ulteriore regolazione del fascio di luce. Per sagomare lo spettro della luce emessa, è possibile inserire un filtro in un apposito alloggiamento a valle del diaframma. Durante l'esecuzione



Figura 4.2: Simulatore solare Newport 96000.

delle misure e degli stress ottici è stato sempre usato un filtro Air Mass 1.5 (A.M. 1.5), questo filtro corregge lo spettro della lampada, e lo rende più simile a quello del sole misurato sulla superficie terrestre. La posizione del sole rispetto allo zenith determina la quantità di atmosfera che la radiazione solare deve attraversare per raggiungere il suolo (figura 4.3).

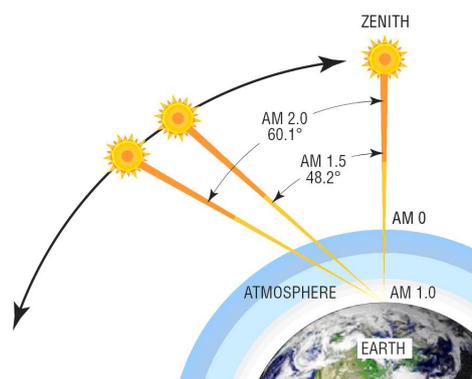


Figura 4.3: Posizione del sole e attenuazione dell'atmosfera terrestre.

- Con A.M. 0 si indica lo spettro della radiazione solare oltre l'atmosfera.

- Con A.M. 1 si indica lo spettro della radiazione solare al suolo con il sole allo zenith.
- Con A.M. 1.5 si indica lo spettro della radiazione solare al suolo con il sole che forma un angolo di $48,2^\circ$ rispetto allo zenith.

A queste diverse condizioni di irraggiamento corrispondono quindi diversi spettri e potenze della radiazione solare. Lo spettro A.M. 1.5 è lo standard comunemente utilizzato per la caratterizzazione elettrica e lo stress delle celle solari. La figura 4.4 riporta il confronto tra gli spettri A.M. 0 e A.M. 1.5, sono evidenti nello spettro A.M. 1.5 i picchi di assorbimento caratteristici dell'atmosfera. La lampada utilizzata in questo simulatore solare è una lam-

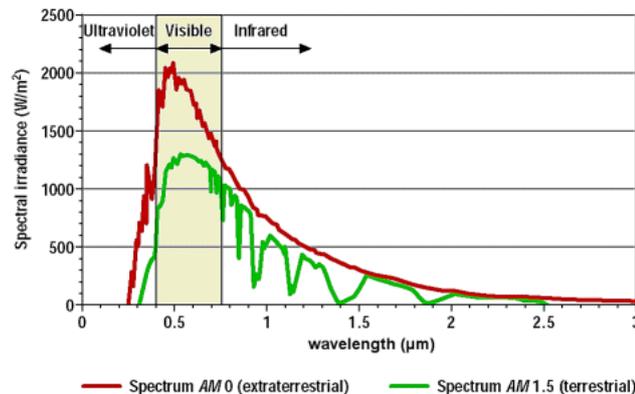


Figura 4.4: Confronto tra gli spettri A.M. 0 e A.M. 1.5.

pada ad arco allo xenon da 300 Watt. Le lampade ad arco sono largamente utilizzate in questo tipo di applicazioni, per la loro caratteristica luce bianca molto intensa con uno spettro simile a quello della luce solare. Questa tipologia di lampada è in grado di produrre uno spot ben collimato di quasi 4 cm, ma necessita di almeno mezzora per raggiungere la sua temperatura operativa per produrre un fascio di potenza ottica costante. L'alloggiamento della lampada è stato installato in un box metallico in grado di confinare la



Figura 4.5: Disposizione del simulatore solare all'interno dei box sul banco di misura.

radiazione luminosa prodotta, che può provocare danni alla vista (figura 4.5). All'interno dello stesso box vengono eseguiti gli stress ottici accelerati, sfruttando un adattatore che indirizza il flusso sul piano di lavoro. Il *beam turning mirror holder* contiene uno specchio che riesce a deviare la luce prodotta dal simulatore solare con una contenuta perdita di potenza ottica. Usando questa configurazione, la potenza ottica del fascio sul supporto per i campioni arriva a 22 Sun. In un box adiacente a quello contenente l'alloggiamento per la lampada, vengono invece effettuate le misure per la caratterizzazione elettrica delle celle (a 1 Sun). La cella viene illuminata attraverso una fibra ottica collegata al simulatore solare con un apposito adattatore ottico. La fibra provoca una notevole attenuazione della potenza ottica: nel box per la caratterizzazione la potenza dello spot non supera gli 1,6 Sun. In figura 4.6 viene riportato lo spettro ottenuto in uscita dalla fibra ottica (con filtro A.M. 1.5) e lo spettro del sole. L'alimentatore della lampada, posizionato all'esterno dei box, è collegato ad un pc tramite porta seriale RS232. Ciò permette, unitamente all'uso di un programma LabView, l'accensione e lo spegnimento automatico del simulatore solare. L'automazione di tali operazioni ha semplificato l'esecuzione degli stress notturni o della durata di più giorni.

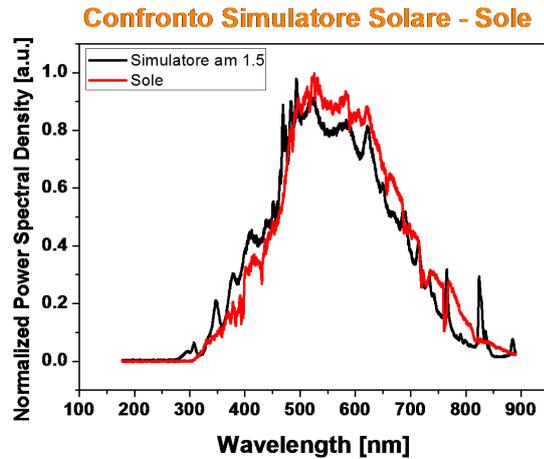


Figura 4.6: Confronto tra lo spettro del sole e lo spettro in uscita dalla fibra ottica con filtro A.M. 1.5.

L'alimentatore permette la regolazione dei parametri di alimentazione della lampada e integra un contatore delle ore di funzionamento della lampada, dato che questo genere di lampade hanno una vita di circa 700h.

Power meter e termopila

Il power meter e la termopila sono utilizzati per calibrare la potenza ottica in uscita dal simulatore solare. La termopila durante la calibrazione del fascio viene collocata su un supporto, questo ha lo scopo di posizionare l'area attiva della termopila nell'esatto punto in cui verrà poi posta la cella (figura 4.7). Il power meter, oltre a visualizzare i valori misurati dalla termopila, permette la scelta delle dimensioni dell'area attiva della termopila e mette a disposizione alcuni di filtri per l'analisi dei dati acquisiti. La termopila è un dispositivo molto sensibile alla temperatura e deve essere accesa almeno mezzora prima di effettuare la calibrazione.

I vetrini da sottoporre alle misure sono collocati su un supporto che

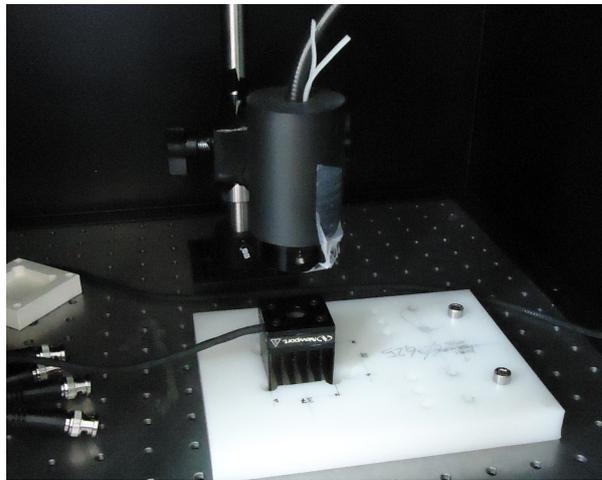


Figura 4.7: Termopila posizionata per la calibrazione del fascio in uscita dalla fibra ottica.

provvede a:

- Collocare l'area attiva della cella da misurare nell'esatto punto in cui era stata posizionata precedentemente la termopila per calibrare il fascio.
- Effettuare un contatto efficace e stabile con i tre anodi e i tre catodi del vetrino.
- Collegare con quattro cavi (due per il catodo e due per l'anodo) la cella da misurare ed escludere le altre celle del vetrino.

Il supporto per i vetrini è costituito da una pcb avvitata su una base di nylon, che presenta sei fori per le viti con cui può essere avvitata al banco di misura (figura 4.8). Due viti, a seconda della coppia di fori in cui vengono avvitate, fissano la base di nylon in tre diverse posizioni, che permettono la corretta esposizione di ciascuna delle tre celle del vetrino. La collocazione del braccetto che regge la fibra ottica risulta infatti più difficile rispetto a quello

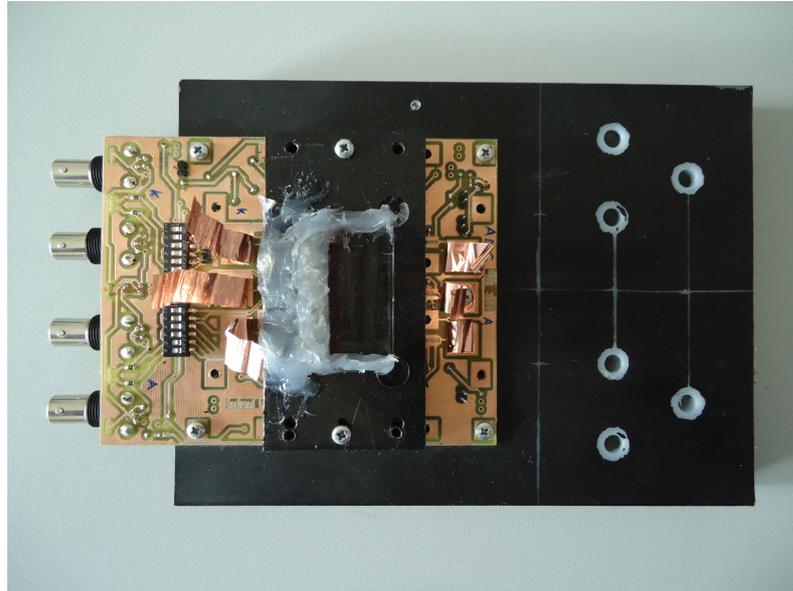


Figura 4.8: Fori per il fissaggio del supporto sul banco di misura.

del supporto, che può sfruttare come riferimenti i fori per le viti del tavolo. Con questo sistema, la posizione del fascio calibrato resta la stessa, evitando possibili errori di allineamento, varia solo la posizione del supporto per i vetrini. Sulla pcb viene posto un altro supporto di plastica che, con l'aiuto di spessori di gomma o silicone, colloca il vetrino nella posizione corretta. I contatti vengono effettuati con dei nastri di rame posti in corrispondenza delle piazzole di pasta argentata del vetrino. Due barre di alluminio, ricoperte di gomma e nastro isolante e fissate sul supporto con delle viti, esercitano la pressione necessaria per creare il contatto tra rame e pasta argentata. Dei pezzi di plastica nera vengono posti tra le due barre di alluminio per coprire le celle che non sono sottoposte alla misura. Le altre estremità di nastro di rame vengono fissate ai pad corrispondenti sulla pcb con viti e rondelle. Per poter effettuare misure a quattro cavi, è necessario che ciascun pad sia collegato a due dei quattro connettori di tipo bnc saldati sulla pcb. Le dodici piste (sei

per i catodi e sei per gli anodi) sono collegate a due componenti smd saldati sulla pcb con sei interruttori ciascuno, per connettere una delle tre celle del vetrino ai quattro cavi coassiali usati per la misura, è sufficiente chiudere le due coppie di interruttori corrispondenti. La scheda prevede anche un alloggiamento per un carico esterno, per permettere alla cella di funzionare nelle sue condizioni operative reali durante gli stress.

4.2 Misure effettuate sulle celle

La caratterizzazione elettrica completa di una cella viene effettuata mentre la stessa si trova esposta ad un fascio di potenza ottica pari a 1 Sun e comprende le misure della:

- tensione di circuito aperto V_{OC} ,
- corrente di corto circuito I_{SC} ,
- caratteristica I-V,
- impedenza (EIS).

La prima misura viene sempre effettuata solo dopo cinque minuti dall'inizio dell'esposizione, questo per permettere alla cella di portarsi a regime. In figura 4.9 è riportato l'andamento della corrente di corto circuito dopo l'inizio dell'esposizione: il transitorio risulta esaurito già dopo un paio di minuti. Le misure si eseguono rispettando quest'ordine, allo scopo di rendere quanto più coerenti possibile tra loro le diverse caratterizzazioni di una stessa cella. La caratteristica I-V viene ricavata imponendo ai capi della cella le tensioni comprese tra V_{OC} e zero (con un passo di 5mV) e misurando la corrente erogata dalla cella. In realtà lo sweep, per evitare di invertire il segno della corrente

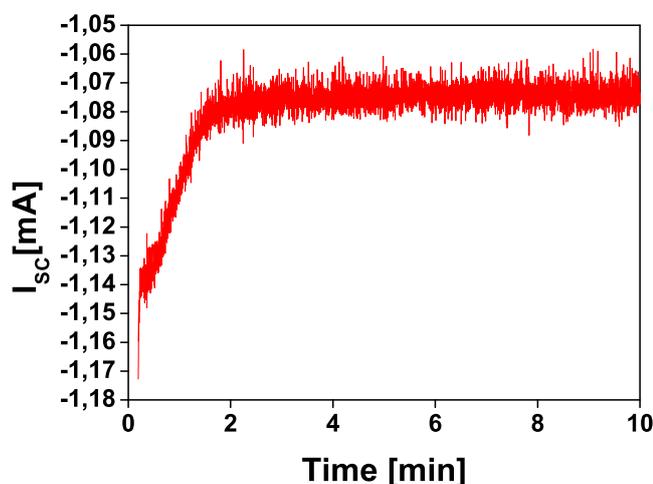


Figura 4.9: andamento della corrente di corto circuito nei minuti successivi all'inizio dell'esposizione.

e far lavorare la cella in diretta, si ferma sempre almeno 10mV prima di V_{OC} . I punti della caratteristica che si perdono non sono molti e si evita di causare perturbazioni all'interno della cella. Vengono sempre eseguite due misure della caratteristica I-V: una partendo da V_{OC} (*forward*), e l'altra partendo da zero (*back*), tra le due misure alla cella viene imposta una tensione nulla per eliminare eventuali accumuli di carica. Effettuate queste prime tre misure, la cella viene collegata all'impedenziometro per la misura EIS. Questo tipo di misura è largamente utilizzato nello studio delle dinamiche dei processi elettrochimici e fotoelettrochimici. Può quindi fornire molte informazioni sui processi di carattere ionico ed elettronico che avvengono in una cella DSSC [19] [18]. La misura EIS fornisce, al variare della frequenza, la parte reale e immaginaria dell'impedenza del bipolo equivalente serie $R+jX$. La caratteristica EIS è una sorta di diagramma di Nyquist, ricavato riportando l'opposto della parte immaginaria, poiché la reattanza è di tipo capacitivo, in funzione della parte reale. Per ottenere una migliore precisione della caratteristica sia

ad alte che a basse frequenze, la misura EIS viene eseguita due volte: una con accoppiamento DC e una con accoppiamento AC. La figura 4.10 mette a confronto due misure EIS consecutive, una AC e una DC, realizzate sullo stesso dispositivo, è evidente la rumorosità della misura AC alle basse frequenze e della misura DC alle alte frequenze. La soluzione adottata consiste

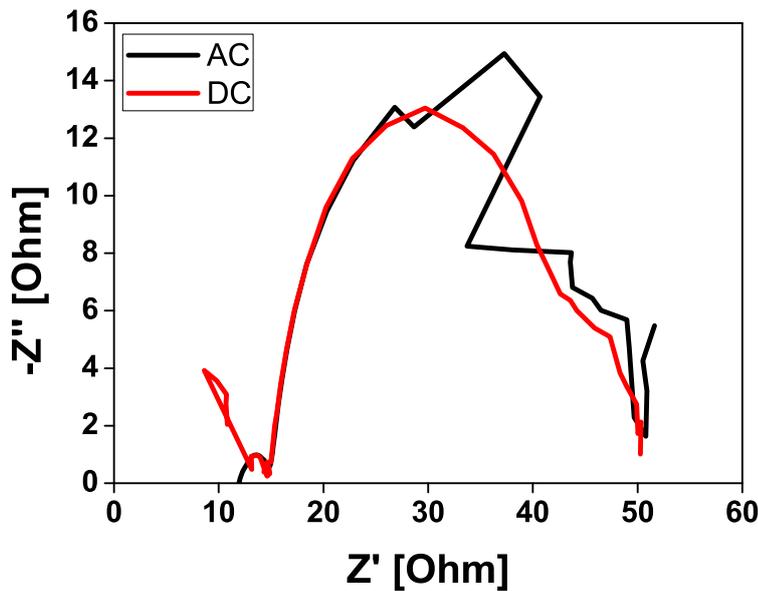


Figura 4.10: Misure EIS DC e EIS AC effettuate sullo stesso dispositivo.

nell'unire in un punto opportuno delle curve la parte DC a bassa frequenza con la parte AC ad alta frequenza. Quest'operazione può essere fatta a mano oppure tramite un apposito programma MATLAB che riduce notevolmente il tempo richiesto da questa ulteriore elaborazione. L'intervallo di frequenze su cui vengono svolte le misure EIS va dai 50mHz ai 300kHz. Successivamente è stato deciso di differenziare gli intervalli di frequenze, effettuando la misura EIS DC tra 50mHz e 100Hz e la misura EIS AC tra 1Hz e 300kHz. Questo accorgimento permette di limitare la misura all'intervallo di frequenze in cui risulta meno rumorosa, ottenendo una caratteristica più precisa e densa di

punti. I due intervalli di frequenze si sovrappongono tra 1Hz e 100Hz per rendere ancora possibile il raccordo tra le due curve. Tipicamente la caratteristica EIS di una cella DSSC è formata da tre gobbe che possono essere associate ai processi che avvengono all'interno della cella [17]. La parte di caratteristica relativa alle alte frequenze è legata al trasferimento di carica dall'elettrodo di anodo all'elettrolita, mentre quella alle basse frequenze è connessa alla diffusione delle specie ioniche nell'elettrolita. La parte di curva generata dalle medie frequenze è invece legata al trasferimento di carica all'interno del semiconduttore e dal semiconduttore all'elettrolita.

4.3 Prove di ripetibilità della misura

Il setup descritto nella sezione precedente viene introdotto con lo scopo di minimizzare gli errori di misura. Il setup precedente infatti impediva di realizzare misure ripetibili, a causa dell'instabilità dei contatti e della difficoltà nel posizionamento corretto della cella sotto il fascio. L'affinamento del sistema di misura permette di mettere in luce l'instabilità delle stesse celle, soprattutto dopo aver subito un numero consistente di ore di stress. Durante le caratterizzazioni per lo stress ottico della cella 13A a 12 Sun, vengono eseguite delle prove di ripetibilità della misura, allo scopo di valutare quanto l'instabilità della cella possa incidere sulle misure. Un'ulteriore finalità di queste prove è quella di raffinare le modalità con cui vengono svolte le caratterizzazioni, questo per ottenere una maggiore precisione delle misure, nel minor tempo possibile e senza introdurre perturbazioni nella cella. La prima prova ha lo scopo di verificare la stabilità della cella nel breve periodo e consiste in una caratterizzazione completa che prevede tre ripetizioni per ogni misura. A questa prova vengono sottoposte la cella 13A, che si trova

alla trentesima ora di stress ottico a 12 Sun, e la cella 13B, che ha subito solo lo stress termico dovuto al surriscaldamento del vetrino durante lo stress ottico. Le misure sono intervallate tra loro da pause di 10", durante le quali il setup non è modificato e si può assumere che le condizioni di illuminazione rimangano costanti per tutta la durata della prova. La seguente tabella contiene i valori di V_{OC} e I_{SC} ottenuti dalle tre misure, la loro media e la loro deviazione standard.

| | Misura 1 | Misura 2 | Misura 3 | Media | Dev std |
|------------------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Voc cella A [mV] | 667,218 | 667,289 | 667,658 | 667,388 | 0,236 |
| Voc cella B [mV] | 742,84 | 743,403 | 743,814 | 743,352 | 0,489 |
| Isc cella A [mA] | -1,70032 | -1,71143 | -1,70943 | -1,70706 | 0,00592 |
| Isc cella B [mA] | -1,57609 | -1,589 | -1,58197 | -1,58235 | 0,00646 |

Tabella 4.1: Valori di V_{OC} e I_{SC} ottenuti dalle tre misure della prima prova.

I valori di deviazione standard calcolati (frazioni del mV per la V_{OC} e pochi μV per la I_{SC}) mostrano una variazione piuttosto contenuta dei valori di V_{OC} e I_{SC} . Nelle figure 4.11 e 4.12 sono riportate le caratteristiche J-V delle celle 13A e 13B e la loro deviazione standard rispetto alla media (valori normalizzati). Dai grafici della deviazione standard si nota come la variazione si mantenga entro il 2%, addirittura entro l'1% nel caso della cella 13B (non ancora stressata). Di seguito sono raffigurate le caratteristiche EIS DC e EIS AC della cella 13A.

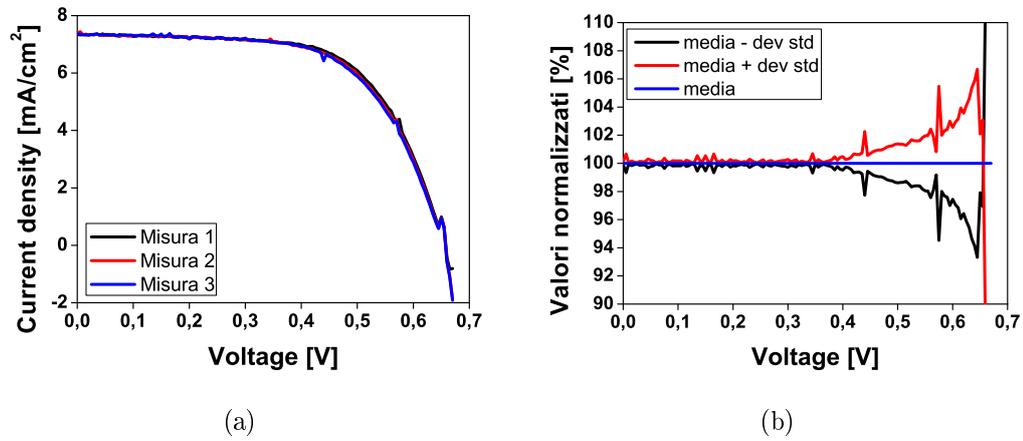


Figura 4.11: Caratteristiche J-V della cella 13A (a) e la loro deviazione standard rispetto alla media (b)

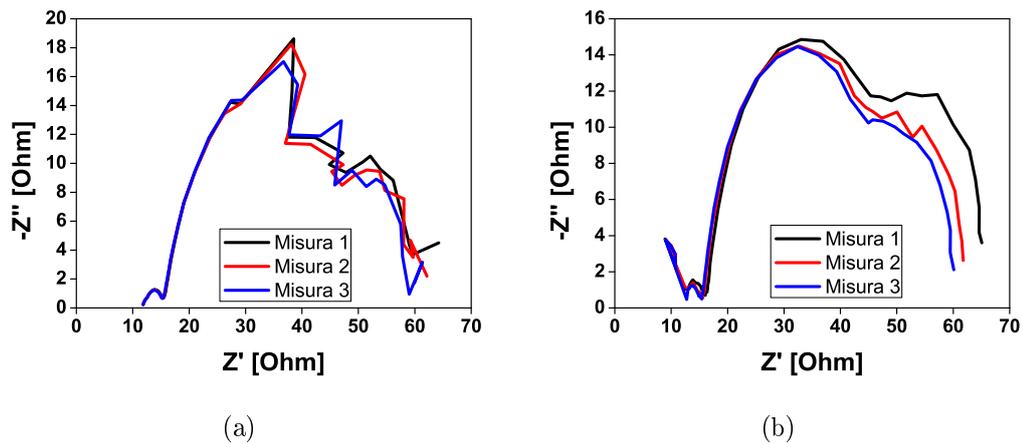


Figura 4.13: Caratteristiche EIS AC (a) e EIS DC (b) della cella 13A.

In particolare, nelle misure EIS DC della cella 13A (figure 4.13 e 4.14) si osserva una deriva tra le misure, che può essere ricondotta al fatto che la cella durante la misura si trovasse ancora in una fase di assestamento successiva allo stress. Per verificare tale assunzione sono state eseguite cinque misure EIS DC sulla cella 13B (figura 4.14).

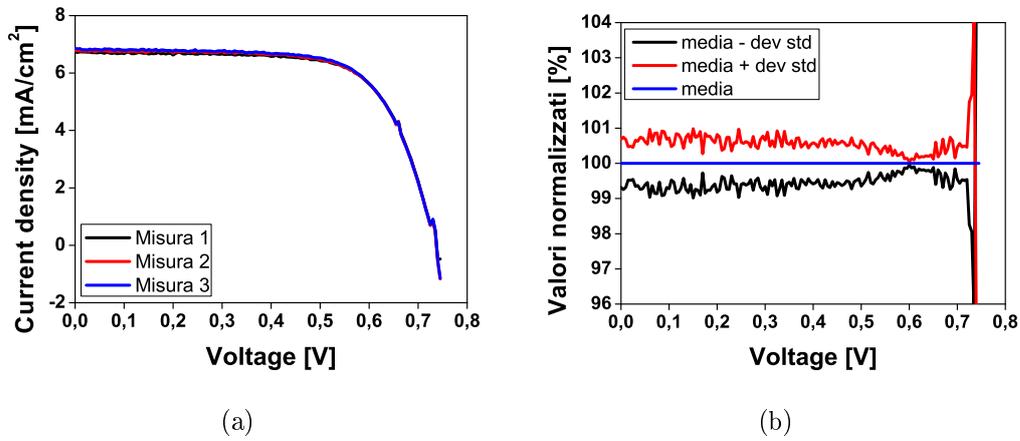


Figura 4.12: Caratteristiche J - V della cella 13B (a) e la loro deviazione standard rispetto alla media (b)

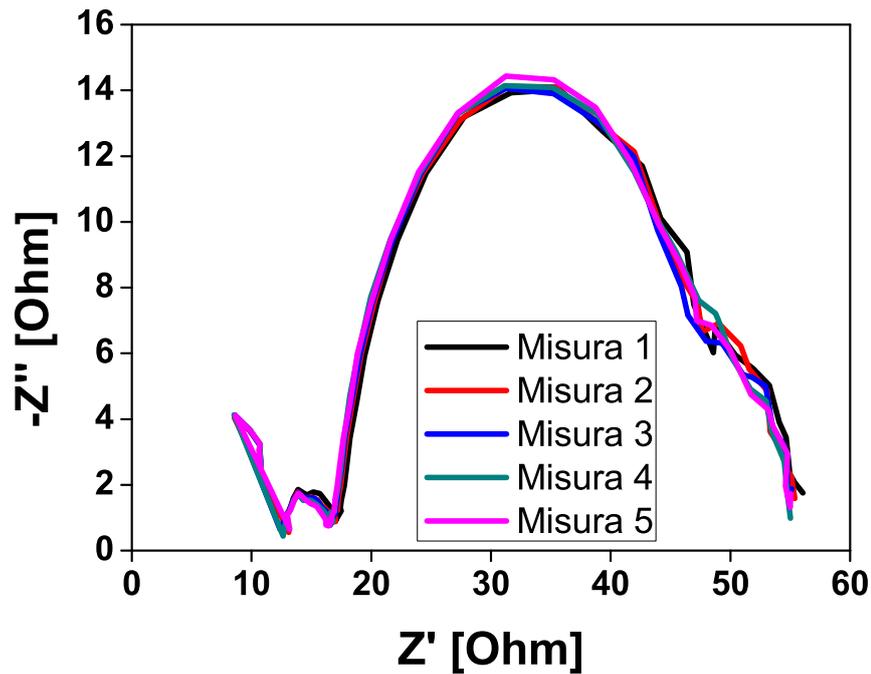


Figura 4.14: Caratteristiche EIS DC della cella 13B.

La cella 13B subisce solo lo stress termico dovuto al riscaldamento del vetrino, la deriva infatti è appena percettibile alle alte frequenze, ma risulta

comunque notevolmente inferiore a quella della cella 13A.

La seconda prova consiste in tre caratterizzazioni complete consecutive del vetrino 13. In questo modo le misure relative alla stessa grandezza sono separate da circa 50'(la durata di una caratterizzazione completa) e si può valutare l'instabilità della cella su un intervallo temporale più ampio. Inoltre, tra una caratterizzazione e l'altra, il supporto per il vetrino viene smontato e rimontato per evidenziare altri eventuali errori introdotti da quest'operazione. La tabella 4.2 contiene i valori di V_{OC} e I_{SC} ricavati dalle tre caratterizzazioni, nel momento in cui viene effettuata la prova, la cella 13A si trova alla settantesima ora di stress ottico a 12 Sun, mentre le celle 13B e 13C hanno subito solo lo stress termico dovuto al surriscaldamento del vetrino.

| | Misura 1 | Misura 2 | Misura 3 | Media | Dev std |
|------------------|----------|----------|----------|---------|---------|
| Voc cella A [mV] | 616,356 | 615,424 | 618,537 | 616,772 | 1,598 |
| Isc cella A [mA] | -1,60497 | -1,61507 | -1,60561 | -1,608 | 0,006 |
| Voc cella B [mV] | 729,86 | 734,235 | 736,347 | 733,48 | 3,309 |
| Isc cella B [mA] | -1,50633 | -1,51285 | -1,50398 | -1,508 | 0,005 |
| Voc cella C [mV] | 722,677 | 727,13 | 728,105 | 725,97 | 2,894 |
| Isc cella C [mA] | -1,58944 | -1,59106 | -1,56276 | -1,581 | 0,016 |

Tabella 4.2: Valori di V_{OC} e I_{SC} ottenuti dalle tre misure della seconda prova.

I valori di deviazione standard rimangono entro l'1% della media, rivelando una buona stabilità delle celle anche su un periodo di tempo più lungo (quasi due ore). Le caratteristiche J-V e la loro deviazione standard rispetto alla media delle celle del vetrino 13 sono riportate nelle figure seguenti. Anche in questo caso non si sono rilevate variazioni consistenti, con valori di

deviazione standard che si mantengono entro il 2% della media.

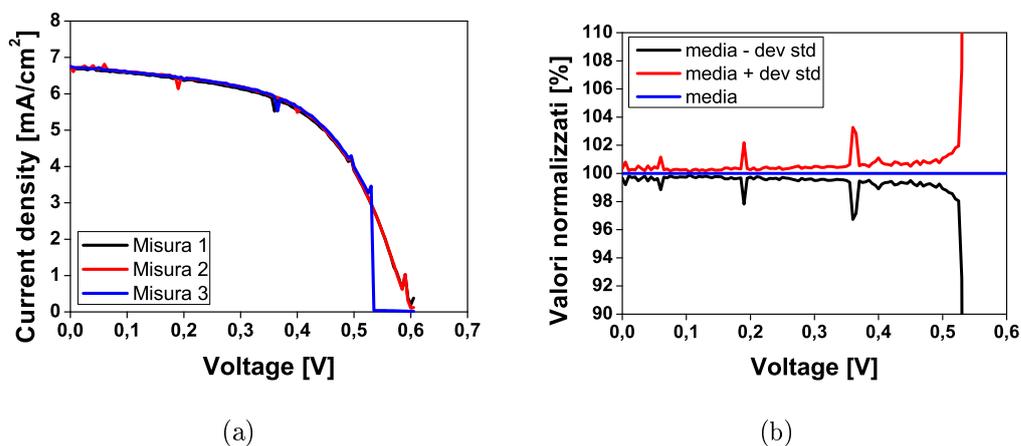


Figura 4.15: Caratteristiche J - V della cella 13A (a) e la loro deviazione standard rispetto alla media (b)

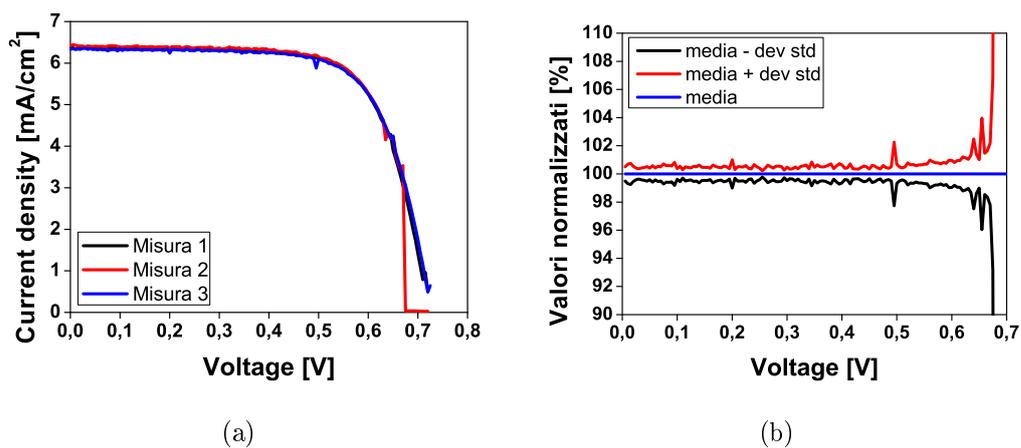


Figura 4.16: Caratteristiche J - V della cella 13B (a) e la loro deviazione standard rispetto alla media (b)

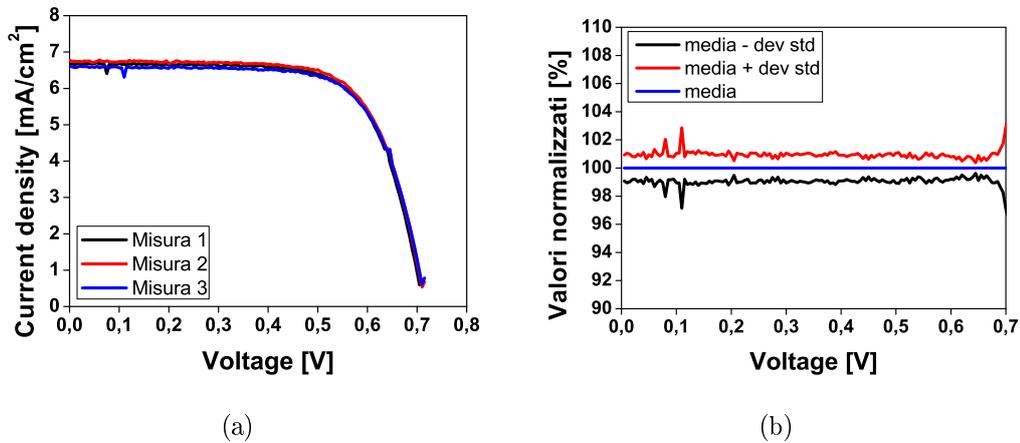


Figura 4.17: Caratteristiche J - V della cella 13C (a) e la loro deviazione standard rispetto alla media (b)

Le caratteristiche EIS del vetrino 13 (figura 4.18) ricavate durante le tre caratterizzazioni si possono considerare sovrapponibili. Se si escludono le alterazioni introdotte dallo stress, si può concludere che l'instabilità delle celle ha un'influenza piuttosto contenuta sulle misure di caratterizzazione, sia per misure ravvicinate che per misure svolte a distanza di alcune ore. Queste prove costituiscono inoltre un'ulteriore verifica della validità del setup realizzato.

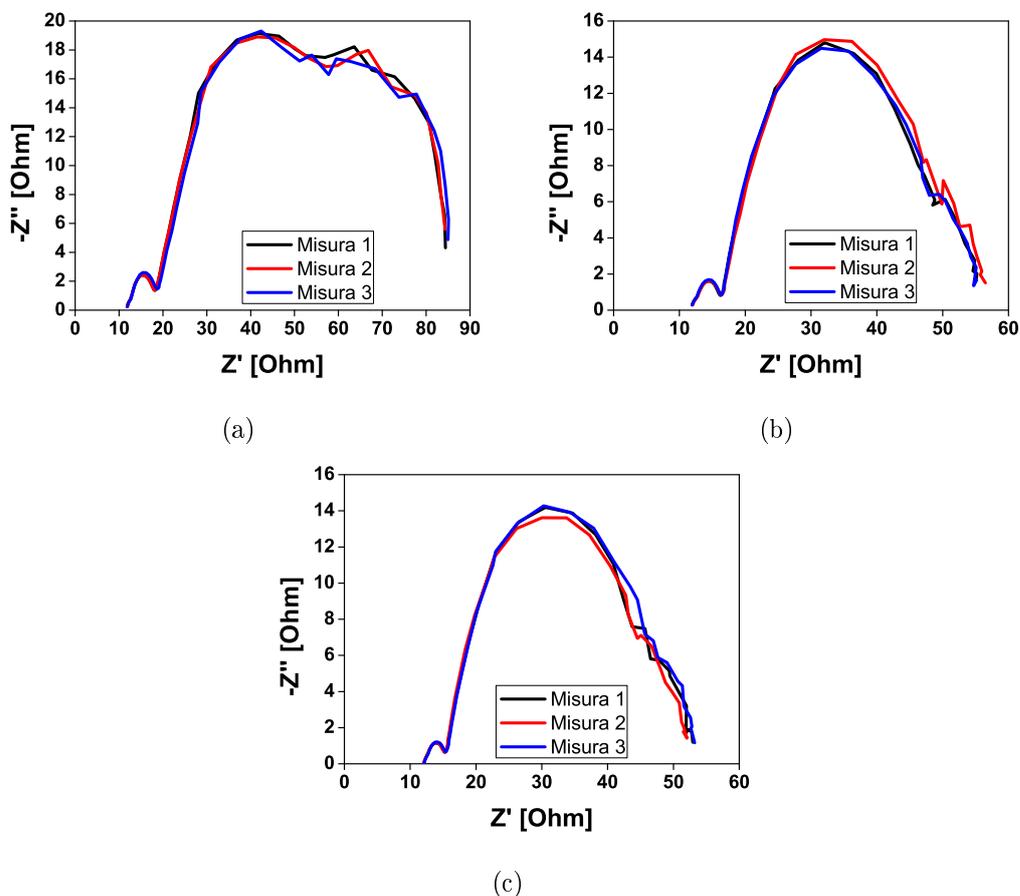


Figura 4.18: Caratteristiche EIS delle celle 13A (a), 13B (b) e 13C (c)

Durante la terza prova sono svolte tre misure consecutive della caratteristica J-V utilizzando tre valori diversi per il limite superiore dello sweep in tensione. Si è notato infatti che una corrente diretta nel verso opposto a quello della corrente normalmente erogata dalla cella, ha delle proprietà rigenerative per la cella e questo condiziona le misure e gli stress successivi. Questo può accadere se nella misura della caratteristica J-V si impone alla cella una tensione eccessiva. Le tre misure sono state effettuate sulla cella 13B dopo trenta ore di stress passivo, le tre prove sono intervallate da pause di 10" (figura 4.19a).

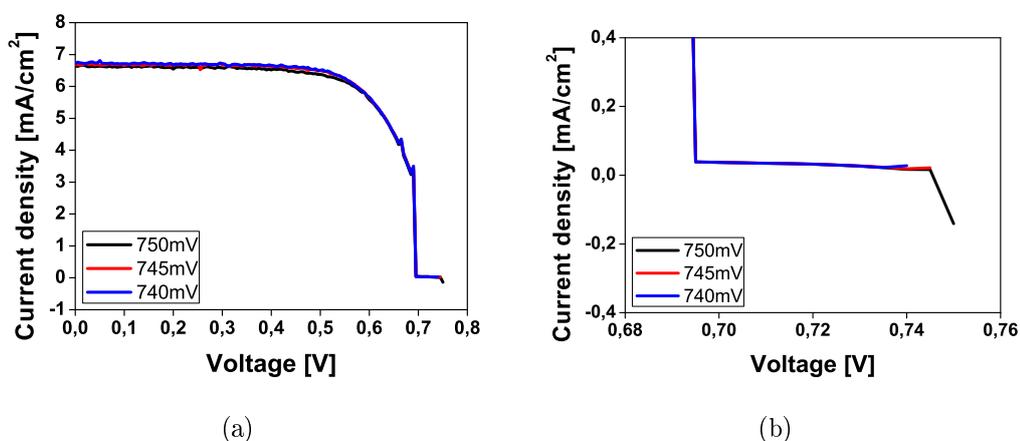


Figura 4.19: Caratteristiche J - V della cella 13B con diversi valori del limite superiore dello sweep in tensione (a) e particolare delle caratteristiche in prossimità di V_{OC} (b).

Dopo la prima misura ottenuta con uno sweep che si estendeva fino a 750mV, in cui si verificava un'inversione della corrente (figura 4.19b), si è deciso di effettuare le due prove seguenti fermando lo sweep a valori inferiori (745mV e 740mV). Entrambe le caratteristiche presentano solo valori positivi di corrente e mostrano un lieve aumento della J_{SC} , dovuto all'effetto dell'inversione della corrente avvenuto nella prima misura. In seguito, per evitare tale fenomeno, si è deciso di usare come limite superiore per lo sweep della caratteristiche J - V il valore di V_{OC} approssimato per difetto a un multiplo di 5mV a cui vengono sottratti altri 10mV.

Le misure effettuate durante la quarta prova, hanno lo scopo di determinare le impostazioni da utilizzare durante le misure EIS per ridurre il rumore senza incidere eccessivamente sul tempo richiesto dalla misura. Le tre caratteristiche EIS in figura 4.20 sono ricavate adottando un tempo di integrazione (IT) diverso.

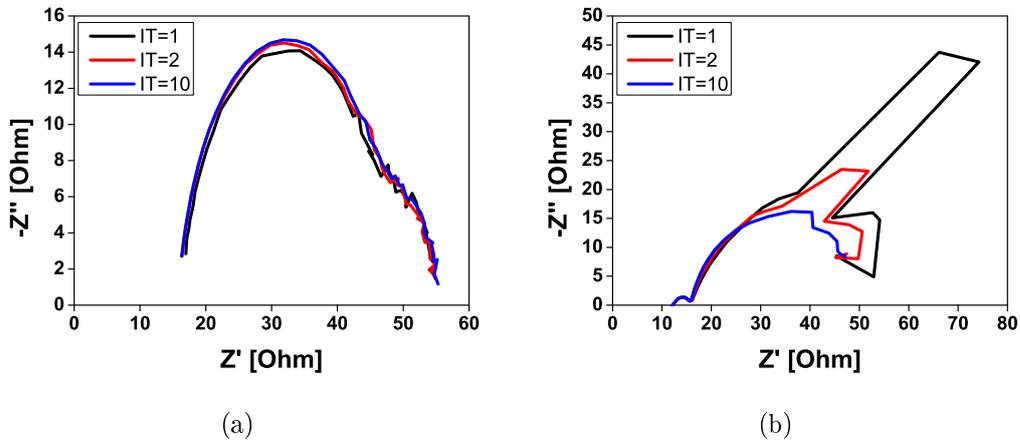


Figura 4.20: Misure EIS DC (a) e EIS AC (b) ottenute con diversi tempi di integrazione.

Un tempo di integrazione superiore permette di calcolare il valore di un punto della curva come la media di più misure, ottenendo caratteristiche meno rumorose. Tuttavia, il tempo necessario per svolgere entrambe le misure EIS DC e EIS AC con un IT pari a 10 risulta superiore ai 10'. Un compromesso si ottiene adottando un IT pari a 2, con cui si ottengono caratteristiche più precise in un tempo accettabile (circa 6').

Capitolo 5

Stress ottico e termico di celle solari DSSC

I recenti progressi in termini di efficienza di conversione hanno portato le celle solari a colorante organico a costituire una potenziale alternativa alle tradizionali tecnologie fotovoltaiche. Attualmente la loro piena maturazione è impedita dalla scarsa affidabilità che le celle dimostrano in condizioni di funzionamento critiche. L'elevata instabilità alle alte temperature e l'incertezza delle prestazioni nel lungo periodo, non permettono a questa tecnologia di soddisfare gli standard definiti dalle normative esistenti. Gli studi sulle celle DSSC svolti presso il laboratorio MOSLAB hanno l'obiettivo di determinare i meccanismi di degrado e i fattori che maggiormente incidono sul peggioramento delle prestazioni dei dispositivi. Gli stress ottici accelerati hanno lo scopo di analizzare le dinamiche dei parametri e delle caratteristiche delle celle durante il loro ciclo di vita. La potenza ottica della radiazione luminosa usata per lo stress è ben superiore a quella con cui la cella lavorerà durante il suo utilizzo, questo per ridurre a tempi ragionevoli la durata del processo di degrado. Gli stress ottici vengono eseguiti su una sola cella del vetrino

alla volta, tuttavia si è rilevato un lieve peggioramento delle prestazioni anche nei dispositivi adiacenti, dovuto al surriscaldamento del vetrino durante l'illuminazione a elevate potenze ottiche. Questo fatto ha spinto a sottoporre i vetri anche a stress termici in forno, per evidenziare i danni causati dall'esposizione dei dispositivi alle alte temperature.

5.1 Caratterizzazione a diverse potenze ottiche

Gli stress ottici accelerati del vetrino 13 del primo set sono preceduti da caratterizzazioni a potenze ottiche diverse da quella normalmente utilizzata per effettuare le misure (1 Sun). L'obiettivo di queste prove è quello di studiare il comportamento dei dispositivi quando si trovano esposti a elevate potenze ottiche, le informazioni ricavate da questi test risulteranno utili per la successiva analisi delle dinamiche dei parametri durante gli stress ottici. Queste caratterizzazioni in potenza sono eseguite sulle tre celle del vetrino 13, le misure relative alle potenze da 0,4 a 1,6 Sun vengono svolte con la fibra ottica nel box per la caratterizzazione a 1 Sun, per le potenze da 4 a 9 Sun il supporto viene collocato nel box del simulatore solare, nella stessa configurazione usata per gli stress. Di seguito sono riportati gli andamenti dei parametri (figure 5.1-5.4) e delle caratteristiche (figure 5.5-5.8) delle tre celle in funzione della potenza ottica incidente.

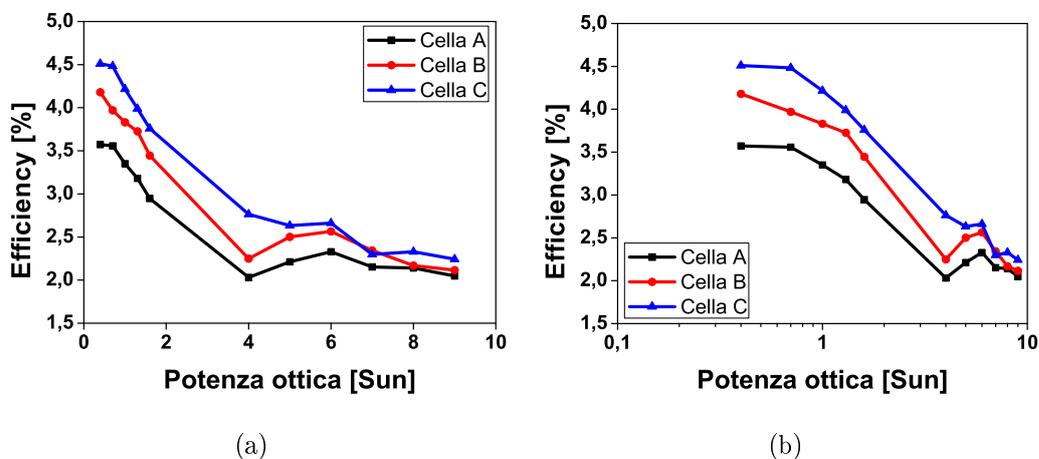


Figura 5.1: Efficienza delle celle del vetrino 13 in funzione della potenza ottica incidente (in scala lineare(a) e logaritmica(b)).

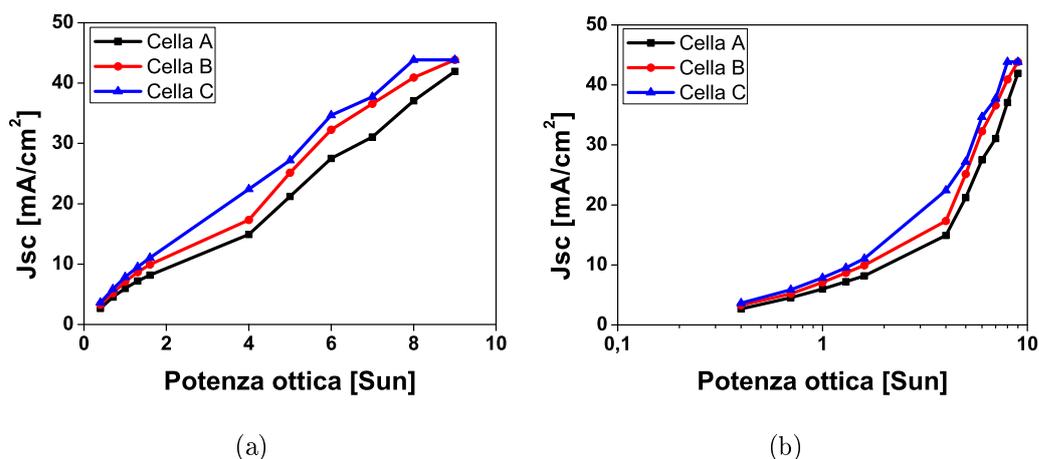


Figura 5.2: J_{sc} delle celle del vetrino 13 in funzione della potenza ottica incidente (in scala lineare(a) e logaritmica(b)).

L'aumento della potenza ottica incidente determina un aumento lineare della corrente di corto circuito, e una diminuzione dell'efficienza delle celle, tendenza che pare saturare alle alte potenze. Il calo dell'efficienza è rivelato anche dalle curve P_{OUT} -V (figure 5.5-5.7), in cui è evidente la diminuzione della coordinata V_M del punto di massima potenza. L'efficienza infatti può

essere definita anche come il rapporto tra il prodotto delle coordinate del punto di massima potenza e la potenza ottica incidente. L'aumento della corrente fotogenerata è responsabile dell'incremento della caduta resistiva sui contatti della cella, questo spiega la diminuzione della tensione di circuito aperto a potenze elevate (figura 5.3(a)).

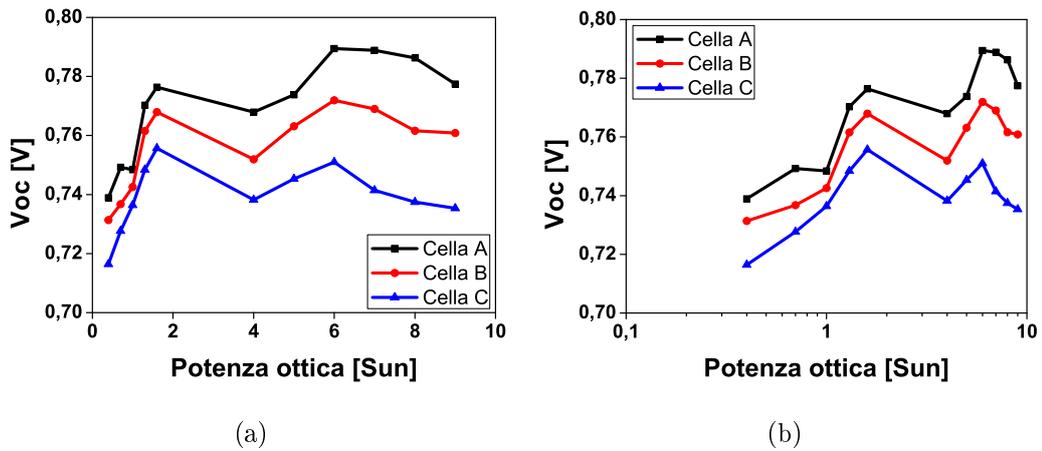


Figura 5.3: V_{OC} delle celle del vetrino 13 in funzione della potenza ottica incidente (in scala lineare(a) e logaritmica(b)).

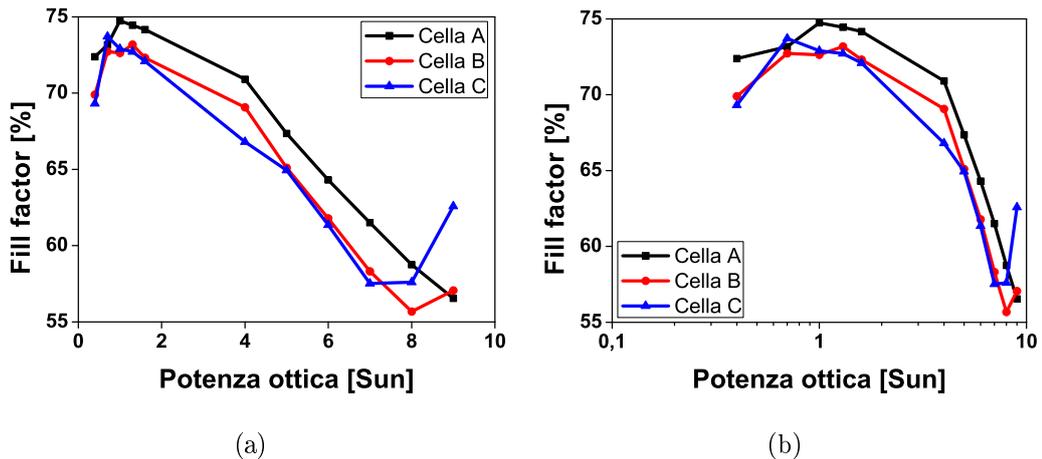


Figura 5.4: Fill factor delle celle del vetrino 13 in funzione della potenza ottica incidente (in scala lineare(a) e logaritmica(b)).

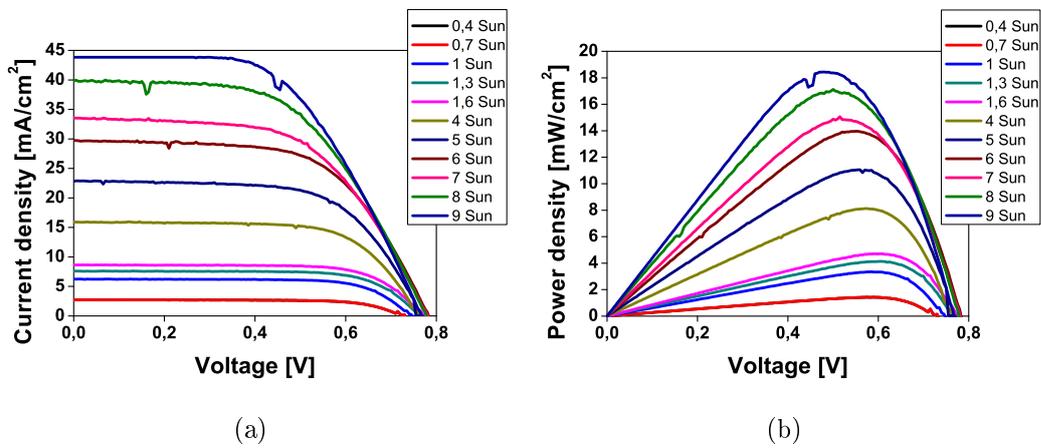


Figura 5.5: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13A per diverse potenze ottiche incidenti.

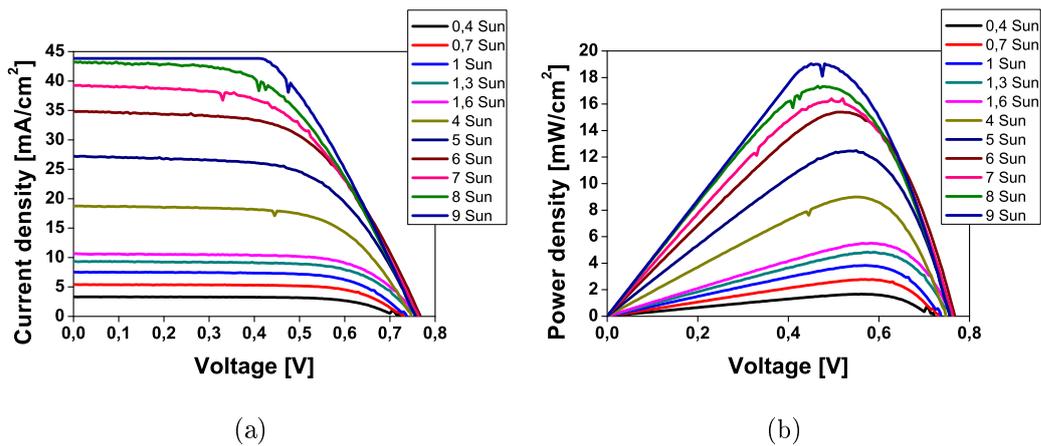


Figura 5.6: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13B per diverse potenze ottiche incidenti.

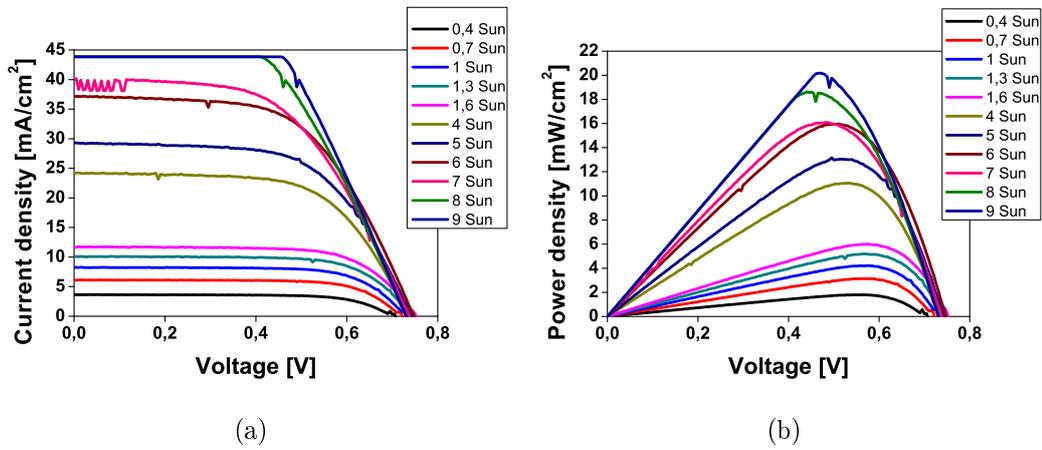


Figura 5.7: Caratteristiche $J-V$ (a) e $P_{OUT}-V$ (b) della cella 13C per diverse potenze ottiche incidenti.

Nella figura 5.8 sono riportate le caratteristiche EIS per le diverse potenze ottiche, all'aumentare del numero di sun utilizzati per la caratterizzazione diminuiscono sia la parte reale che la parte immaginaria dell'impedenza. Si nota inoltre, per tutte le celle, un accentuarsi della gobba della caratteristica legata alle basse frequenze all'aumentare della potenza ottica incidente (figura 5.9).

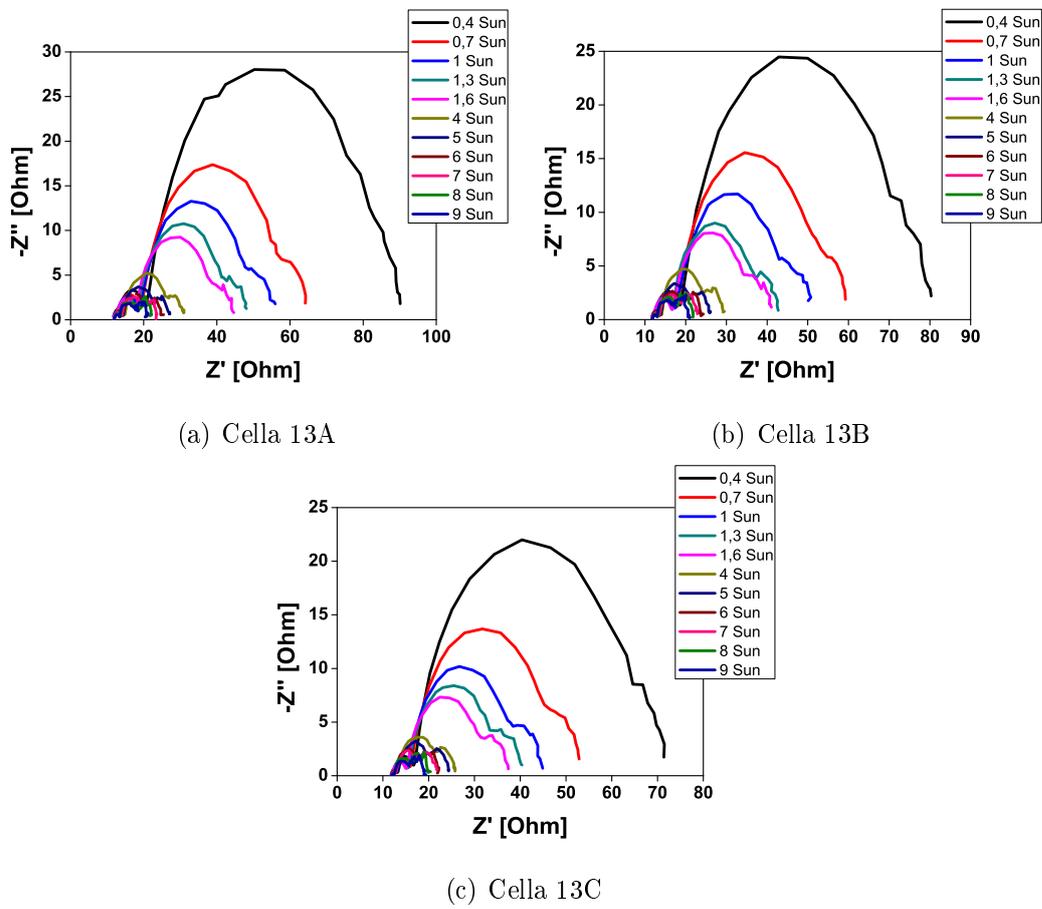


Figura 5.8: Caratteristiche EIS del vetrino 13 per diverse potenze ottiche incidenti.

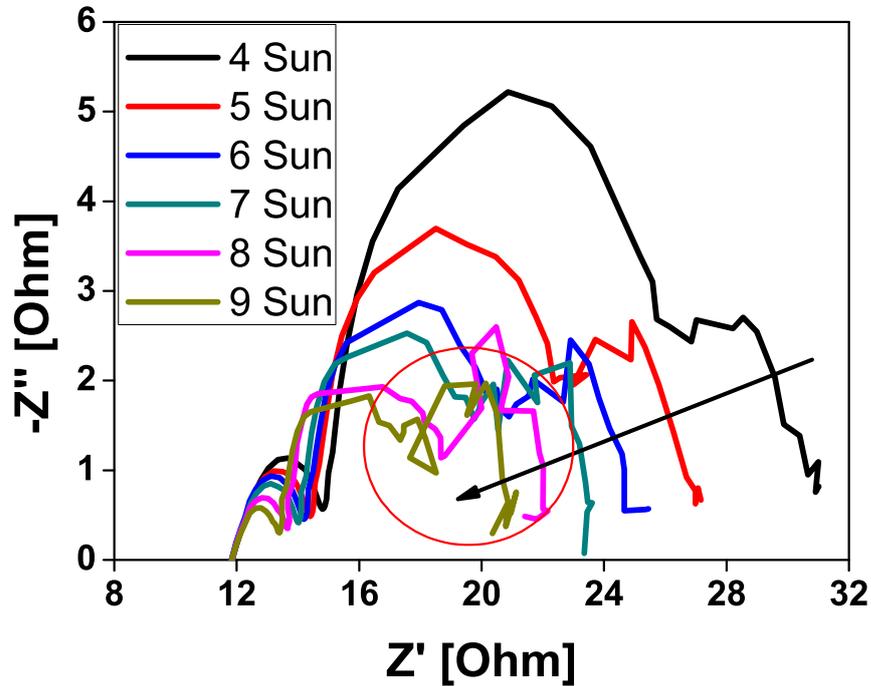


Figura 5.9: Caratteristiche EIS della cella 13A per elevate potenze ottiche.

5.2 Stress ottico a diverse potenze del vetrino

13

Gli stress ottici vengono svolti nel box contenente il simulatore solare, montando sull'alloggiamento della lampada il *beam turning mirror holder* che indirizza il fascio sul supporto per i vetri fissato sul banco di misura. Con questa configurazione è possibile ottenere, in corrispondenza del punto in cui si trova l'area attiva della cella, spot di potenza ottica da 4 a 20 Sun, al netto dell'assorbimento dovuto al filtro A.M. 1.5. Il carico da 12Ω collegato alla cella durante i passi di stress ottico, ha il compito di far erogare potenza alla cella, facendola lavorare vicino alla condizione di corto circuito. L'assenza di un carico non consentirebbe alla cella di portarsi nelle reali condizioni di

funzionamento, impedendo l'instaurarsi di tutti i processi ionici ed elettronici che avvengono all'interno del dispositivo. Durante i primi stress ottici infatti, si sono notate variazioni apprezzabili dei parametri e delle caratteristiche solo dopo l'inserimento di un carico. Ogni stress coinvolge sempre una sola cella del vetrino, le altre vengono coperte con dei pezzi di plastica nera fissati al supporto con del nastro isolante. Come è già stato detto però, le celle non esposte allo stress ottico risultano comunque sottoposte ad un leggero stress termico, legato al surriscaldamento dell'intero vetrino. La struttura dei campioni inoltre, che prevede tre celle inserite tra due vetrini, tende a facilitare l'illuminazione indiretta anche delle celle coperte. Per questi motivi, durante gli stress ottici vengono seguiti anche gli andamenti delle caratteristiche delle altre celle del vetrino. L'intero processo di degrado è costituito da diversi passi di stress, ognuno seguito da una caratterizzazione elettrica completa di tutto il vetrino. La durata di ogni passo, che indicativamente dovrebbe essere doppia rispetto al passo precedente, viene in realtà scelta di volta in volta, sulla base delle misure raccolte fino a quel momento. Ad esempio, i particolari andamenti che si sono osservati nella prima parte degli stress a elevata potenza, hanno richiesto l'adattamento della durata dei passi, al fine di seguire meglio l'evoluzione dei parametri. Come è già stato detto, ogni passo è immediatamente seguito da una caratterizzazione completa, prima vengono svolte le misure sulla cella sotto stress ottico, poi su quelle adiacenti. Il motivo di quest'ordine risiede nella necessità di quantificare quanto prima il danno provocato alla cella sotto stress, si è constatato che una parte del degrado provocato dal passo di stress risulta temporaneo, soprattutto nella prima parte del processo di degrado.

Parte del presente lavoro è costituita dallo stress ottico accelerato delle celle del vetrino 13 a diverse potenze. Il motivo di tale scelta risiede nella ne-

cessità di avere dispositivi quanto più omogenei tra loro, per valutare meglio eventuali differenze tra gli andamenti di parametri e caratteristiche per le diverse potenze di stress. La variabilità dei parametri delle celle anche tra vetrini appartenenti allo stesso set, legata principalmente alla natura sperimentale di questi dispositivi, rende poco significativi i confronti tra stress condotti su vetrini diversi. L'obiettivo è quello di valutare, a parità di energia fornita, le differenze tra i danni provocati alle celle dalle diverse potenze ottiche usate. Dai dati sul degrado delle celle esposte a elevate potenze ottiche, sarà poi possibile ricavare una proiezione dell'entità del degrado che la cella presenta nelle normali condizioni di esercizio. Lo stress della cella 13A a 12 sun è il primo a essere eseguito, seguono gli stress della cella 13C a 15 sun e quello della cella 13B a 8 sun (figura 5.10).

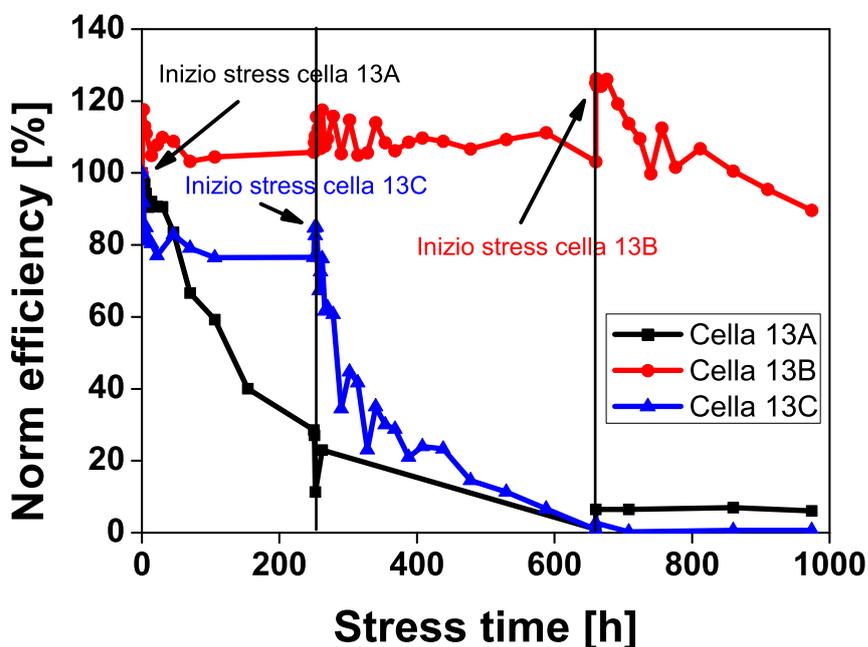


Figura 5.10: Andamenti delle efficienze delle celle del vetrino 13 durante i tre stress ottici.

Di seguito sono riportati gli andamenti dei parametri (efficienza, J_{SC} , V_{OC} e fill factor) e delle caratteristiche (J-V, P_{OUT} -V e EIS) rilevati durante i tre stress. I valori dei parametri sono tutti normalizzati rispetto alla misura eseguita prima dell'inizio dello stress (sono espressi in percentuale), i valori assoluti dei parametri raccolti durante gli stress sono presenti in appendice. Vengono periodicamente caratterizzate anche le celle non sottoposte allo stress ottico, per controllare l'eventuale effetto dello stress ottico e termico indiretto a cui sono sottoposte.

5.2.1 Stress a 12 sun della cella 13A

Lo stress della cella 13A ha richiesto 250 ore di esposizione a 12 sun, suddivise in passi di durata crescente distribuiti su un periodo di 20 giorni. Lo stress viene solitamente interrotto quando i parametri raggiungono valori inferiori al 10-20% di quello di partenza o quando si assestano attorno a un certo valore. Durante i primi passi di stress si manifesta un aumento della densità di corrente di corto circuito (figura 5.12), seguito da un netto calo a partire dalla centesima ora di stress. Gli altri parametri presentano invece un andamento monotono decrescente, l'efficienza si porta al di sotto del 20% del suo valore iniziale, V_{OC} e fill factor restano attorno al 75% (figure 5.11, 5.13 e 5.14).

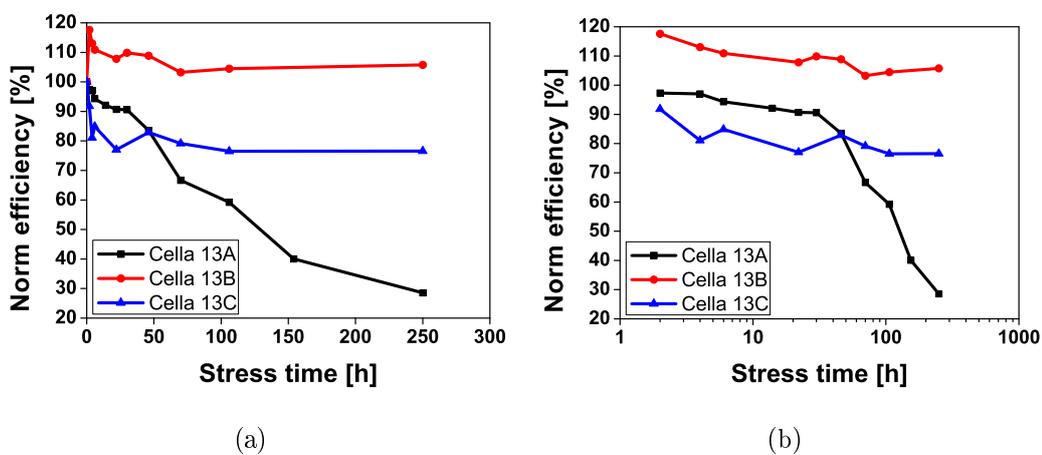


Figura 5.11: Valori di efficienza delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

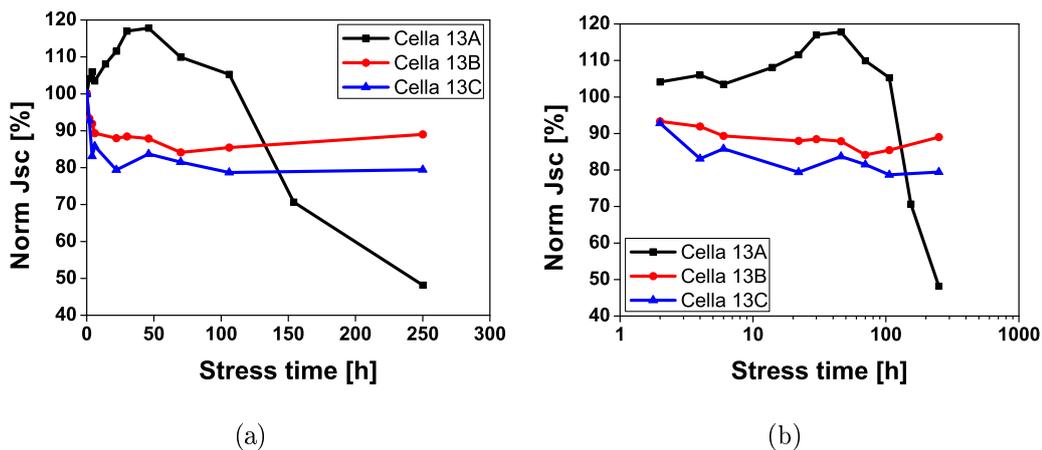


Figura 5.12: Valori di J_{sc} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

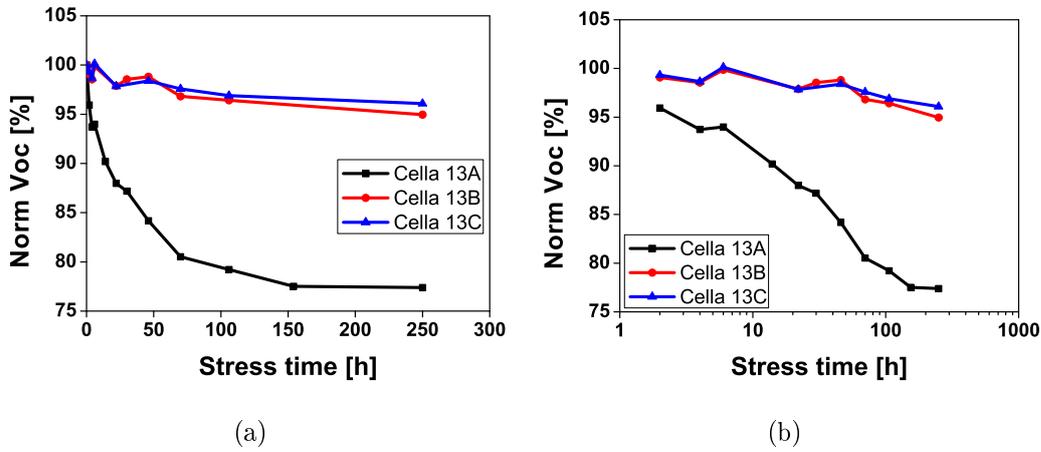


Figura 5.13: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

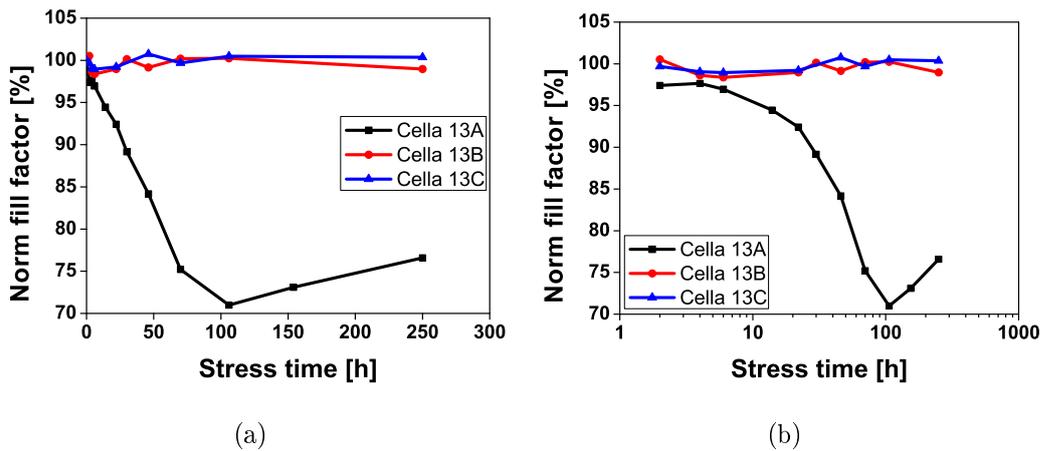


Figura 5.14: Valori di fill factor delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

Anche nella caratteristica J-V della cella 13A (figura 5.15(a)) si può notare l'incremento della corrente rilevato all'inizio dello stress, mentre il calo della tensione di corto circuito e del valore di tensione in cui si raggiunge la massima potenza, inizia già dai primi passi (figura 5.15(b)). Le caratteristiche EIS della cella 13A (figura 5.18) denotano un sensibile aumento

di parte reale e immaginaria dell'impedenza dopo trenta ore di stress, con un'evidente variazione della forma della parte di caratteristica legata alle basse frequenze. Le caratteristiche J-V e EIS delle celle 13B e 13C (figure 5.16, 5.17 e 5.19(a,b)) mostrano che anche gli altri dispositivi del vetrino subiscono un lieve stress, causato per la maggior parte dal riscaldamento del vetrino. Dopo un discreto calo, ancora più evidente nell'andamento delle J_{SC} in figura 5.12, le caratteristiche J-V tendono a stabilizzarsi. Lo stesso avviene per le caratteristiche EIS, che si assestano dopo un piccolo aumento della parte reale e immaginaria dell'impedenza alle basse e medie frequenze. L'assenza dell'iniziale aumento di corrente nelle celle non direttamente coinvolte nello stress ottico, porta a ipotizzare che tale incremento sia dovuto all'effetto dell'esposizione al fascio ad alta potenza, piuttosto che all'aumento della temperatura del dispositivo.

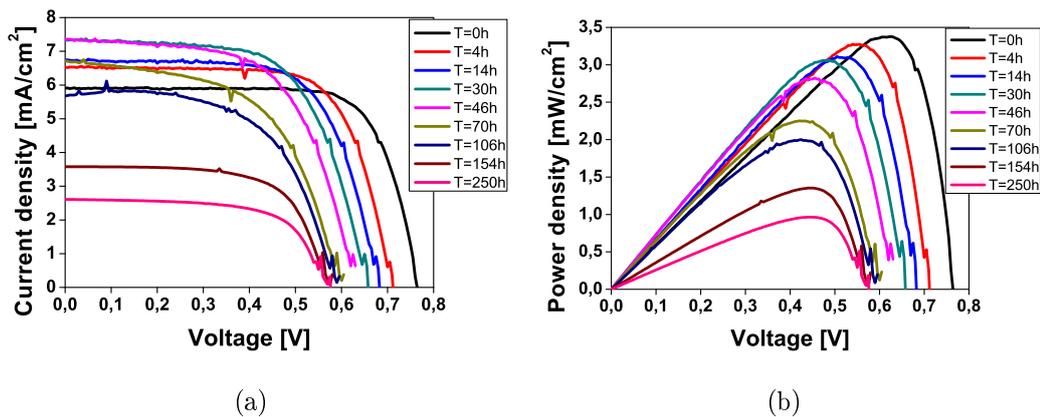


Figura 5.15: Caratteristiche J-V (a) e P_{OUT} -V (b) della cella 13A misurate durante lo stress della cella 13A.

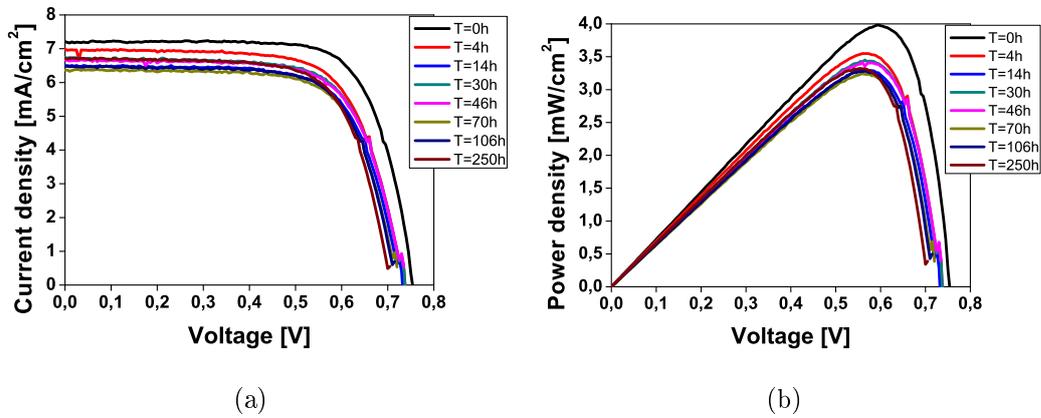


Figura 5.16: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13B misurate durante lo stress della cella 13A.

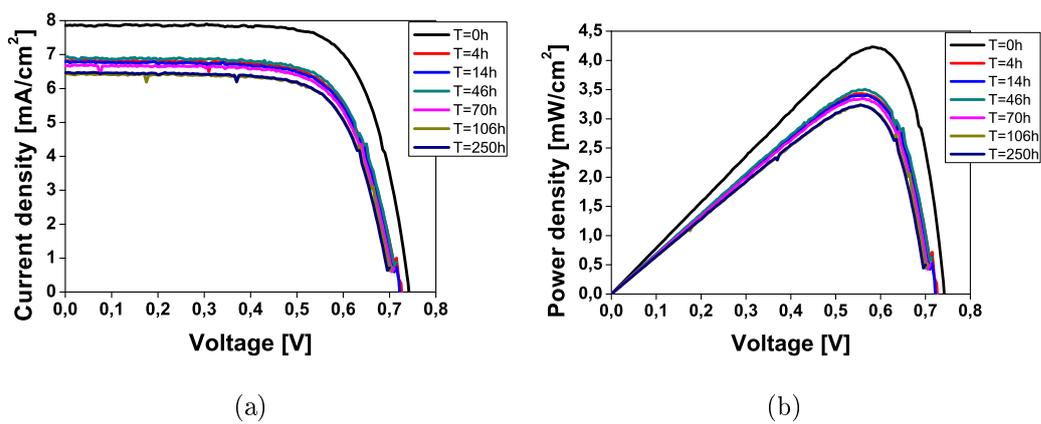


Figura 5.17: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13B misurate durante lo stress della cella 13C.

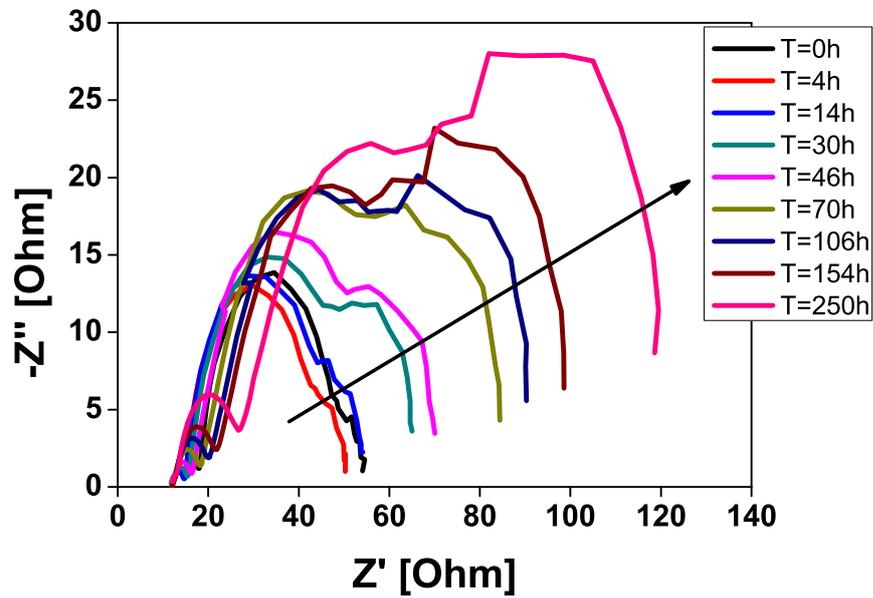


Figura 5.18: Caratteristiche EIS della cella 13A misurate durante lo stress della cella 13A.

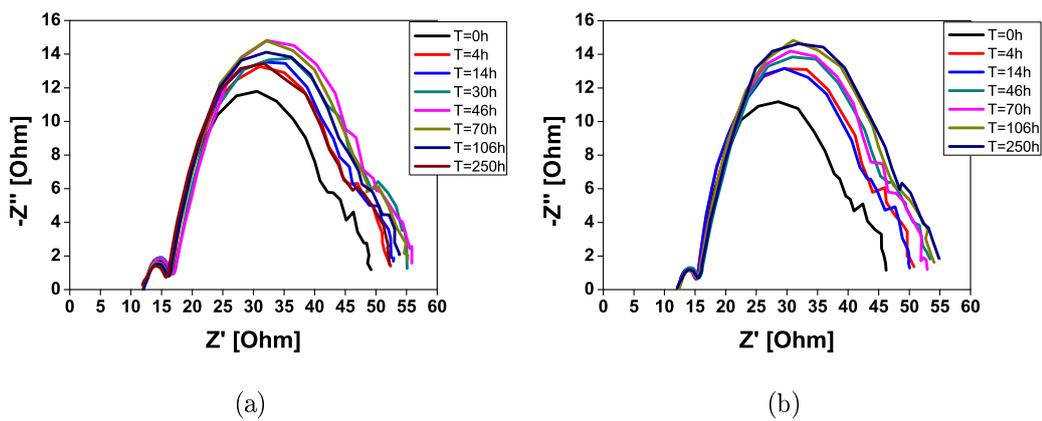


Figura 5.19: Caratteristiche EIS delle celle 13B (a) e 13C (b) misurate durante lo stress della cella 13A.

5.2.2 Stress a 15 sun della cella 13C

Il secondo stress ottico a essere effettuato sul vetrino 13 è stato quello della cella 13C a 15 sun, che ha richiesto 338 ore di esposizione distribuite su un periodo di 28 giorni. Anche nei primi passi dello stress della cella 13B è evidente un aumento della J_{SC} (figura 5.21), l'inversione di questa tendenza si ha solo dopo 30 ore di esposizione. Ciò si nota anche dalle caratteristiche J-V di questa cella, in cui solo le curve misurate dopo 52 ore di stress risultano abbondantemente sotto la curva relativa alla prima caratterizzazione (figura 5.24(a)). Un certo aumento nelle prime ore di stress si osserva anche nell'andamento dell'efficienza, che presenta un trend monotono decrescente solo a partire dalla ventesima ora di esposizione. La tensione di circuito aperto e il fill factor mostrano invece un calo deciso nella prima parte dello stress, per poi assestarsi attorno a un valore pari a circa l'80% di quello iniziale (figure 5.22 e 5.23). I valori di J_{SC} ed efficienza invece, al termine dello stress, risultano entrambi inferiori al 20% dei rispettivi valori misurati prima dell'inizio dell'esposizione. Le caratteristiche EIS hanno una tendenza simile a quella vista nello stress precedente, con un aumento della parte reale e immaginaria dell'impedenza, inoltre si osserva un'espansione della gobba più a sinistra, che indica una variazione del comportamento del dispositivo alle alte frequenze (figura 5.27). È importante notare che lo stress indiretto subito dalla cella 13B, l'altra cella del vetrino non ancora stressata, è pressoché assente rispetto a quanto visto nello stress precedente, nonostante la maggiore potenza ottica incidente. Questo fatto lo si osserva nell'andamento sia dei parametri (figure 5.20-5.23) che in quello delle caratteristiche J-V (figura 5.26) e EIS (figura 5.28(b)). I parametri e le caratteristiche della cella 13A mostrano invece sensibili variazioni (figure 5.20 e 5.28), tuttavia queste potrebbero essere determinate, più che dall'effetto dello stress indiretto, dal-

l'ormai avanzato stato di degrado della cella (250 ore di stress ottico a 12 sun).

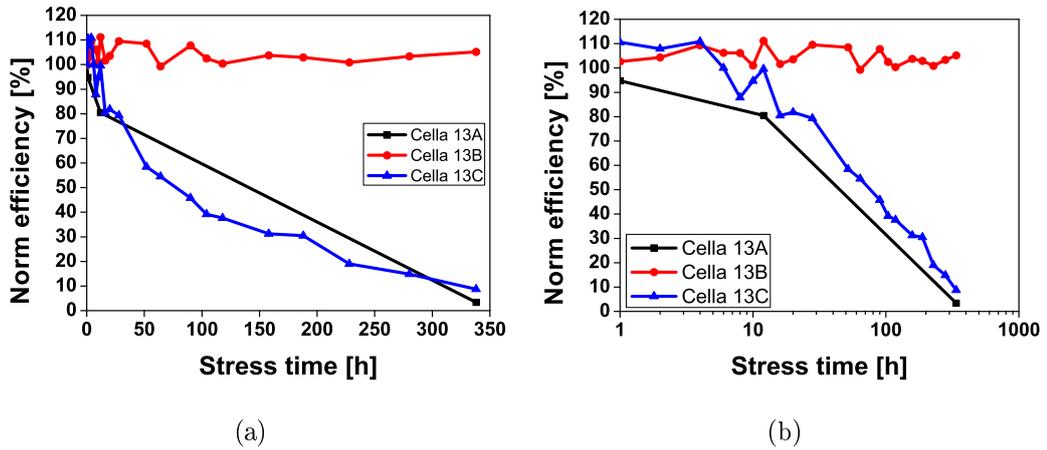


Figura 5.20: Valori di efficienza delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

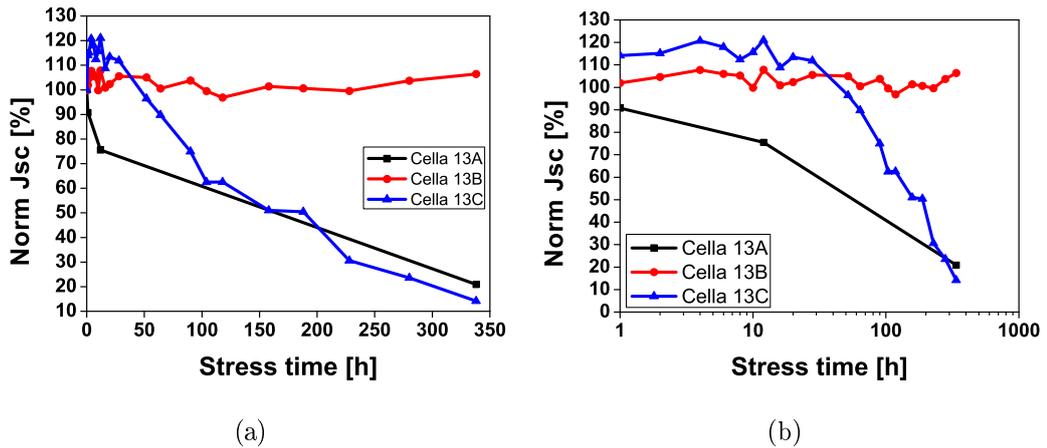


Figura 5.21: Valori di J_{SC} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare e logaritmica).

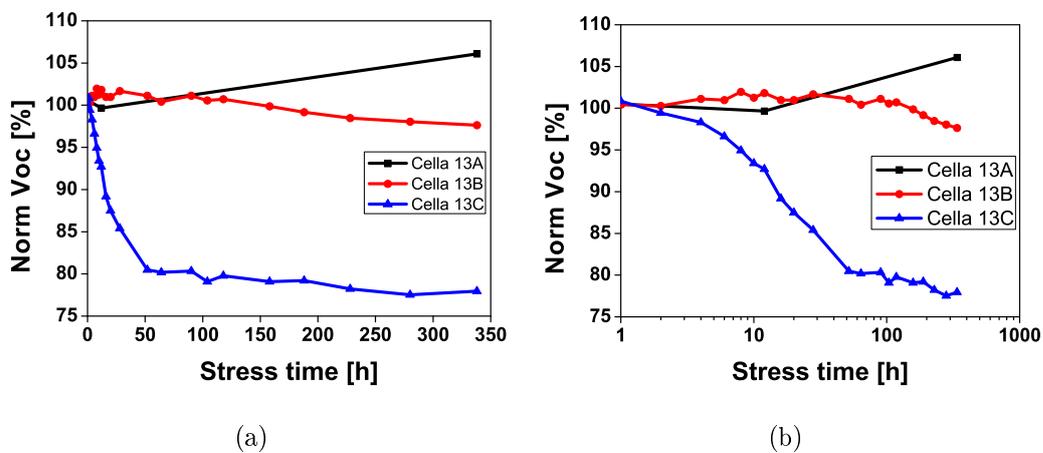


Figura 5.22: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

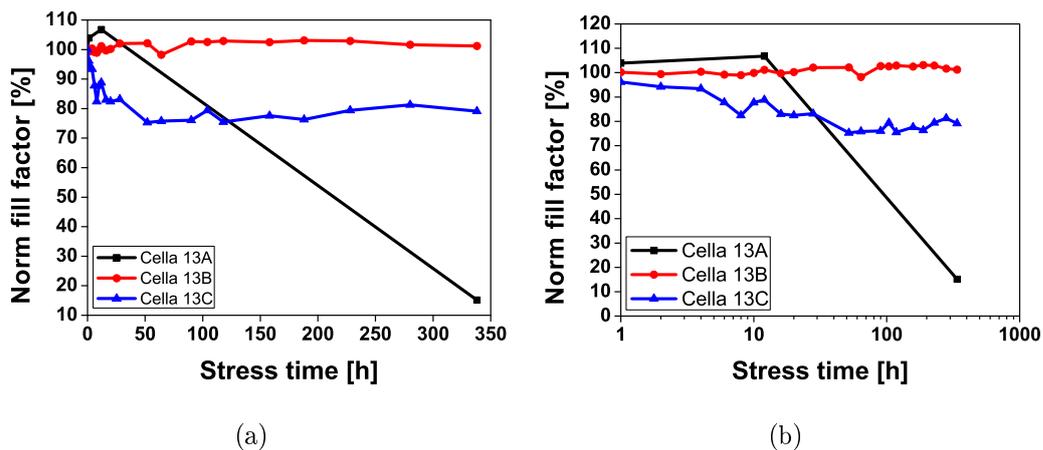


Figura 5.23: Valori di fill factor delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

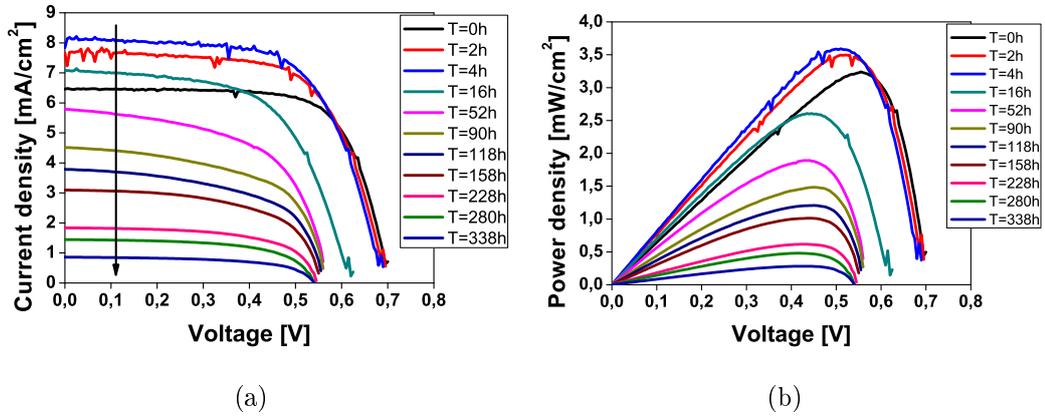


Figura 5.24: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13C misurate durante lo stress della cella 13C.

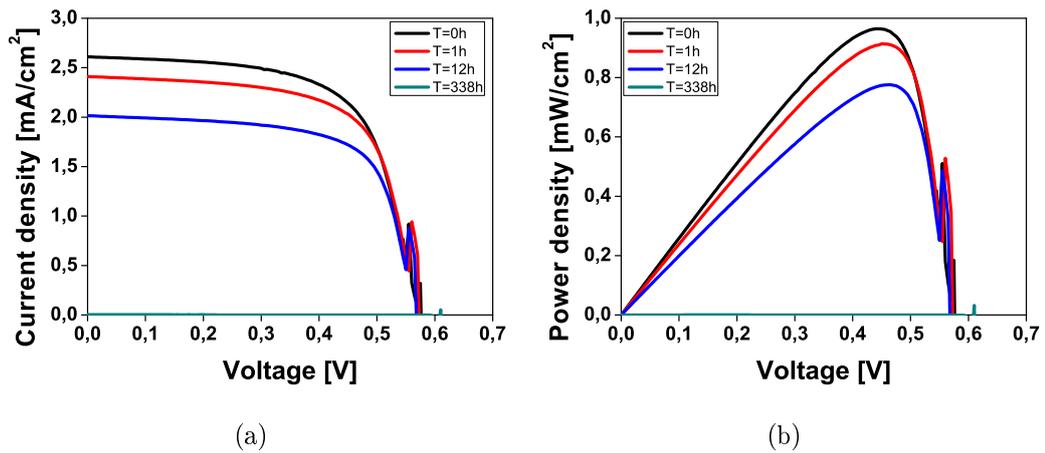


Figura 5.25: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13A misurate durante lo stress della cella 13C.

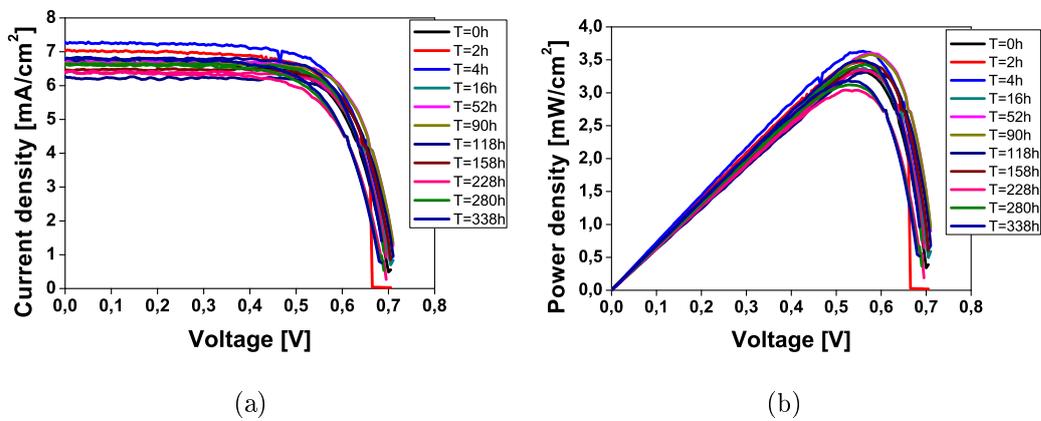


Figura 5.26: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13B misurate durante lo stress della cella 13C.

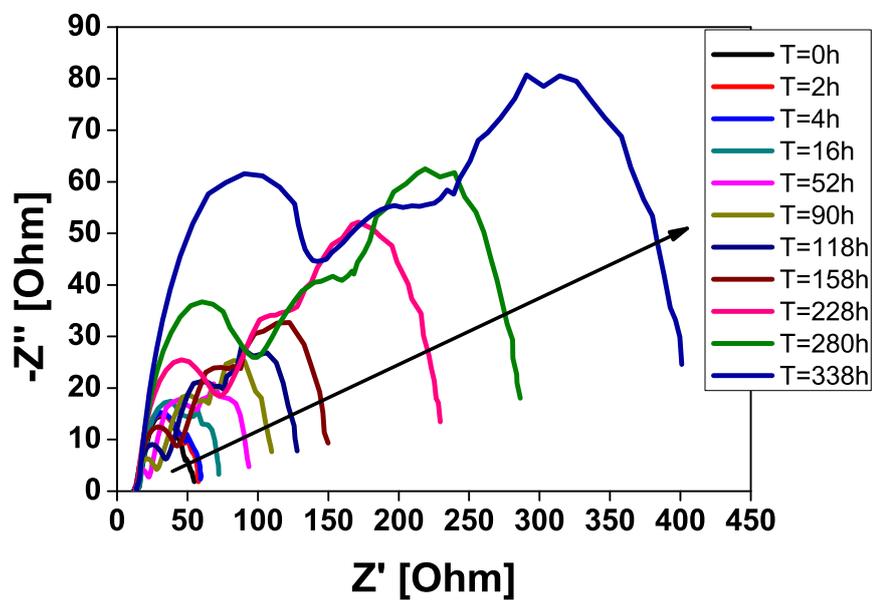


Figura 5.27: Caratteristiche EIS della cella 13C misurate durante lo stress della cella 13C.

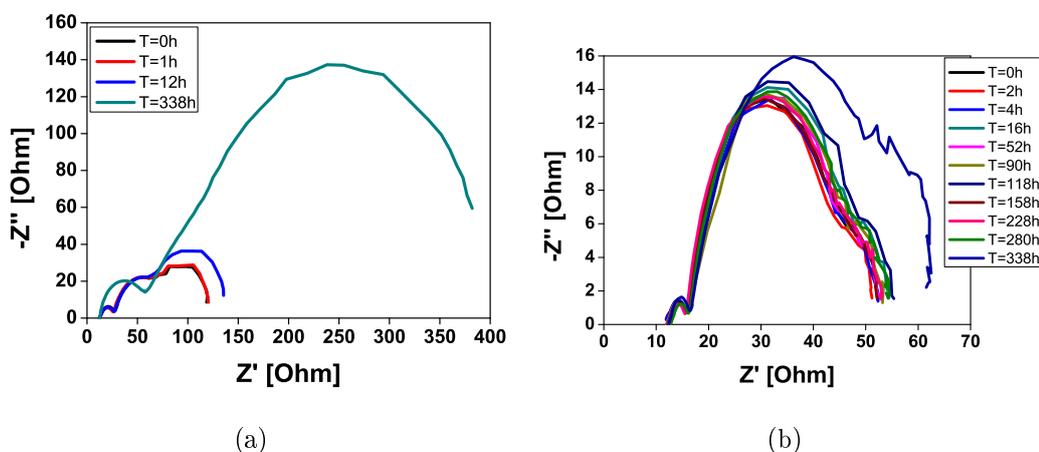


Figura 5.28: Caratteristiche EIS delle celle 13A (a) e 13B (b) misurate durante lo stress della cella 13C.

5.2.3 Stress a 8 Sun della cella 13B

L'ultimo stress ottico, effettuato sulla cella 13B utilizzando una potenza ottica pari a 8 sun, ha richiesto 314 ore di esposizione suddivise in passi distribuiti su un periodo di 30 giorni. Un contenuto aumento della J_{SC} della cella sotto stress si è riscontrato anche in questo stress (figura 5.30), il confronto con gli stress precedenti sembra legare l'entità di tale effetto alla potenza ottica incidente. Gli altri parametri presentano tutti un andamento monotono decrescente, con decrementi meno marcati di quelli osservati negli stress precedenti a potenze superiori (figure 5.29, 5.31 e 5.32). Anche gli andamenti delle caratteristiche J-V (figura 5.33) e EIS (figura 5.36), seppur con spostamenti meno evidenti, mostrano dinamiche simili a quelle riscontrate nei precedenti stress. Purtroppo lo stress è stato interrotto prematuramente e non è stato possibile degradare la cella in modo significativo, con diminuzioni dei parametri contenute entro il 15-20% dei rispettivi valori iniziali. Durante questo stress, le celle precedentemente stressate 13A e 13C hanno presentato andamenti discordanti. Le caratteristiche J-V (figura 5.34) e EIS (figura 5.37(a)) della

cella 13A evidenziano una certa stabilità del dispositivo, la cella 13C invece sembra ancora in una fase di assestamento successiva allo stress ottico a 15 sun (figure 5.35 e 5.37(b)).

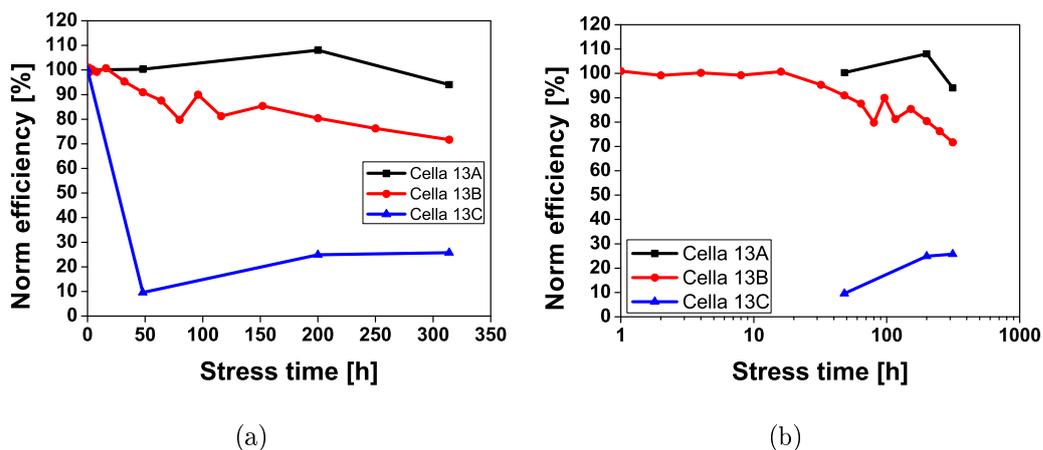


Figura 5.29: Valori di efficienza delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

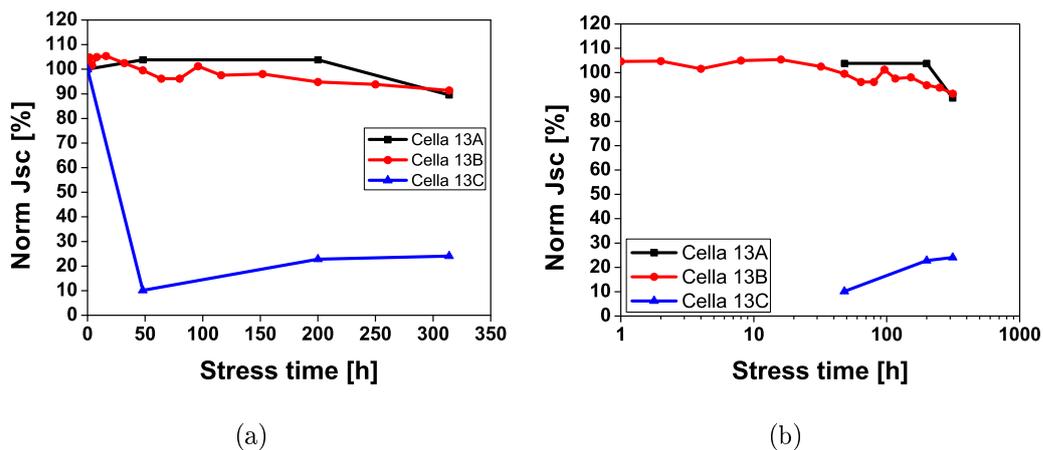


Figura 5.30: Valori di J_{SC} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

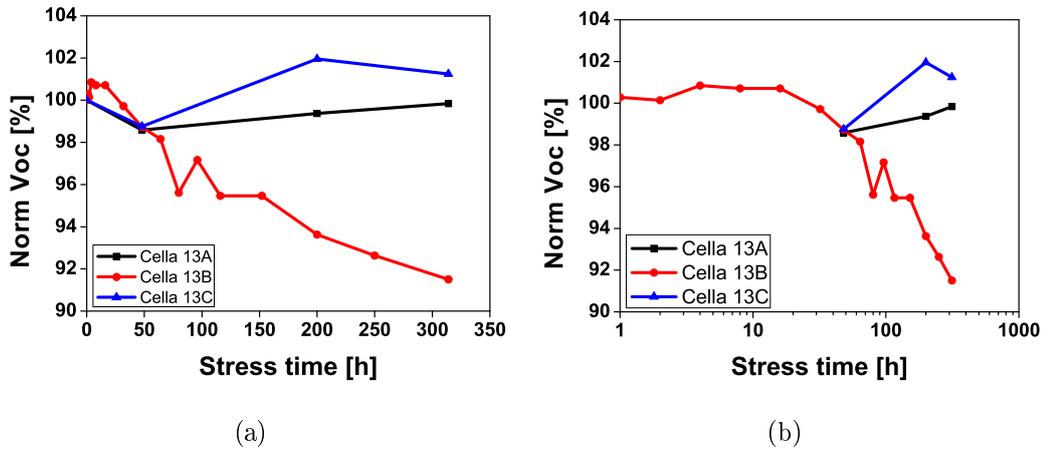


Figura 5.31: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

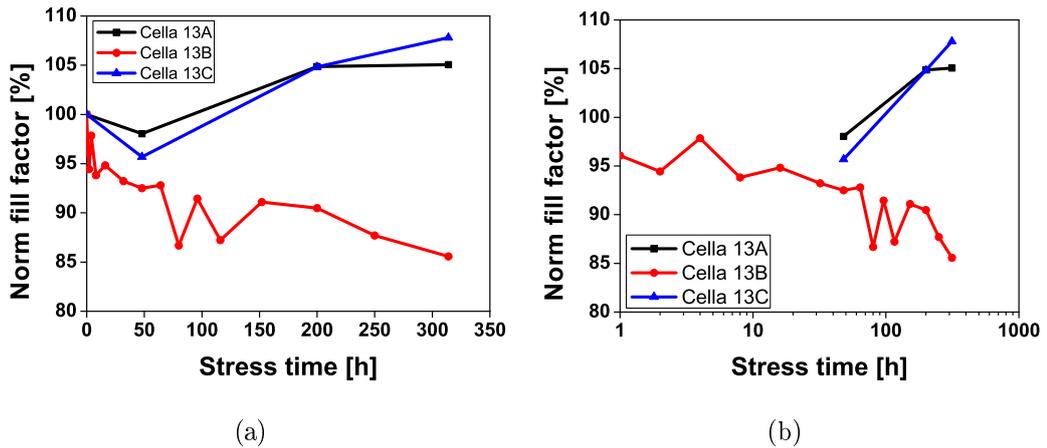


Figura 5.32: Valori di fill factor delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

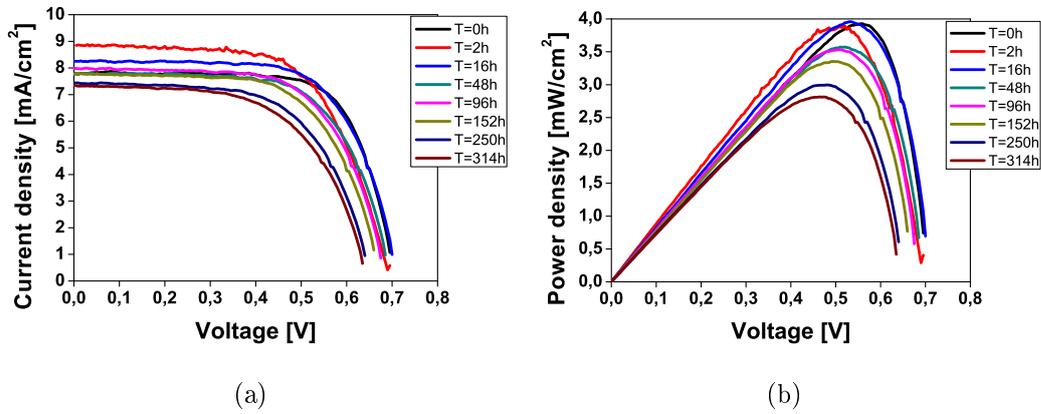


Figura 5.33: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13B misurate durante lo stress della cella 13B.

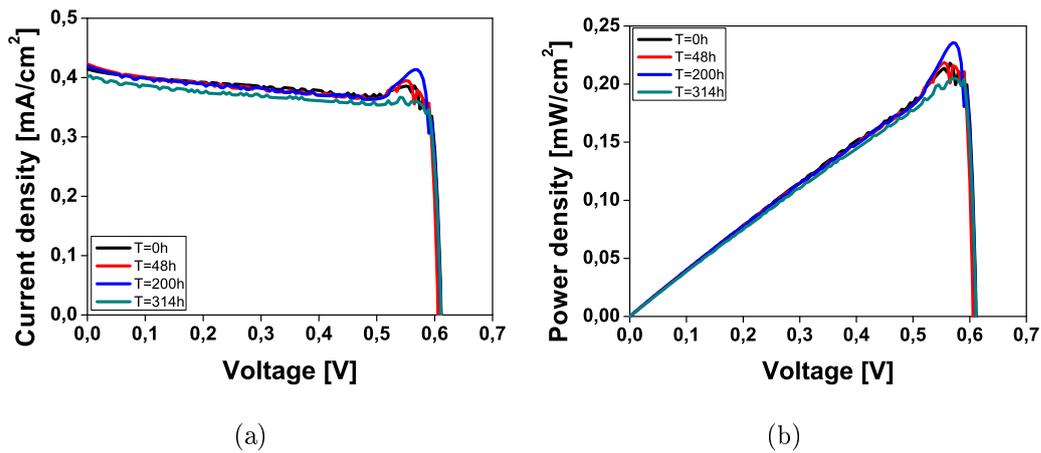


Figura 5.34: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 13A misurate durante lo stress della cella 13B.

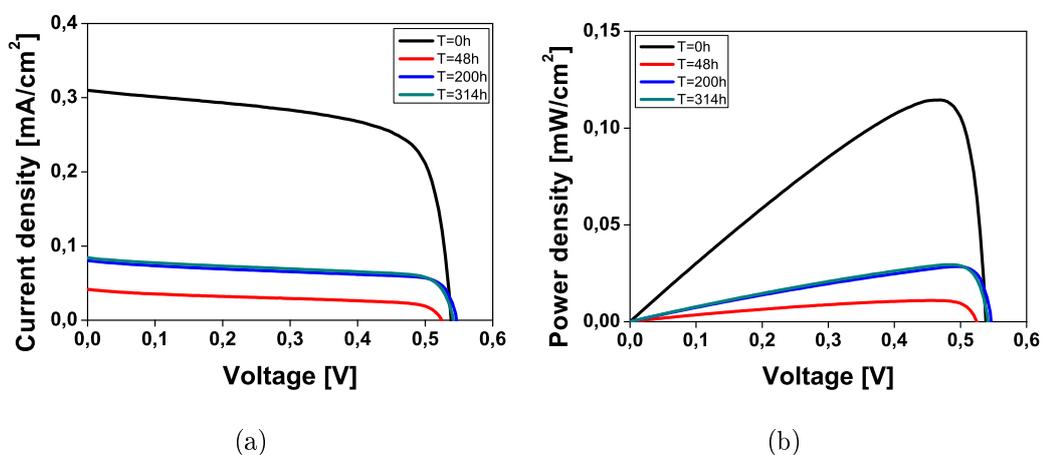


Figura 5.35: Caratteristiche $J-V$ (a) e $P_{OUT}-V$ (b) della cella 13C misurate durante lo stress della cella 13B.

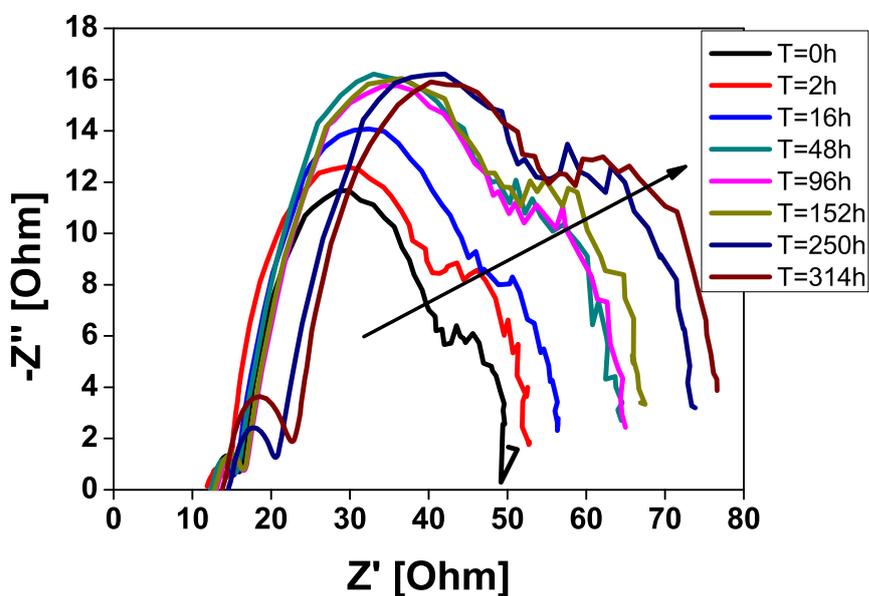


Figura 5.36: Caratteristiche EIS della cella 13B misurate durante lo stress della cella 13B.

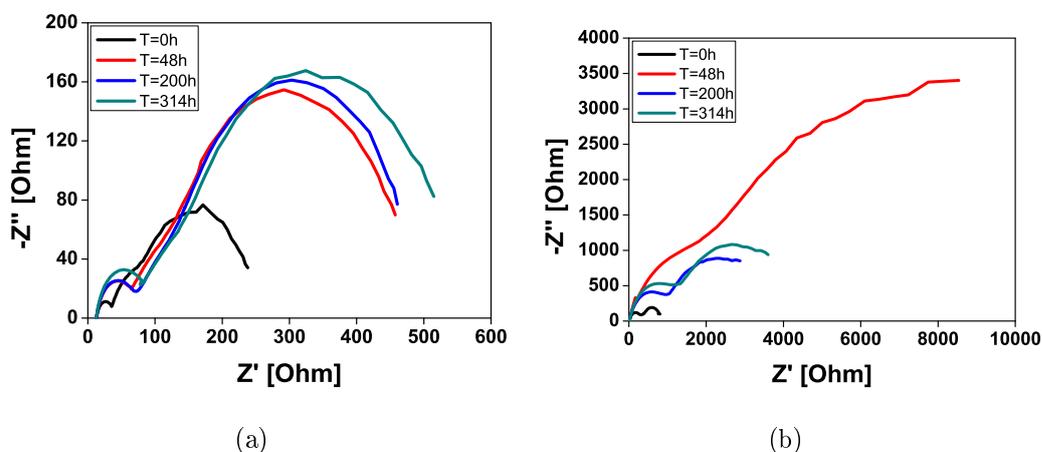


Figura 5.37: Caratteristiche EIS delle celle 13A (a) e 13C (c) misurate durante lo stress della cella 13B.

5.2.4 Confronto tra gli stress ottici del vetrino 13

In questa sezione vengono confrontati gli andamenti dei parametri delle celle 13A, 13B e 13C rilevati durante i rispettivi stress a diverse potenze ottiche. Gli andamenti dei parametri sono riportati sia in funzione delle ore di stress che in funzione dell'energia. In un'ora di esposizione a 1 sun la cella assorbe un'energia pari 90 Joule, durante gli stress ottici accelerati l'energia assorbita dalla cella in un'ora risulta ben superiore e il suo valore si ricava moltiplicando il numero di sun a cui è eseguito lo stress per l'energia assorbita in un'ora a 1 sun (90[J]). L'energia fornita alla cella in un'ora di esposizione a 15 sun risulta quasi il doppio di quella fornita a una potenza di 8 sun, di questo fatto si è tenuto conto nel confronto tra gli stress a diversa potenza ottica, scegliendo di graficare i parametri anche in funzione dell'energia assorbita. Nelle figure 5.38-5.41 sono riportati gli andamenti dei parametri in funzione delle ore di stress.

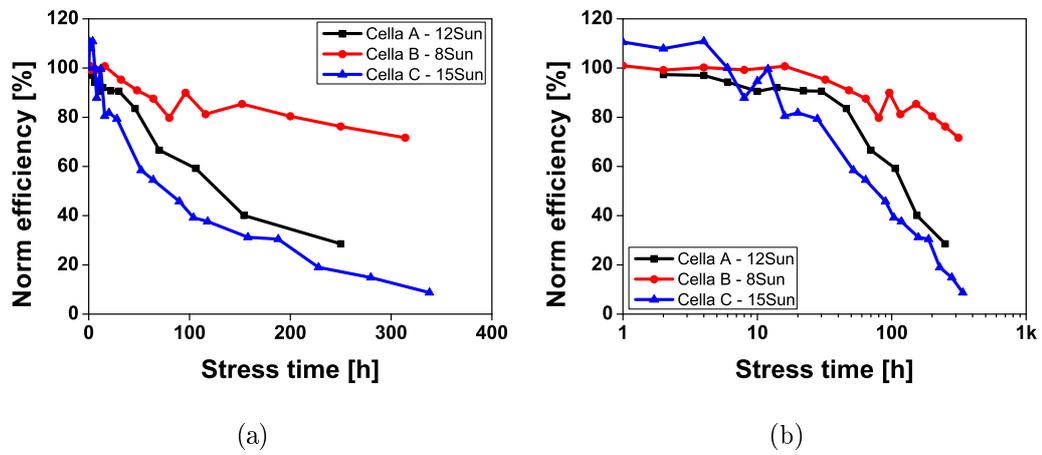


Figura 5.38: Valori di efficienza delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

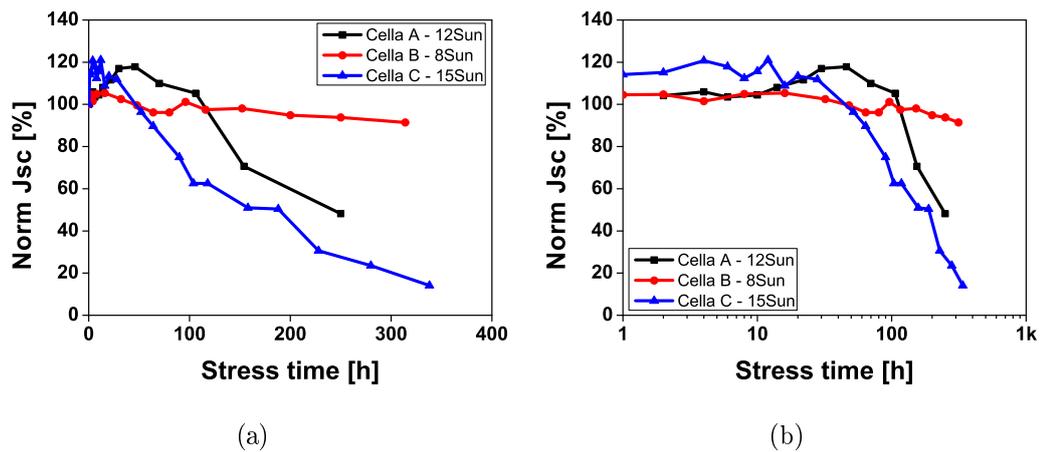


Figura 5.39: Valori di J_{sc} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

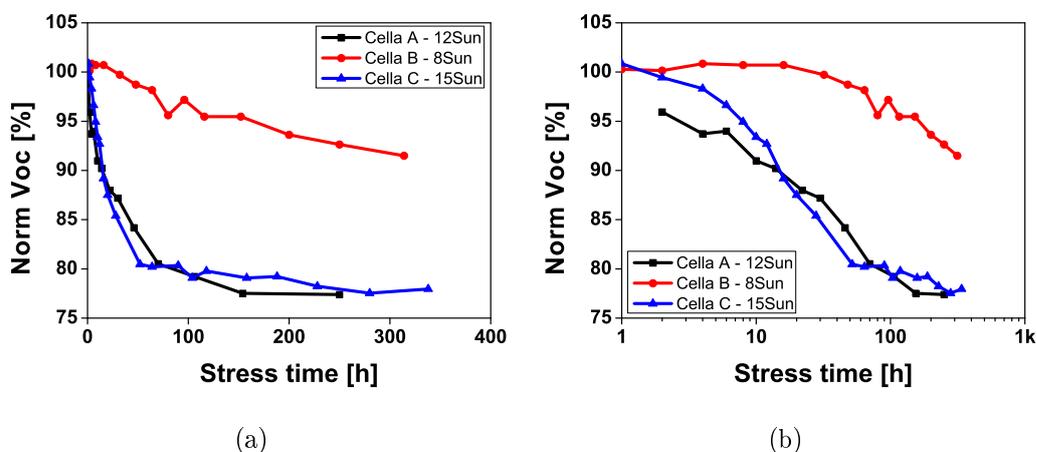


Figura 5.40: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

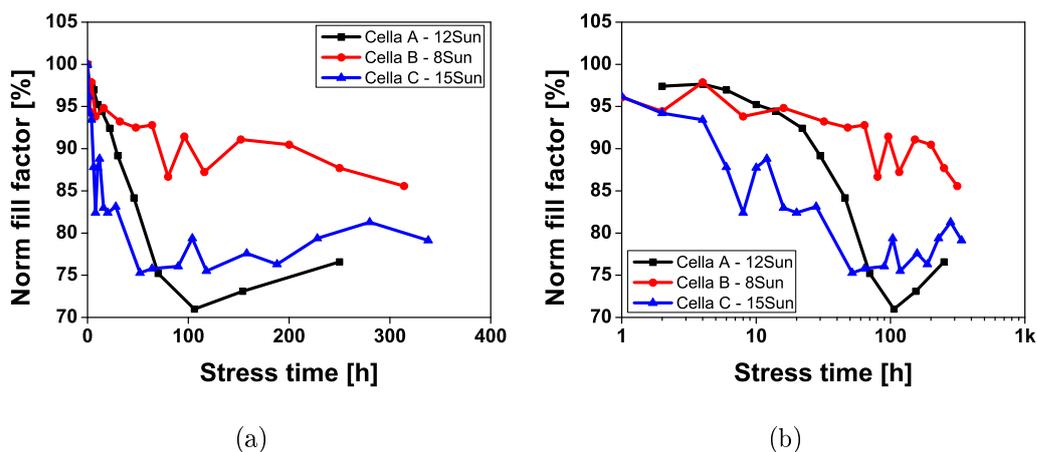


Figura 5.41: Valori di fill factor delle celle del vetrino 13 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

Le curve dei parametri relativi agli stress a 12 e 15 sun risultano molto vicine, per alcuni parametri, come la J_{SC} e il fill factor, si nota una diminuzione un pò più marcata per lo stress a 15 sun (figure 5.39 e 5.41), mentre per altri, come l'efficienza e la V_{OC} , le differenze sono molto più contenute. Gli andamenti dei parametri della cella 13B, stressata a 8 sun, si discostano

sensibilmente da quelli delle altre due celle, manifestando un degrado più lento. Le curve dei parametri misurati durante i tre stress sono quindi, nel loro complesso, coerenti con le aspettative, mostrando che i danni più consistenti, a parità di ore di esposizione, sono stati provocati dagli stress a potenza più elevata. La figura 5.39, che riporta gli andamenti della J_{SC} delle tre celle, evidenzia le differenze tra gli incrementi osservati nei primi passi degli stress, in termini di entità e durata di questo effetto. Questo aumento transitorio sembra concentrarsi maggiormente nelle prime ore di stress quanto più è elevata la potenza della radiazione incidente, l'incremento di corrente, per lo stress a 15 sun, è infatti superiore al 20%. Sono ora riportati i confronti degli andamenti dei parametri in funzione dell'energia fornita, sono presenti delle variazioni nelle posizioni reciproche delle varie curve rispetto a quelle in funzione delle ore di stress (figure 5.42-5.45). Nel complesso, si può ancora notare una maggiore entità del degrado provocato dagli stress ottici a potenza più elevata. Ciò porta a ipotizzare che, a parità di energia fornita alla cella, gli stress condotti a potenze superiori provochino un danno più consistente.

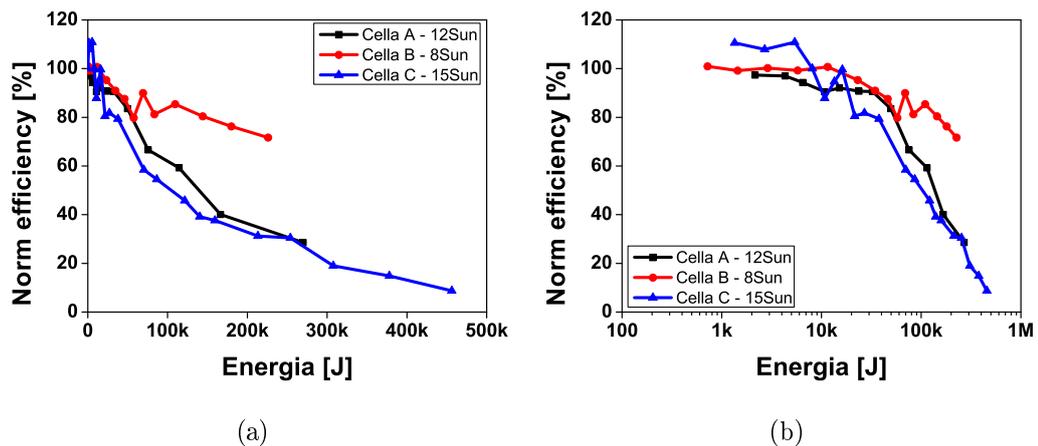


Figura 5.42: Valori di efficienza delle celle del vetrino 13 in funzione dell'energia fornita (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

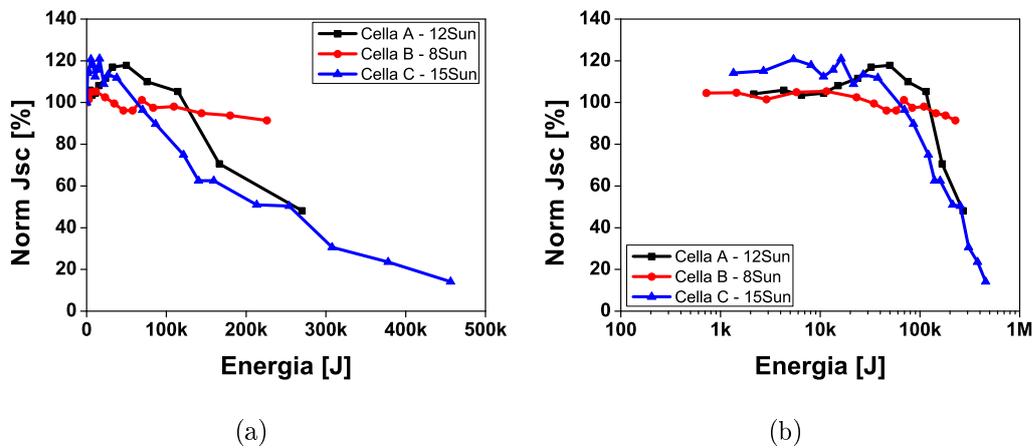


Figura 5.43: Valori di J_{SC} delle celle del vetrino 13 in funzione dell'energia fornita (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

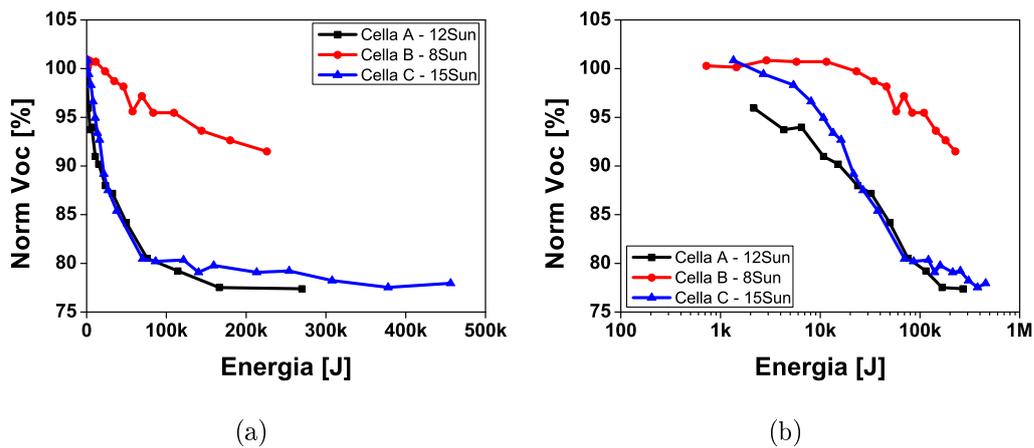


Figura 5.44: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 13 in funzione dell'energia fornita (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

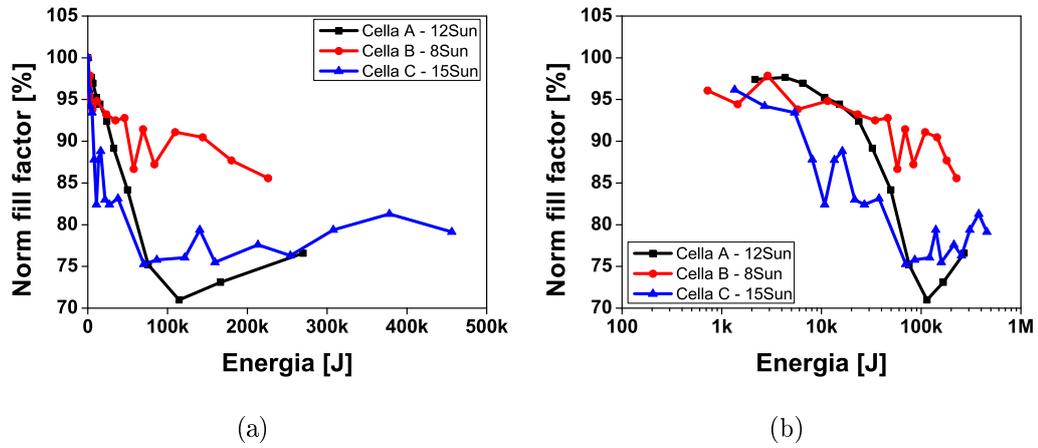


Figura 5.45: Valori di fill factor delle celle del vetrino 13 in funzione dell'energia fornita (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

Dal confronto tra i degradi rilevati per le diverse potenze ottiche, è possibile fare una proiezione del degrado nelle normali condizioni di funzionamento delle celle, con potenze ottiche incidenti inferiori o al più uguali a 1 sun. La figura 5.46 mostra gli andamenti delle efficienze in funzione dell'energia, durante gli stress ottici delle celle del vetrino 13, con i relativi fit di tipo esponenziale decrescente.

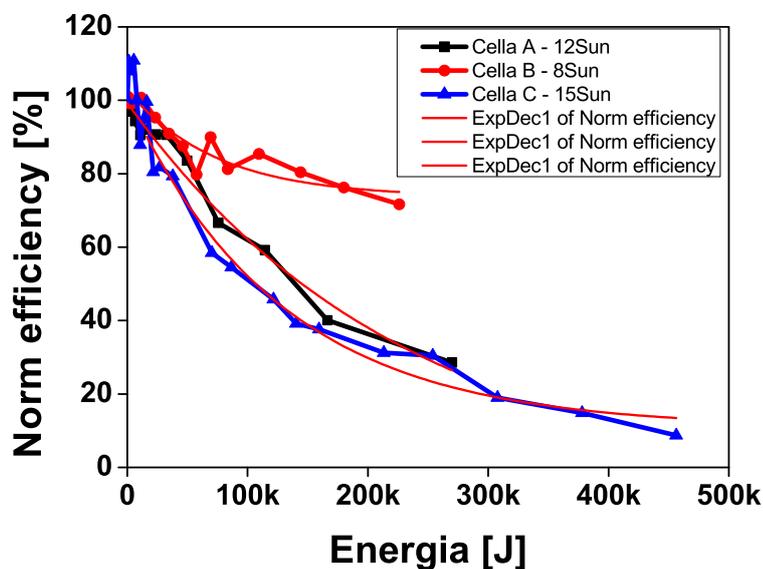


Figura 5.46: Fit esponenziali decrescenti per gli andamenti delle efficienze delle celle 13A, 13B e 13C.

Il programma di analisi dei dati fornisce i valori dei parametri della funzione esponenziale decrescente:

$$y = A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + y_0$$

che meglio approssima l'andamento dei parametri della cella in esame. Invertendo la formula si possono determinare, per ciascuno stress, i valori di energia necessaria al raggiungimento di una certa percentuale di degrado. I valori di energia calcolati, che risultano una funzione decrescente della potenza ottica, sono riportati, come ordinate, nel grafico in figura 5.47.

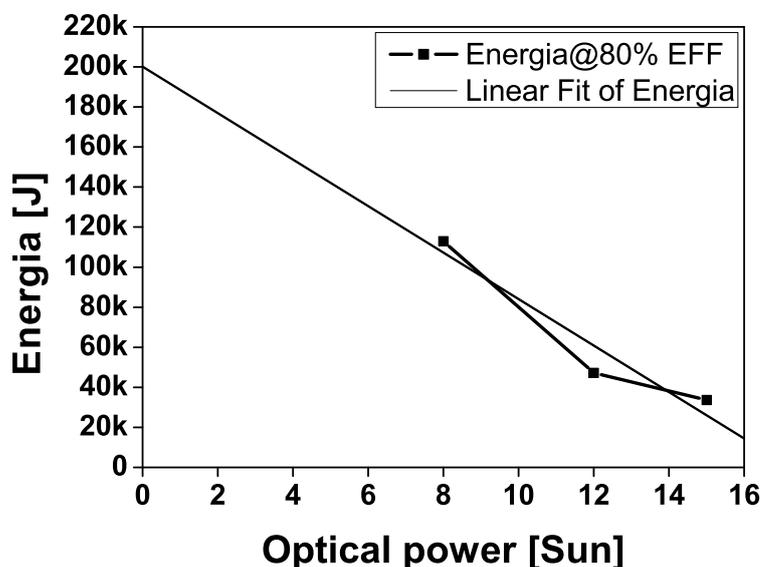


Figura 5.47: Valori di energia per cui si ottiene una diminuzione di efficienza del 20% in funzione della potenza ottica.

La retta che approssima l'andamento individuato dai punti, può essere usata per determinare i valori di energia necessari per ottenere lo stesso degrado con potenze ottiche incidenti minori o uguali a 1 sun. Con una potenza ottica pari a 1 sun, si calcola che, per riscontrare un calo di efficienza del 20%, è necessario fornire alla cella 188000 Joule di energia, che corrispondono a più di 2000 ore di esposizione. Questa è una stima decisamente approssimativa, a causa degli insufficienti stress a disposizione per determinare con accuratezza la funzione che lega energia e potenza ottica e per l'assenza di una statistica su un numero maggiore di dispositivi.

5.3 Stress termico

Gli stress termici sono effettuati con lo scopo di verificare la stabilità di questi dispositivi anche a elevate temperature di esercizio. Un grande prob-

lema delle celle DSSC è rappresentato dall'espansione dell'elettrolita alle alte temperature che, unita alle difficoltà nel confinare tale liquido tra i due vetri di supporto, pregiudica l'affidabilità di questo tipo di celle. Questi stress permettono inoltre di ottenere ulteriori informazioni sullo stress termico passivo che si è riscontrato durante gli stress ottici sul vetrino 13. Le temperature scelte per lo stress sono 60°C e 70°C, prossime a quella usata nei test di affidabilità alle alte temperatura previsti dalla normativa (85°C). Durante la permanenza in forno le celle sono mantenute al buio e non sono collegate ad alcun carico, al termine del passo di stress il vetrino viene lasciato raffreddare per almeno un'ora, per garantire che le celle vengano caratterizzate sempre alla stessa temperatura. Il raffreddamento viene sempre effettuato ad una temperatura non inferiore a 25°C, per non esporre la cella a eccessivi sbalzi termici. Per questi due stress sono utilizzati i vetri 5 e 7 del secondo set, alla prima caratterizzazione entrambe le celle C dei due vetri si sono rivelate non funzionanti; di seguito sono riportati gli andamenti dei parametri e delle caratteristiche delle celle 5A e 5B stressate a 60°C e delle celle 7A e 7B stressate a 70°C.

5.3.1 Stress a 60°C del vetrino 5

L'aumento di J_{SC} osservato nel corso degli stress ottici risulta appena accennato solo nella cella 5B, mentre nella cella 5A questo fenomeno non è presente, come confermano anche le curve J-V relative alle due celle nelle figure 5.52(a) e 5.53(a). Efficienza e V_{OC} mostrano andamenti monotoni decrescenti abbastanza simili per le due celle del vetrino, il degrado dei due parametri, dopo 600 ore di stress, risulta del 10% per la V_{OC} e di circa il 50% per l'efficienza (figure 5.48 e 5.50). Il fill factor non presenta invece un andamento definito e termina lo stress con un valore di poco superiore

a quello di partenza (figura 5.51). Più contenuti sono gli spostamenti delle caratteristiche EIS, con un lieve aumento della parte reale dell'impedenza negli ultimi passi di stress (figura 5.54).

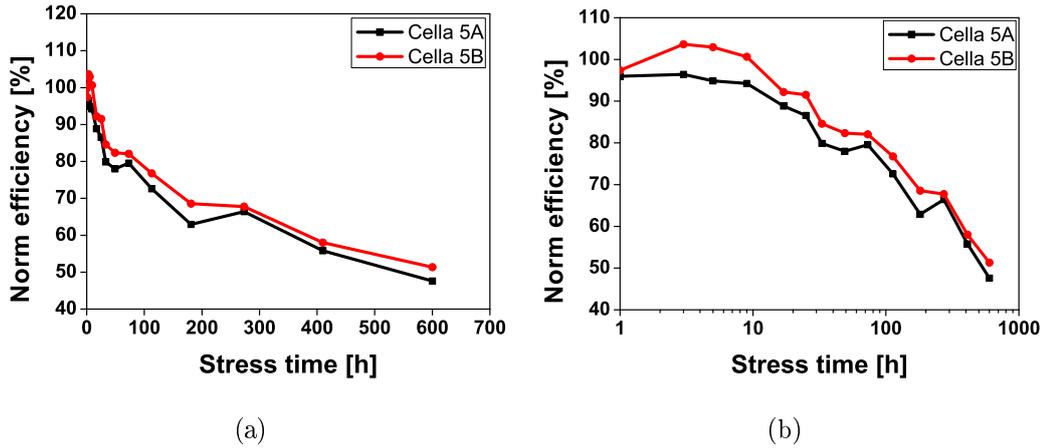


Figura 5.48: Valori di efficienza delle celle del vetrino 5 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

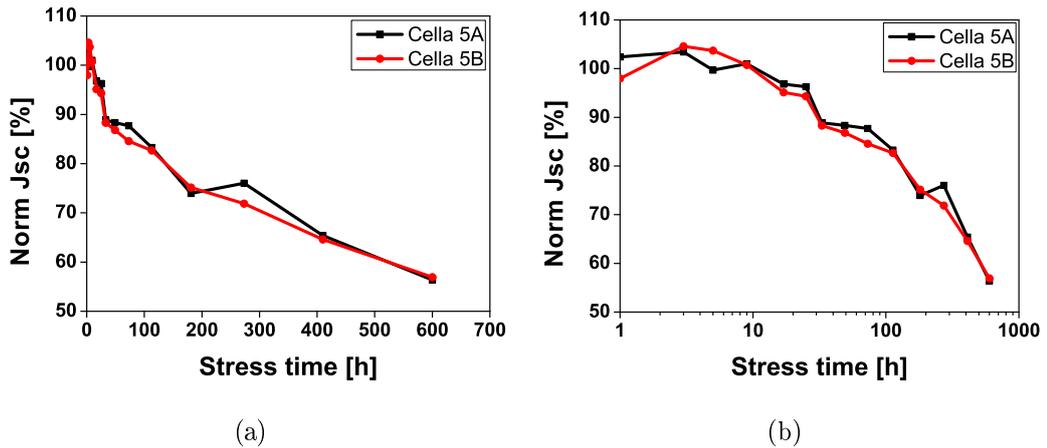


Figura 5.49: Valori di J_{sc} delle celle del vetrino 5 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

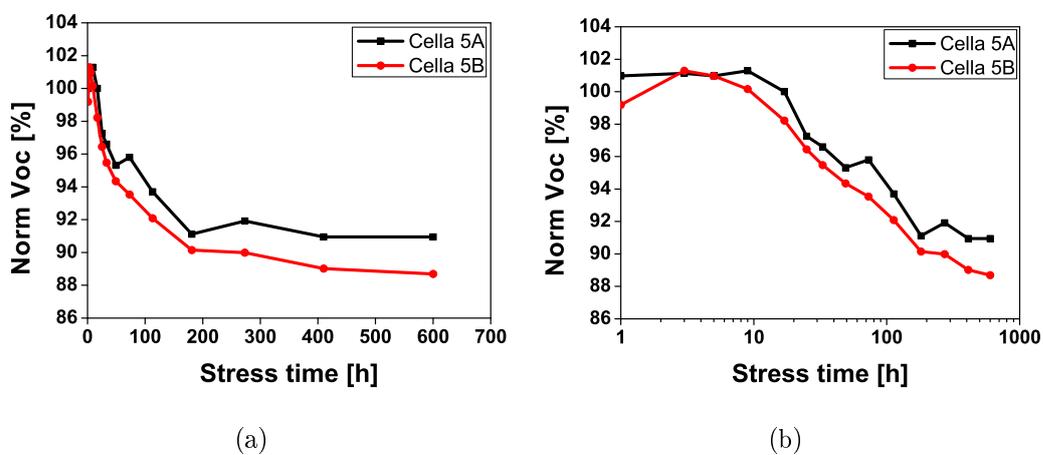


Figura 5.50: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 5 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

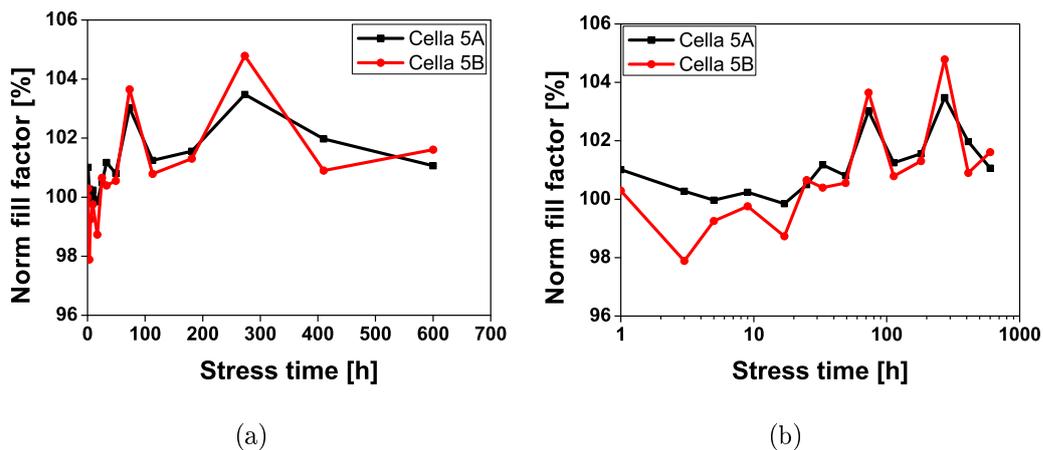


Figura 5.51: Valori di fill factor delle celle del vetrino 5 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

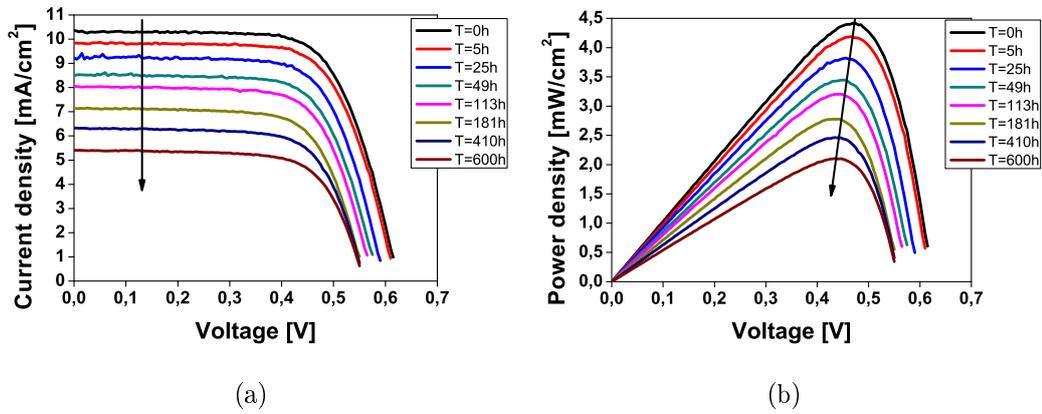


Figura 5.52: Caratteristiche $J-V$ (a) e $P_{OUT}-V$ (b) della cella 5A misurate durante lo stress termico a 60°C.

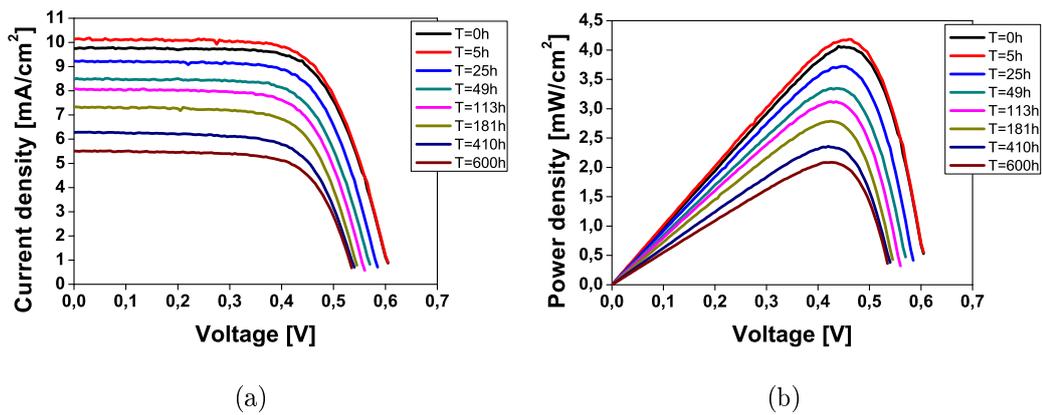


Figura 5.53: Caratteristiche $J-V$ (a) e $P_{OUT}-V$ (b) della cella 5B misurate durante lo stress termico a 60°C.

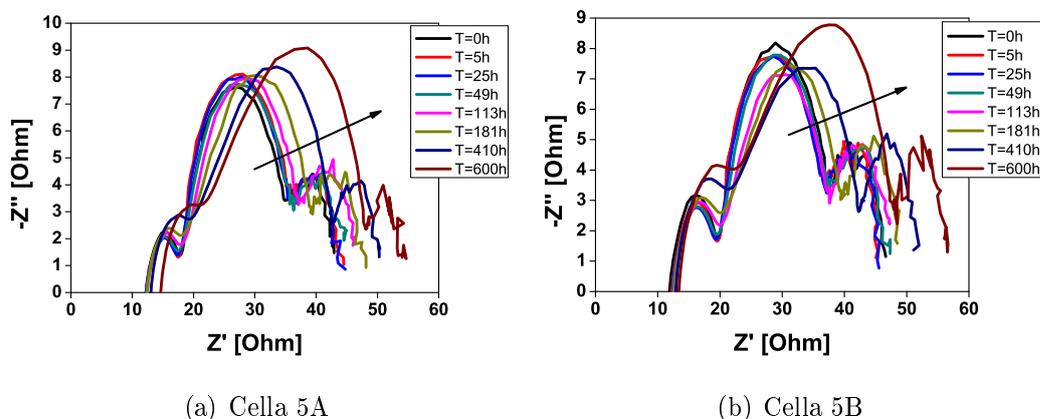


Figura 5.54: Caratteristiche EIS del vetrino 5 misurate durante lo stress termico a 60°C .

5.3.2 Stress a 70°C del vetrino 7

Le diminuzioni dei parametri osservati durante lo stress termico a 70°C sono nettamente più consistenti del precedente stress, efficienza e J_{SC} dopo circa 300 ore perdono più dell'80% dei rispettivi valori iniziali (figure 5.55 e 5.56). V_{OC} e fill factor mostrano riduzioni più contenute, attorno al 10-20%, con un decremento più accentuato nelle prime ore per la V_{OC} e nella seconda metà dello stress per il fill factor (figure 5.57 e 5.58). Gli andamenti dei parametri delle due celle sono piuttosto simili tra loro solo fino alla decima ora, dopo la quale nella cella A si verifica un deciso degrado di tutti i parametri, come si può riscontrare anche nelle caratteristiche J-V e EIS nelle figure 5.61 e 5.63(a). Dalle foto eseguite al microscopio, si nota nella cella 7A, dopo circa cinquanta ore di stress, l'assenza di buona parte dell'elettrolita, che l'esposizione ad alta temperatura ha reso instabile favorendone la fuoriuscita dal dispositivo (figura 5.59(b)). Il medesimo fenomeno non è accaduto invece nella cella 7B, il cui elettrolita rimane confinato all'interno della cella (figura 5.60(b)). Non si è verificato, durante il degrado di questo vetrino, l'aumento

di corrente osservato negli stress precedenti.

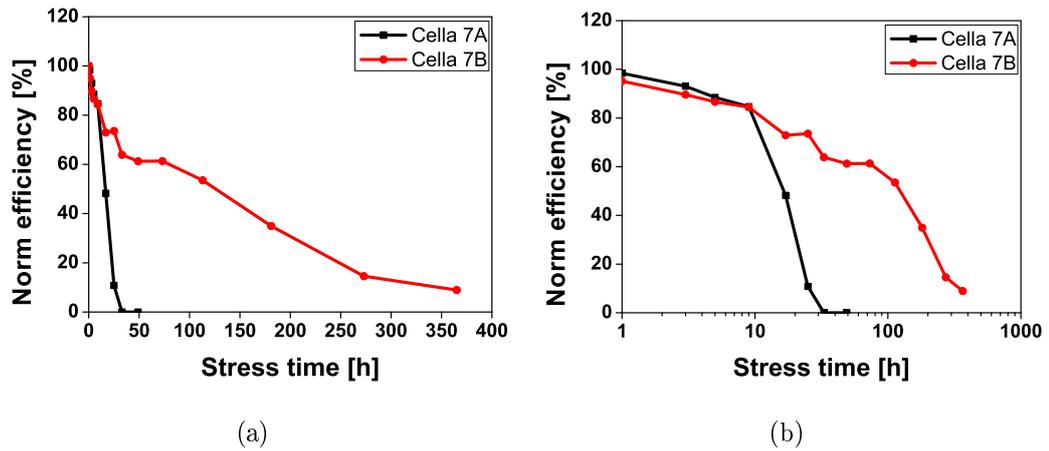


Figura 5.55: Valori di efficienza delle celle del vetrino 7 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

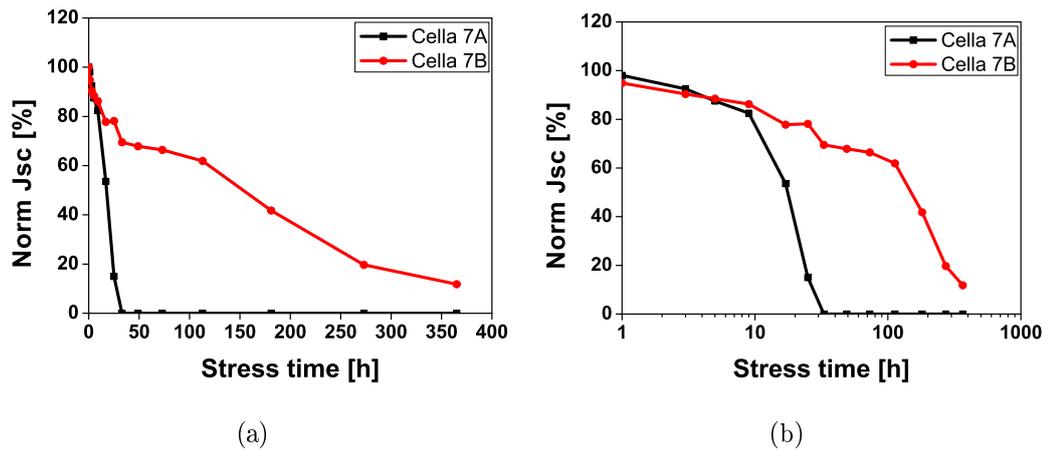


Figura 5.56: Valori di J_{sc} delle celle del vetrino 7 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

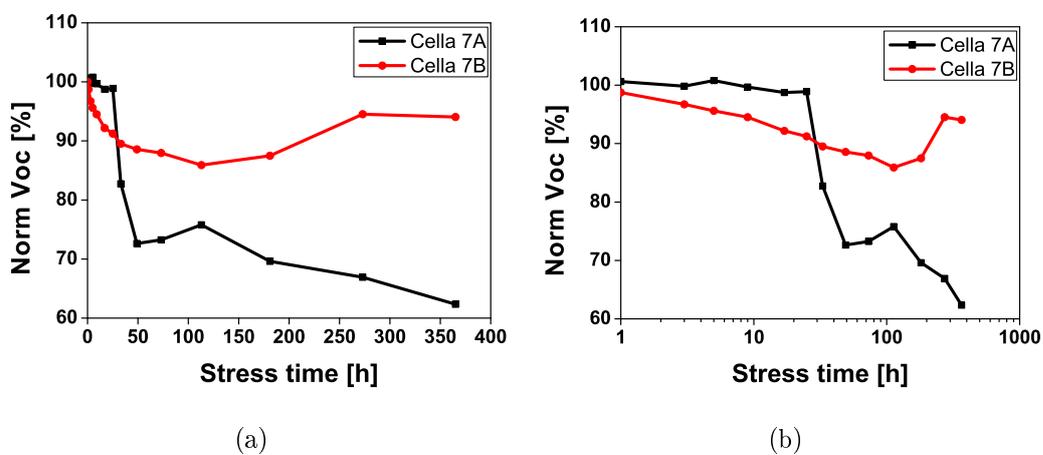


Figura 5.57: Valori di V_{OC} delle celle del vetrino 7 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

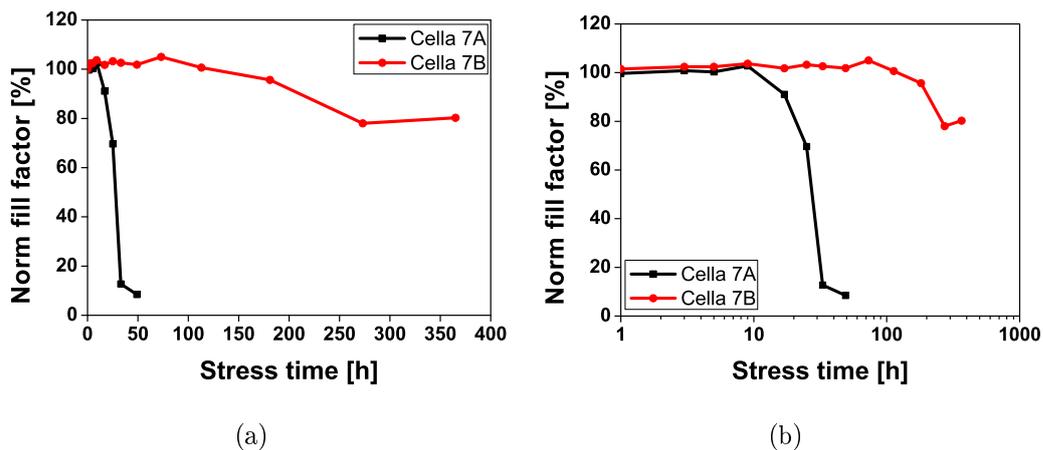


Figura 5.58: Valori di fill factor delle celle del vetrino 7 in funzione delle ore di stress (in scala lineare (a) e logaritmica (b)).

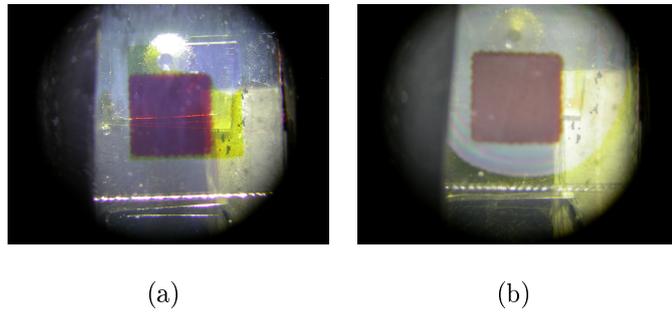


Figura 5.59: Immagini della cella 7A dopo 3 ore (a) e dopo 49 ore (b) di stress termico a 70°C .

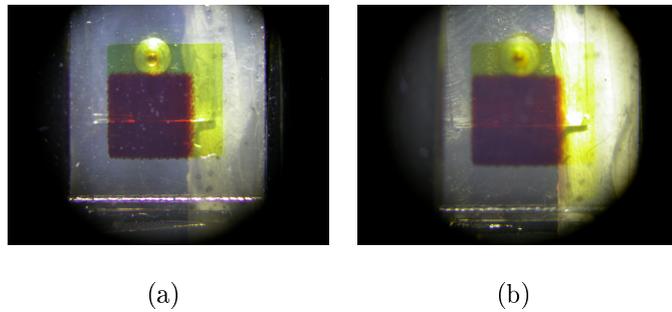


Figura 5.60: Immagini della cella 7B dopo 3 ore (a) e dopo 49 ore (b) di stress termico a 70°C .

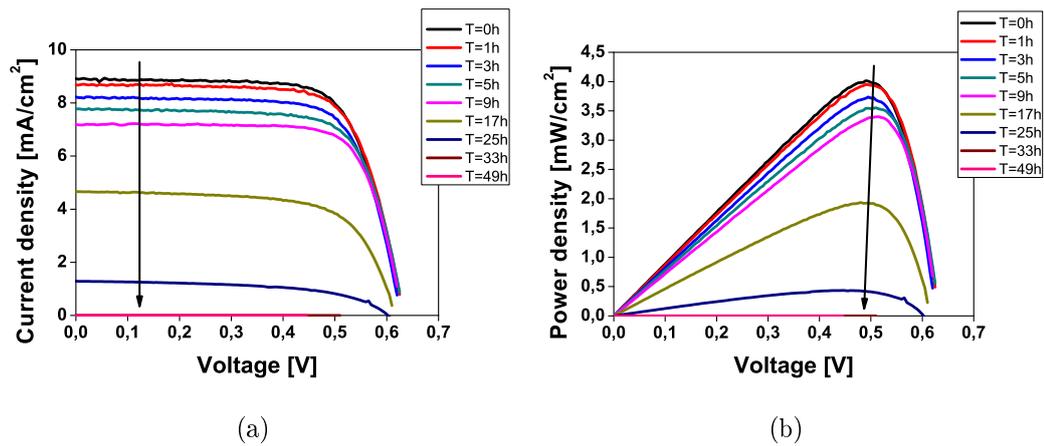


Figura 5.61: Caratteristiche J - V (a) e P_{OUT} - V (b) della cella 7A misurate durante lo stress termico a 70°C .

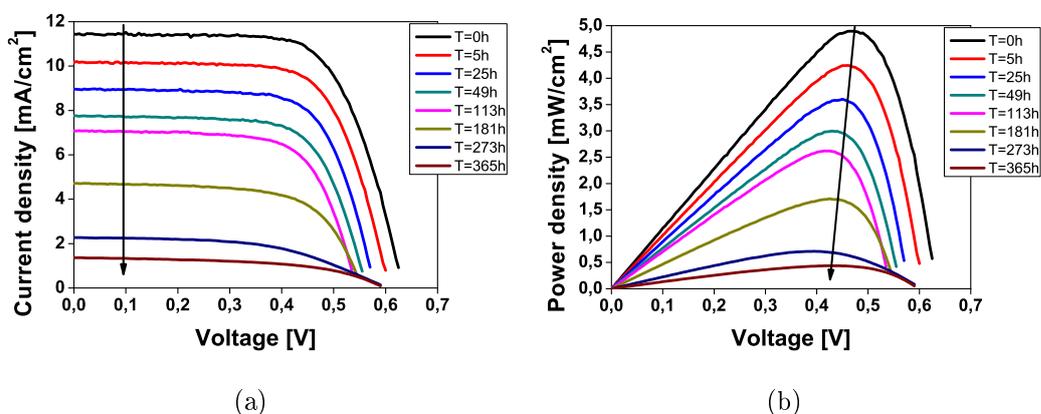


Figura 5.62: Caratteristiche $J-V$ (a) e $P_{OUT}-V$ (b) della cella 7B misurate durante lo stress termico a 70°C.

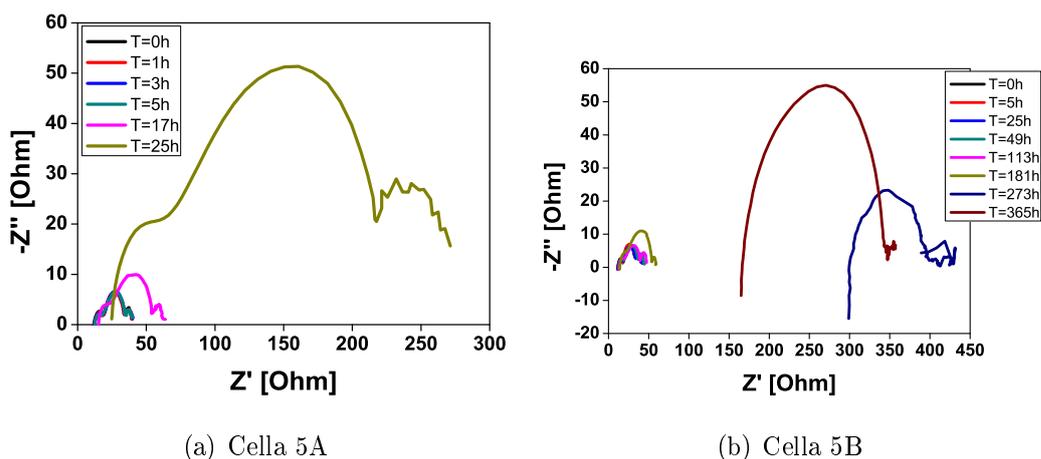


Figura 5.63: Caratteristiche EIS del vetrino 7 misurate durante lo stress termico a 70°C.

5.4 Conclusioni

L'attività svolta in laboratorio durante la stesura di questa tesi ha avuto come obiettivo lo studio dell'affidabilità di celle solari a colorante organico. Per valutare il loro degrado, causato dall'utilizzo e dall'esposizione alla radiazione solare e al calore, i dispositivi sono stati sottoposti a stress ottici accelerati e

a stress termici. Gli stress ottici accelerati sul vetrino 13, sono stati preceduti dalle caratterizzazioni a diversa potenza ottica che hanno permesso di analizzare il comportamento delle celle quando sono illuminate a potenze superiori a 1 sun. Le caratteristiche EIS relative a potenze ottiche superiori a 4 sun hanno mostrato un progressivo accentuarsi della gobba legata alla risposta della cella alle basse frequenze. Il corrispondente aumento di parte reale e immaginaria dell'impedenza per tali frequenze, potrebbe essere determinato dalla limitata velocità di diffusione delle specie ioniche della coppia redox all'interno dell'elettrolita. A elevate potenze ottiche aumenta il numero di elettroni fotoeccitati e poi promossi nella banda di conduzione del biossido di titanio. Tuttavia, se i processi ionici che avvengono nell'elettrolita non sono abbastanza rapidi, la concentrazione di ioni ioduro che si trovano all'interfaccia tra colorante ed elettrolita non è sufficiente a rifornire di elettroni tutte le molecole di colorante ossidate. Questo causa una riduzione del numero di molecole di colorante che possono contribuire efficacemente alla produzione della fotocorrente. La presenza di un elevato numero di molecole di colorante ossidate è particolarmente dannosa per l'efficienza della cella poiché :

- aumenta la ricombinazione degli elettroni iniettati nel biossido di titanio con le molecole di colorante ossidate, con una conseguente diminuzione della corrente fotogenerata che raggiunge l'elettrodo di catodo;
- le molecole di colorante che non reagiscono rapidamente con uno ione ioduro possono essere ulteriormente ossidate, modificando irreversibilmente la loro struttura chimica e pregiudicando la loro efficienza di conversione.

Il degrado del colorante, causato dalla lentezza della diffusione degli ioni ioduro verso l'interfaccia tra colorante ed elettrolita, potrebbe essere la causa

del fattore di accelerazione del degrado all'aumentare della potenza ottica usata per lo stress. Maggiore è la potenza incidente, maggiore è la carenza di ioni in grado di reintegrare gli elettroni delle molecole di colorante e quindi maggiore risulta il danno provocato alla cella. I successivi stress ottici, condotti a diverse potenze per ciascuna cella del vetrino 13, ha confermato questa ipotesi, mostrando che, a parità di energia fornita alla cella, gli stress ottici a potenza elevata degradano più rapidamente i dispositivi. Quindi la previsione della quantità di energia che una cella di questo tipo può assorbire a 1 sun prima di subire un degrado del 20%, calcolata con un fit lineare dei punti relativi alle diverse potenze ottiche, si rivela piuttosto conservativa. L'insufficiente velocità di diffusione delle specie ioniche dell'elettrolita, può spiegare anche la temporaneità dei danni provocati dagli stress ottici a elevata potenza, soprattutto durante i brevi passi della prima parte dello stress. La cella infatti, nelle ore successive alla fine dello stress, tende a migliorare progressivamente le sue caratteristiche, recuperando una parte o la totalità del danno provocato dal passo di stress precedente. Questo processo rigenerativo può essere legato alla riequilibrio delle concentrazioni delle specie ioniche della coppia redox presente nell'elettrolita. Il fenomeno non si verifica invece dopo i lunghi passi di stress che costringono la cella a lavorare con basse concentrazioni di specie riducenti nell'elettrolita, provocando un degrado irreversibile del colorante fotosensibile. Le molecole di colorante dimostrano quindi di possedere buone proprietà rigenerative, se la reazione con lo ione ioduro avviene abbastanza velocemente da non permettere reazioni secondarie. Sia durante gli stress ottici che durante gli stress termici, le caratteristiche EIS hanno mostrato le modifiche più consistenti nella parte di curva relativa alle basse frequenze, connesse ai processi di diffusione nell'elettrolita. Questa parte della cella si conferma come la più

delicata e sensibile, sia, come prevedibile, allo stress termico che ne provoca l'espansione e la conseguente fuoriuscita, che allo stress ottico che ne degrada le proprietà chimiche. Gli stress termici hanno evidenziato i limiti di questo tipo di dispositivi in condizioni estreme di funzionamento. Mentre lo stress a 60°C ha mostrato una buona resistenza delle celle, con un calo del 50% di efficienza in 600 ore di esposizione, nello stress a 70°C la velocità di degrado si è rivelata ben più consistente. L'elettrolita della cella A è fuoriuscito a partire dalla decima ora, e la diminuzione di efficienza della cella B è stata superiore all'80% in meno di 300 ore stress. Gli andamenti dei parametri e delle caratteristiche osservati negli stress termici, ha fornito anche preziose informazioni per l'interpretazione del lieve stress riscontrato nelle celle non direttamente coinvolte nello stress ottico. Gli andamenti dei parametri durante lo stress termico, in cui si nota l'assenza del cospicuo aumento di corrente di corto circuito, presente invece nei primi passi di stress ottico, è simile a quello dei parametri osservati nelle celle 13B e 13C durante lo stress ottico della cella 13A (il primo stress svolto sul vetrino 13). Questo porta a ipotizzare che lo stress indiretto sulle altre celle non coinvolte nello stress ottico, particolarmente evidente solo nel corso del primo stress ottico, sia principalmente dovuto al surriscaldamento del vetrino. Ciò vale per i dispositivi del vetrino non ancora degradati, le ampie variazioni delle caratteristiche delle celle già sottoposte a uno stress ottico, non sono da imputarsi a un effetto indiretto dello stress in corso, ma a instabilità della cella introdotte dai precedenti stress. Le prove di ripetibilità delle misure sulle celle DSSC in esame, svolte durante lo stress della cella 13A, hanno dimostrato una contenuta influenza della variabilità di questi dispositivi sulle misure di caratterizzazione. Le prove svolte hanno inoltre dato un'ulteriore conferma della validità del setup di misura utilizzato. Oltre a questi test, sono state eseguite delle ripetizioni di

alcune misure di caratterizzazione, adottando impostazioni diverse da quelle usualmente scelte. Questo ha permesso di individuare il set di impostazioni che permette di ottenere misure più precise, in un tempo ragionevole e senza introdurre nelle celle eccessive perturbazioni. Sono anche stati realizzati dei programmi per accorciare i tempi necessari all'esecuzione delle misure e alla successiva fase di elaborazione dei dati. Studi futuri potrebbero riguardare gli effetti delle diverse componenti spettrali della luce solare, utilizzando per gli stress, invece del simulatore solare, dispositivi led, per determinare le lunghezze d'onda che maggiormente degradano le celle. Di particolare interesse potrebbe risultare lo studio dei danni causati dall'esposizione alla radiazione ultravioletta alle parti più sensibili della cella, come elettrolita e colorante fotosensibile. Una modellizzazione più approfondita dei dispositivi in esame, con l'estrapolazione dei valori di resistenza serie e parallelo, potrebbe fornire ulteriori parametri per l'interpretazione delle dinamiche del degrado.

Appendice A

Valori dei parametri del vetrino 13 durante lo stress ottico

Valori dei parametri durante lo stress della cella 13A

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|-------------|-------|-----------------------|-------------|------------|
| [h] | [V] | [mA/cm ²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,765 | 5,8 | 75,62 | 3,38 |
| 2 | 0,734 | 6,1 | 73,67 | 3,29 |
| 4 | 0,717 | 6,2 | 73,84 | 3,28 |
| 6 | 0,719 | 6,0 | 73,32 | 3,19 |
| 14 | 0,69 | 6,3 | 71,42 | 3,11 |
| 22 | 0,673 | 6,5 | 69,89 | 3,06 |
| 30 | 0,667 | 6,8 | 67,43 | 3,06 |
| 46 | 0,644 | 6,9 | 63,65 | 2,82 |
| 70 | 0,616 | 6,4 | 56,88 | 2,25 |
| 106 | 0,606 | 6,1 | 53,68 | 2,00 |
| 154 | 0,593 | 4,1 | 55,29 | 1,35 |
| 250 | 0,592 | 2,8 | 57,92 | 0,96 |

Tabella A.1: Parametri della cella 13A.

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|--------------------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------|
| [h] | [V] | [mA/cm²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,754 | 7,2 | 73,58 | 3,14 |
| 2 | 0,747 | 6,7 | 73,97 | 3,69 |
| 4 | 0,743 | 6,6 | 72,57 | 3,55 |
| 6 | 0,753 | 6,4 | 72,38 | 3,48 |
| 14 | 0,738 | 6,1 | 72,53 | 3,29 |
| 22 | 0,738 | 6,3 | 72,82 | 3,39 |
| 30 | 0,743 | 6,3 | 73,68 | 3,45 |
| 46 | 0,745 | 6,3 | 72,96 | 3,42 |
| 70 | 0,73 | 6,0 | 73,73 | 3,24 |
| 106 | 0,727 | 6,1 | 73,75 | 3,28 |
| 250 | 0,716 | 6,4 | 72,81 | 3,32 |

Tabella A.2: Parametri della cella 13B.

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|-------------|-------|-----------------------|-------------|------------|
| [h] | [V] | [mA/cm ²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,741 | 7,8 | 73,13 | 4,23 |
| 2 | 0,736 | 7,2 | 72,89 | 3,89 |
| 4 | 0,731 | 6,5 | 72,43 | 3,43 |
| 6 | 0,742 | 6,7 | 72,36 | 3,59 |
| 14 | 0,727 | 6,4 | 72,58 | 3,40 |
| 22 | 0,725 | 6,2 | 72,55 | 3,26 |
| 46 | 0,729 | 6,5 | 73,68 | 3,51 |
| 70 | 0,723 | 6,4 | 72,89 | 3,35 |
| 106 | 0,718 | 6,1 | 73,48 | 3,24 |
| 250 | 0,712 | 6,2 | 73,40 | 3,24 |

Tabella A.3: Parametri della cella 13C.

Valori dei parametri durante lo stress della cella 13C

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|--------------------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------|
| [h] | [V] | [mA/cm²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,712 | 6,2 | 73,40 | 3,24 |
| 1 | 0,718 | 7,1 | 70,58 | 3,58 |
| 2 | 0,708 | 7,1 | 69,14 | 3,50 |
| 4 | 0,7 | 7,5 | 68,58 | 3,59 |
| 6 | 0,688 | 7,3 | 64,45 | 3,24 |
| 8 | 0,676 | 7,0 | 60,48 | 2,85 |
| 10 | 0,665 | 7,2 | 64,40 | 3,07 |
| 12 | 0,66 | 7,5 | 65,18 | 3,23 |
| 16 | 0,635 | 6,7 | 60,91 | 2,61 |
| 20 | 0,623 | 7,0 | 60,48 | 2,65 |
| 28 | 0,608 | 6,9 | 61,02 | 2,57 |
| 52 | 0,573 | 6,0 | 55,25 | 1,89 |
| 64 | 0,571 | 5,6 | 55,63 | 1,77 |
| 90 | 0,572 | 4,6 | 55,82 | 1,48 |
| 104 | 0,563 | 3,9 | 58,26 | 1,27 |
| 118 | 0,568 | 3,9 | 55,41 | 1,22 |
| 158 | 0,563 | 3,2 | 56,95 | 1,01 |
| 188 | 0,564 | 3,1 | 56,01 | 0,99 |
| 228 | 0,557 | 1,9 | 58,26 | 0,62 |
| 280 | 0,552 | 1,5 | 59,65 | 0,48 |
| 338 | 0,555 | 0,9 | 58,08 | 0,28 |

Tabella A.4: Parametri della cella 13C.

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|-------------|-------|-----------------------|-------------|------------|
| [h] | [V] | [mA/cm ²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,592 | 2,8 | 57,92 | 0,96 |
| 1 | 0,595 | 2,6 | 60,18 | 0,91 |
| 12 | 0,59 | 2,1 | 61,86 | 0,78 |
| 338 | 0,628 | 0,6 | 8,77 | 0,03 |

Tabella A.5: Parametri della cella 13A.

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|--------------------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------|
| [h] | [V] | [mA/cm²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,716 | 6,4 | 72,81 | 3,32 |
| 1 | 0,719 | 6,5 | 72,96 | 3,41 |
| 2 | 0,718 | 6,7 | 72,38 | 3,46 |
| 4 | 0,724 | 6,9 | 73,07 | 3,63 |
| 6 | 0,723 | 6,8 | 72,21 | 3,53 |
| 8 | 0,73 | 6,7 | 72,04 | 3,53 |
| 10 | 0,725 | 6,4 | 72,75 | 3,35 |
| 12 | 0,729 | 6,9 | 73,66 | 3,69 |
| 16 | 0,723 | 6,4 | 72,60 | 3,38 |
| 20 | 0,723 | 6,5 | 72,96 | 3,44 |
| 28 | 0,728 | 6,7 | 74,30 | 3,64 |
| 52 | 0,724 | 6,7 | 74,36 | 3,60 |
| 64 | 0,719 | 6,4 | 71,51 | 3,30 |
| 90 | 0,724 | 6,6 | 74,80 | 3,58 |
| 104 | 0,72 | 6,3 | 74,68 | 3,40 |
| 118 | 0,721 | 6,2 | 74,92 | 3,33 |
| 158 | 0,715 | 6,5 | 74,64 | 3,45 |
| 188 | 0,71 | 6,4 | 75,08 | 3,42 |
| 228 | 0,705 | 6,3 | 74,92 | 3,35 |
| 280 | 0,702 | 6,6 | 74,00 | 3,43 |
| 338 | 0,699 | 6,8 | 73,70 | 3,49 |

Tabella A.6: Parametri della cella 13B.

Valori dei parametri durante lo stress della cella 13B

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|-------------|-------|-----------------------|-------------|------------|
| [h] | [V] | [mA/cm ²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,706 | 7,8 | 71,68 | 3,93 |
| 1 | 0,708 | 8,1 | 68,86 | 3,96 |
| 2 | 0,707 | 8,1 | 67,69 | 3,90 |
| 4 | 0,712 | 7,9 | 70,14 | 3,94 |
| 8 | 0,711 | 8,2 | 67,24 | 3,90 |
| 16 | 0,711 | 8,2 | 67,97 | 3,96 |
| 32 | 0,704 | 8,0 | 66,82 | 3,75 |
| 48 | 0,697 | 7,7 | 66,30 | 3,57 |
| 64 | 0,693 | 7,5 | 66,52 | 3,44 |
| 80 | 0,675 | 7,5 | 62,13 | 3,13 |
| 96 | 0,686 | 7,9 | 65,54 | 3,53 |
| 116 | 0,674 | 7,6 | 62,53 | 3,19 |
| 152 | 0,674 | 7,6 | 65,29 | 3,35 |
| 200 | 0,661 | 7,4 | 64,85 | 3,16 |
| 250 | 0,654 | 7,3 | 62,87 | 3,00 |
| 314 | 0,646 | 7,1 | 61,34 | 2,81 |

Tabella A.7: Parametri della cella 13B.

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|--------------------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------|
| [h] | [V] | [mA/cm²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,634 | 0,4 | 82,00 | 0,22 |
| 48 | 0,625 | 0,4 | 80,40 | 0,22 |
| 200 | 0,63 | 0,4 | 85,99 | 0,24 |
| 314 | 0,633 | 0,4 | 86,14 | 0,20 |

Tabella A.8: Parametri della cella 13A.

| Stress time | Voc | Jsc | Fill factor | Efficiency |
|--------------------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------|
| [h] | [V] | [mA/cm²] | [%] | [%] |
| 0 | 0,562 | 0,3 | 64,20 | 0,11 |
| 48 | 0,555 | 0,0 | 61,43 | 0,01 |
| 200 | 0,573 | 0,1 | 67,31 | 0,03 |
| 314 | 0,569 | 0,1 | 69,21 | 0,03 |

Tabella A.9: Parametri della cella 13C.

Bibliografia

- [1] G. Oskam G. J. Meyer B. V. Bergeron, A. Marton. Dyesensitized SnO_2 electrodes with iodide and pseudohalide redoxmediators. *Journal of Physical Chemistry*, 109:937–943, 2005.
- [2] K.Wang C. Shi, S. Dai. I⁻ / I⁻³ redox behaviour of alkali-metal iodide complexes with crown ether/cryptand macrocycles and their applications to dye sensitized solar cells. *Chinese Journal of Chemistry*, 23:251–254, 2005.
- [3] K.Wang C. Shi, S. Dai. Influence of various cations on redox behavior of I⁻ and I⁻³ and comparison between KI complex with 18-crown-6 and 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 50:2597–2602, 2005.
- [4] F. Nuesch S. Kim D. Kuang, P. Walter. Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. *Langmuir*, 23:10906–10909, 2007.
- [5] D. Kuang D. Zhao F. Mazille, Z. Fei. Influence of ionic liquids bearing functional groups in dye-sensitized solar cells. *Inorganic chemistry*, 45:1585–1590, 2006.

-
- [6] Kong-Jia Wang Fan-Tai Kong, Song-Yuan Dai. Review of recent progress in dye-sensitized solar cells. 2007.
- [7] M. Gratzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 4:145–153, 2003.
- [8] M. Gratzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 164:3–14, 2004.
- [9] Ana Flavia Nogueira Marco-Aurelio De Paoli Jilian Nei de Freitas, Claudia Longo. Solar module using dye-sensitized solar cells with a polymer electrolyte. *Solar energy materials and solar cells*, 92:1110–1114, 2008.
- [10] Wei-Hao Chiu Meng-Chin Tsui Kun-Mu Lee, Chin-Yu Hsu. Dye-sensitized solar cells with a micro-porous tio₂ electrode and gel polymer electrolytes prepared by in situ cross-link reaction. *Solar energy materials and solar cells*, 93:2003–2007, 2009.
- [11] Young Jin Jung Kyung Hyun Ko, Young Cheol Lee. Enhanced efficiency of dye-sensitized tio₂ solar cells (dssc) by doping of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285:482–487, 2005.
- [12] Y. Chiba T. Mitate L. Han, N. Kiode. Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 84:2433–2435, 2004.
- [13] I. Rodicio M. K. Nazeeruddin, A. Kay. Conversion of light to electricity by cis-x₂bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate)ruthenium(ii) charge-transfer sensitizers (x =cl-, br-, i-,cn-, scn-) on nanocrystalline tio₂ electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115:6382–6390, 1993.

- [14] T. Renouard M. K. Nazeeruddin, P. Pechy. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline tio₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123:1613–1624, 2001.
- [15] A.R. Perez-Espadas N.M. Gomez-Ortiz, I.A. Vazquez-Maldonado. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar energy materials and solar cells*, 94:40–44, 2010.
- [16] X.T. Zhang Q.B. Meng, K. Takahashi. Fabrication of an efficient solidstate dye-sensitized solar cell. *Langmuir*, 19:3572–3574, 2003.
- [17] Michael Gratzel Qing Wang, Jacques-E. Moser. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem.*, 109:14945, 14953 2005.
- [18] J. Ferber R. Stangl R. Kern, R. sastrawan. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye-sensitized solar cells operated under open circuit conditions. *Electrochimica Acta*, 47:4213–4225, 2002.
- [19] R. Kikuchi K. Eguchi T. Hoshikawa, M. Yamada. Impedance analysis of internal resistance affecting the photoelectrochemical performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577:339–348, 2005.
- [20] Yuan Shikui Wang Xiangyan Tian Hanmin, Zhang Xiaobo. An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in dsscs. *Solar Energy*, 83:715–720, 2009.
- [21] P. Conte U. Bach, D. Lupo. Solid-state dye-sensitized mesoporous tio₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395:583–585, 1998.

- [22] M. Hocevar M. Topic U. Opara Krasovec, M. Berginc. Unique tio₂ paste for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 93:379–381, 2009.
- [23] G Paruthimal Kalaigan Yong Soo Kang. A review on mass transport in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 7:17–22, 2006.
- [24] H. Sugihara Z. Wang, K. Sayama. Efficient eosin y dye-sensitized solar cell containing br-/br-3 electrolyte. *Journal of Physical Chemistry*, 109:22449–22455, 2005.