



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di scienze chimiche

Corso di laurea magistrale in chimica

TESI DI LAUREA

**ELETTROLITI IONICI PLASTICI A BASE DI ALCHIL
SILOSSANI E ALOGENURI PER LO SVILUPPO
DI CELLE FOTOVOLTAICHE DSSC:
SINTESI, PROPRIETÀ E PROVA IN DISPOSITIVO.**

Relatore: Prof. Di Noto Vito

Controrelatore: Dott. Abdirisak Ahmed Isse

Laureando: Bortolini Claudio

ANNO ACCADEMICO: 2011-2012

INDICE

●	CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	
▪	1.1 Contesto energetico	1
▪	1.2 Celle fotovoltaiche: DSSC	2
▪	1.3 Principi di funzionamento delle celle di Grätzel	4
	1.3.1 Assorbimento della radiazione.....	6
	1.3.2 Separazione di carica.....	8
	1.3.3 Trasporto di carica	9
	1.3.4 Ricombinazione di carica e corrente nera.....	10
▪	1.4 Materiali per DSSC.....	12
	1.4.1 Substrati.....	12
	1.4.2 Semiconduttore.....	12
	1.4.3 Colorante sensibilizzatore.....	14
	1.4.4 Elettroliti.....	15
	1.4.5 Catalizzatore al catodo.....	17
▪	1.5 Liquidi ionici.....	17
▪	1.6 Modello circuitale equivalente.....	19
▪	1.7 Parametri fotovoltaici.....	20
▪	1.8 Scopo della tesi.....	23
●	CAPITOLO 2: STRUMENTI E METODI.....	25

▪ 2.1 Analisi elementare.....	25
▪ 2.2 Termogravimetria (TGA)	26
▪ 2.3 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	26
▪ 2.4 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).....	28
▪ 2.5 Spettroscopia elettrica a banda larga (BDS).....	29
▪ 2.5 Attrezzature per le operazioni in atmosfera inerte.....	31
▪ 2.6 Caratterizzazione dispositivi fotovoltaici.....	32
2.6.1 Simulatore solare	32
2.7.2 Analizzatore di efficienza quantica esterna (EQE).....	33
● CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE	35
▪ 3.1 Preparazione dello stato dell'arte.....	35
3.1.1 Fotoanodo di biossido di titanio.....	35
3.1.2 Preparazione del colorante.....	39
3.1.3 Elettrolita.....	40
3.1.4 Preparazione del catalizzatore al catodo.	41
▪ 3.2 Sintesi elettroliti.....	42
3.2.1 Sintesi del precursore clorurato.....	43
3.2.2 Sintesi composti iodurati.....	48
3.2.3 Preparazione degli elettroliti: aggiunta dello iodio.....	53
▪ 3.3 Determinazione del rapporto ρ	54
▪ 3.4 Assemblaggio finale dei dispositivi.....	57
● CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE	59

▪ 4.1	Analisi Termogravimetrica (TGA).....	59
4.1.1	Analisi TGA dei composti al variare di X.....	59
4.1.2	Analisi TGA degli elettroliti al variare di ρ	62
▪ 4.2	Analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC).....	67
4.2.1	Analisi DSC dei composti al variare di X.....	67
4.2.2	Analisi DSC dei composti al variare di ρ	70
▪ 4.3	Analisi di spettroscopia infrarossa (FT-IR).....	76
▪ 4.4	Analisi di spettroscopia elettrica a banda larga.....	83
4.4.1	Analisi spettri in temperatura a frequenze fisse dei composti al variare di X.....	83
4.4.2	Analisi degli spettri in frequenza per i composti al variare di X.....	86
4.4.3	Analisi BDS degli elettroliti a differente valore di ρ	105
●	CAPITOLO 5: PROVE IN DISPOSITIVO	
▪ 5.1	Dispositivo secondo lo stato dell'arte.....	117
▪ 5.2	Dispositivi con gli elettroliti preparati.....	117
5.2.1	Analisi delle curve J-V	119
5.2.2	Analisi efficienza quantica di conversione.....	124
5.2.3	Analisi della stabilità temporale.....	126
●	CAPITOLO 6: CONCLUSIONI	131
●	CAPITOLO 7: BIBLIOGRAFIA	135

Abstract

Il fattore limitante la diffusione delle celle di tipo DSSC (dye sensitized solar cell) è principalmente l'utilizzo di una soluzione organica contenente la coppia redox ioduro triioduro come elettrolita. Infatti, l'utilizzo di solvente organico basso bollente, acetonitrile ad esempio, pone delle problematiche di durabilità dei dispositivi e ambientali.

Nel presente lavoro di tesi sono stati sviluppati nuovi elettroliti da impiegare in celle di Grätzel prive di solvente. I materiali ottenuti sono cristalli ionici plastici a base di silossani e alogenuri che uniscono le ottime proprietà di conduzione ionica dei liquidi ionici e la grande stabilità termica dei silossani. Partendo da diversi metilclorosilani sono stati ottenuti 4 precursori iodurati con numero di funzionalizzazioni sul silicio da 1 a 4. Da ognuno di questi composti, attraverso drogaggio con diverse quantità di iodio, sono stati ottenuti 3 elettroliti con differente concentrazione di iodio.

Le proprietà di stabilità termica (TGA), calorimetriche (DSC), vibrazionali (FT-IR) ed elettriche (BDS) dei materiali preparati sono state investigate attraverso le tecniche del caso ed è stato studiato l'effetto su dette proprietà dell'aumento del numero di funzionalizzazioni sul silicio e della concentrazione di iodio negli elettroliti.

Gli elettroliti ottenuti dal drogaggio dei precursori con iodio sono stati infine provati in dispositivi assemblati utilizzando i materiali anodici e catodici ottenuti secondo lo stato dell'arte. I parametri fotovoltaici sono stati studiati in funzione delle caratteristiche dell'elettrolita e del tempo.

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 CONTESTO ENERGETICO

La domanda di energia elettrica mondiale riferita all'anno 2008 è stata di circa $4.7 \cdot 10^{20}$ J (450 quadrilioni di Btu) ^[17] e recenti autorevoli stime prevedono che il fabbisogno energetico aumenti con un tasso di crescita annuo del 2% per i prossimi 25 anni. Il grande problema nell'uso di energia elettrica è la sua produzione. Le risorse presenti sul pianeta e su cui l'economia mondiale fino ad ora si è basata sono limitate. Il picco del petrolio è previsto tra poche decine di anni e ciò è ben percepito dai governi. Per mantenere uno sviluppo economico e sociale al pari di quello cui la società è abituata l'umanità è obbligata a trovare modalità adeguate e diversificate di produzione di energia elettrica. Questo è possibile solo con la transizione verso le energie rinnovabili e sostenibili. Il cambiamento dello scenario energetico è inoltre spinto con vigore dalle questioni ambientali che il paradigma energetico mondiale ha creato: non è più possibile emettere inquinanti per la produzione di energia elettrica che alterano il delicato equilibrio del nostro pianeta alimentando quel lento deterioramento climatico che tutti conosciamo come riscaldamento globale.

Ad oggi le fonti rinnovabili rappresentano circa il 13 % di tutta la produzione energetica. Il fotovoltaico (PV) invece non copre più dello 0.04 % e solo nel 2030 raggiungerà l'1%^[17]. Nell'ultimo decennio il solare è stato comunque, tra le energie rinnovabili, quella in più rapida crescita. Nel 2010 stime indicano che la capacità complessiva installata ha raggiunto i 40 GW a fronte di 1.5 GW del 2000. Solo nel 2010 sono 17 i GW di potenza installata. Germania, Spagna, Giappone, Stati Uniti, Italia e Corea rappresentano oltre il 90% della capacità cumulativa globale. I costi della tecnologia fotovoltaica sono ancora molto elevati e la sua diffusione per il momento è sostenuta solo dagli aiuti governativi.

Le prospettive per il futuro del fotovoltaico sono ottimistiche. Come si può vedere nel grafico di figura 1.1 nel futuro sarà sempre maggiore la frazione di elettricità prodotta

dal sole. Ciò sarà conseguenza del progressivo esaurimento delle fonti energetiche convenzionali e dall'abbassamento del costo unitario dell'energia prodotta attraverso questa tecnologia.

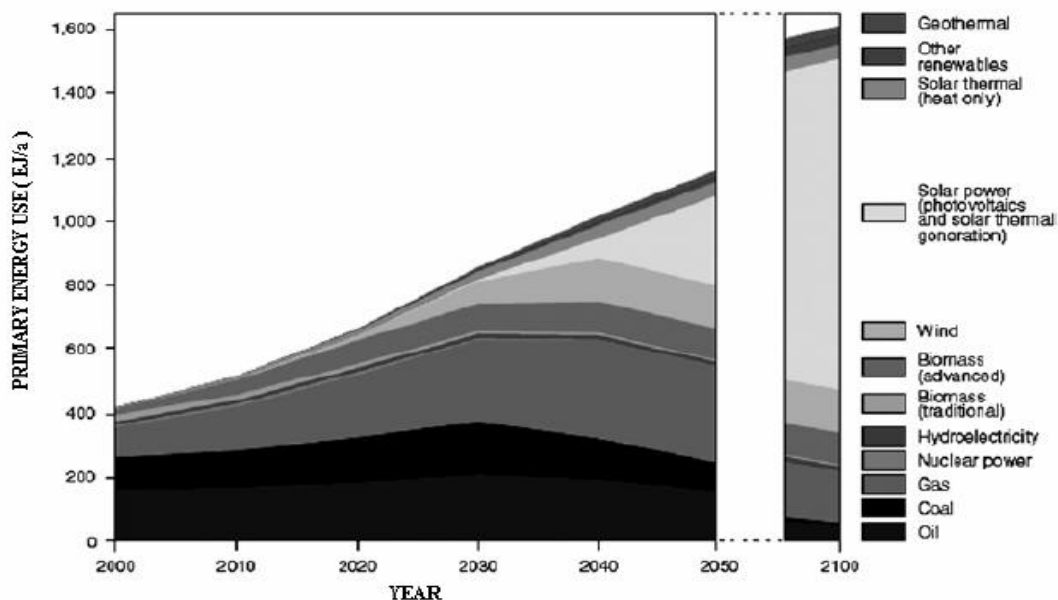


Figura 1.1 : Consumo di energia primaria per fonti ed esempio di scenario con previsioni fino al 2050 e al 2100. (tratto da *Moreira Gonçalvez et al.(2008)*)

1.2 CELLE FOTOVOLTAICHE: DSSC

Il sole è una fonte di energia gratuita e inesauribile per i prossimi milioni di anni. La quantità di energia che arriva sulla terra sotto forma di radiazione luminosa è 10000 volte il fabbisogno energetico mondiale. Le celle fotovoltaiche sono dispositivi molto interessanti per la conversione di quest'energia in elettricità. Esse, infatti, nella produzione di energia non utilizzano sostanze, non producono inquinamento chimico e acustico e sono flessibili per potenza e impiego.

I primi dispositivi fotovoltaici basati sulla giunzione p/n del silicio furono sviluppati nei laboratori Bell da Chapin e collaboratori nel 1948 e il loro primo utilizzo fu nell'esplorazione spaziale. La corsa al miglioramento di rendimento, affidabilità e ricerca di nuovi materiali ha portato negli anni a una costante diffusione del fotovoltaico.

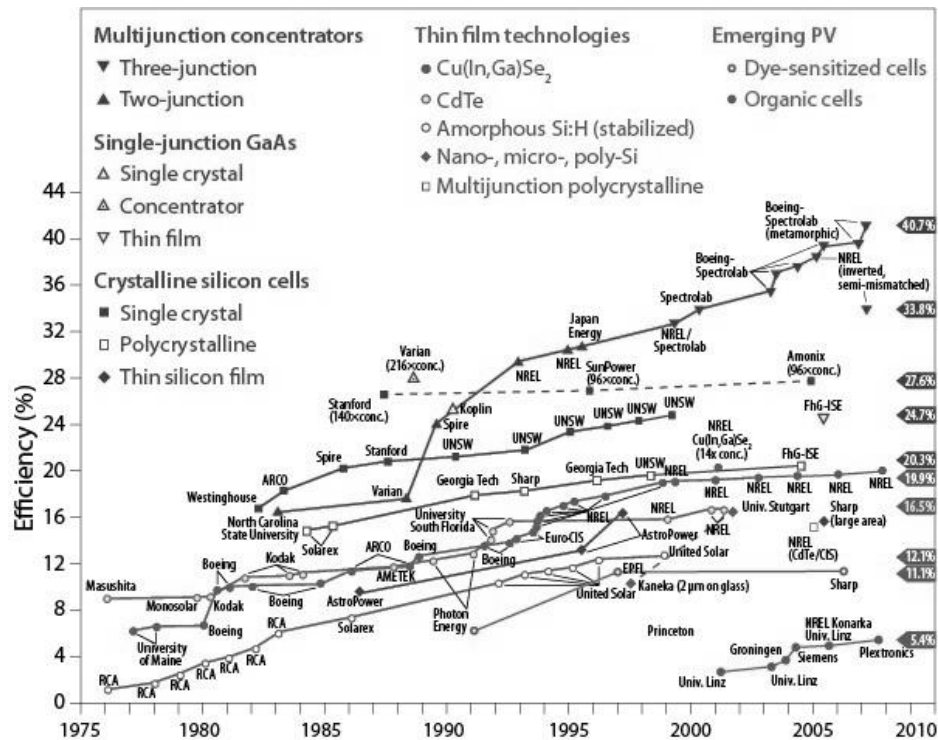


Figura 1.2 : Evoluzione delle efficienze delle migliori celle realizzate in laboratorio, suddivise per tipo di tecnologia.

Le celle solari basate sul silicio mono e poli cristallino sono state le protagoniste incontrastate del mercato fotovoltaico. Le ragioni di questa posizione dominante sono molte. Innanzitutto il silicio è un elemento molto abbondante in natura, è poco tossico e la tecnologia di lavorazione è oramai ben consolidata inoltre la disponibilità di questi materiali era garantita dall'industria dei semiconduttori come scarti di lavorazione.

Una tecnologia fotovoltaica molto promettente per la produzione di energia a basso costo sono le celle fotoelettrochimiche basate su semiconduttore sensibilizzato da colorante. Questo solare ibrido organico inorganico è stato sviluppato per la prima volta dal professor Michael Grätzel nel 1991. L'efficienza massima raggiunta per questi dispositivi è dell'11.1 % ottenuta da Sharp in condizione di bassa irradianza (figura 1.2). Il principio di funzionamento emula la fotosintesi e sarà ampiamente discusso nel corso del capitolo^[17].

Le DSSC mostrano caratteristiche molto appetibili per il mercato fotovoltaico che possono essere riassunte nei seguenti punti:

- Buone prestazioni in condizioni standard.
- Buona stabilità temporale.

- Basso costo di produzione.
- Reperibilità ed eco compatibilità dei materiali costituenti.
- Possibilità di variare il colore e la trasparenza dei pannelli.

Quest'ultimo fattore è molto importante. Infatti, la possibilità di variare la colorazione dei pannelli utilizzando diversi coloranti e di modulare la trasparenza secondo lo spessore dello strato di semiconduttore consente l'integrazione architettonica di questa tecnologia nelle vetrate. La possibilità di questa tecnologia di inserirsi nel mercato è ampia.

1.3 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DELLE CELLE DI GRÄTZEL

Le celle di Grätzel sono composte di uno strato di biossido di titanio nano cristallino depositato su un vetro conduttore, un colorante ancorato sulla superficie nel semiconduttore, una soluzione elettrolita contenente la coppia redox I_3^-/I^- e un contro elettrodo ricoperto da uno strato di catalizzatore. Le varie componenti sono assemblate nel dispositivo come mostrato in figura 1.3.

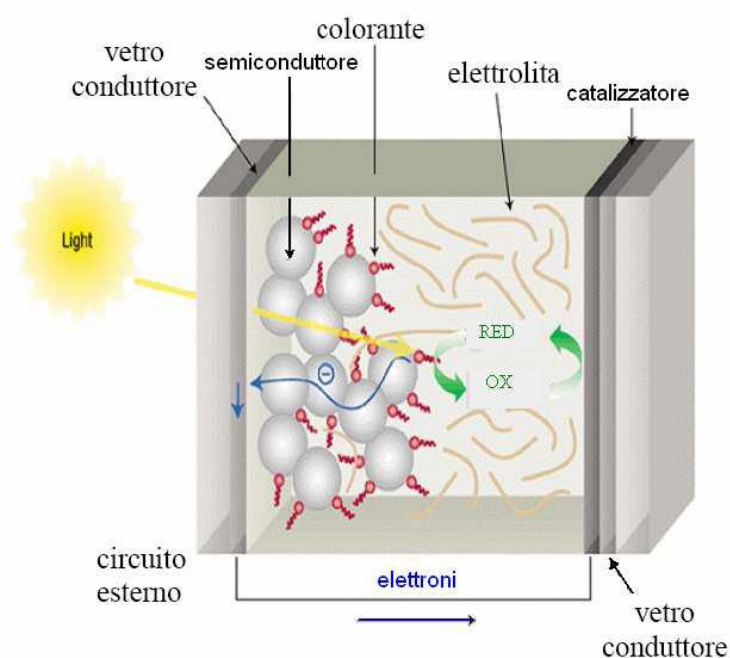


Figura 1.3 : Schematica rappresentazione della struttura di un dispositivo DSSC.

Nelle celle di Grätzel l'assorbimento della radiazione incidente avviene ad opera di un colorante organico che funzionalizza la superficie dello strato di titanio nanostrutturato. Il colorante in seguito ad assorbimento di radiazione è promosso in uno stato energetico superiore al minimo della banda di conduzione del semiconduttore. Qualora la radiazione sia sufficientemente energetica, si ha separazione di carica con formazione di una coppia buca-lacuna all'interfaccia del fotoanodo. L'elettrone passa per tunneling nella banda di conduzione del semiconduttore e da qui percola da una particella all'altra verso il vetro conduttore. Gli elettroni così prodotti, dopo essere stati raccolti dal vetro conduttore, percorrono un circuito esterno fino a raggiungere il contro elettrodo dove avviene la riduzione del triioduro a ioduro.



Il sistema elettrochimico contenuto nella cella è in grado di generare una differenza di potenziale massima su un carico esterno pari alla differenza energetica tra l'energia della soglia inferiore della banda di conduzione del TiO_2 e il potenziale della coppia ossido riduttiva I^-/I_3^- .

Il sistema è chiuso e opera in maniera ciclica senza consumo o produzione di sostanze chimiche. Lo schema è rappresentato in figura 1.4.

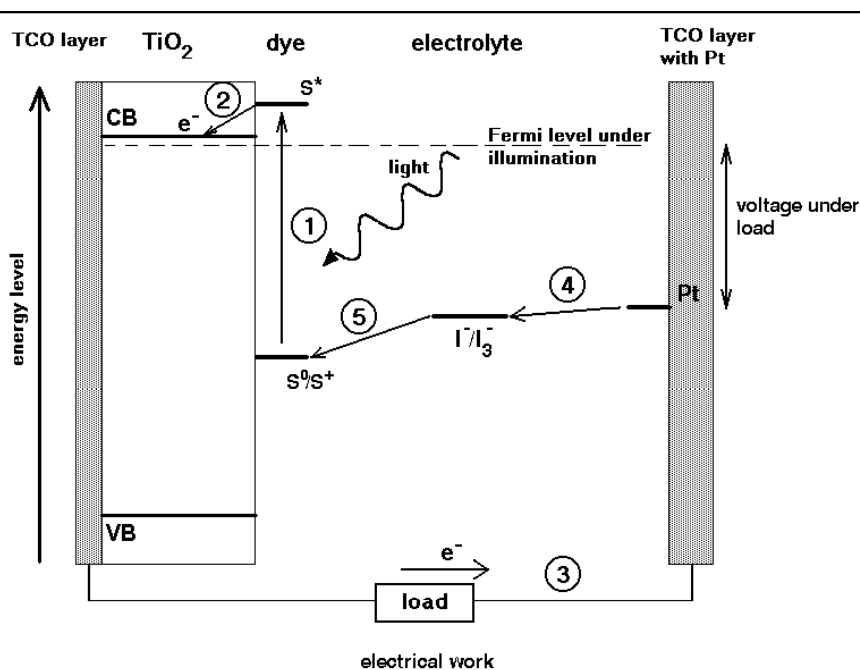


Figura 1.4 : Schema dei principi di funzionamento ei dispositivi DSSC.

1.3.1 Assorbimento della radiazione

L'assorbimento di fotoni nelle celle fotoelettrochimiche avviene ad opera di coloranti. Questi idealmente devono avere alcune fondamentali caratteristiche: a) possedere un ampio spettro di assorbimento esteso nel campo della luce visibile; b) garantire un legame solido con lo strato di semiconduttore; c) possedere lo stato energetico eccitato a energia superiore al minimo della banda di conduzione del semiconduttore. Altre caratteristiche ricercate sono la stabilità chimica e la capacità di sostenere un elevato numero di cicli. Ad oggi i coloranti che meglio rispecchiano queste caratteristiche sono coloranti metallorganici a base di rutenio. Alcuni di questi sono mostrati in figura 1.4. Questi complessi sono saldamente ancorati allo strato di TiO_2 per mezzo dei gruppi carbossilici attivando così l'iniezione degli elettroni nel semiconduttore. Tra i composti di rutenio particolare importanza è rivestita dal $\text{cis-RuL}_2(\text{NCS})_2$ e dal $\text{Ru}(2,2',2''\text{-}(\text{COOH})_3\text{-terpy})(\text{NCS})_3$.

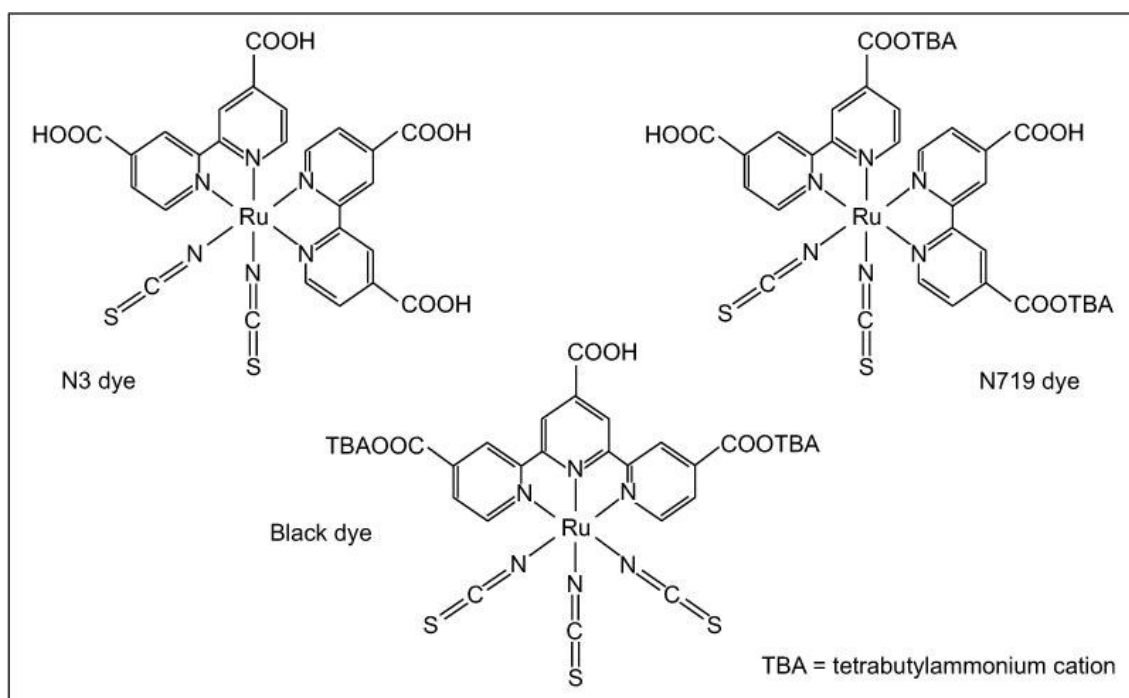


Figura 1.4 : Alcuni coloranti a base di rutenio.

Il composto bipyrimidinico è chiamato N3 mentre quello tripirimidinico “black dye”. Con questi due complessi sono stati ottenuti i migliori risultati in termini di efficienza e durabilità. L’efficienza massima raggiunta per dispositivi sensibilizzati con “Black dye” è dell’11.1%. Come si vede in figura 1.5 gli spettri di efficienza di fotoconversione interna (IPCE) si estendono su tutto lo spettro visibile.

L’assorbimento di fotoni da parte del colorante avviene con la transizione di quest’ultimo dallo stato elettronico fondamentale ad uno eccitato. Nel caso del colorante N3 si può vedere in figura 1.5 la presenza di due assorbimenti nella regione del visibile, a 520 e 380nm.

La transizione che avviene nel complesso è un trasferimento di carica tra il metallo ed il legante (MLCT: metal to ligand charge transfer)^[1].

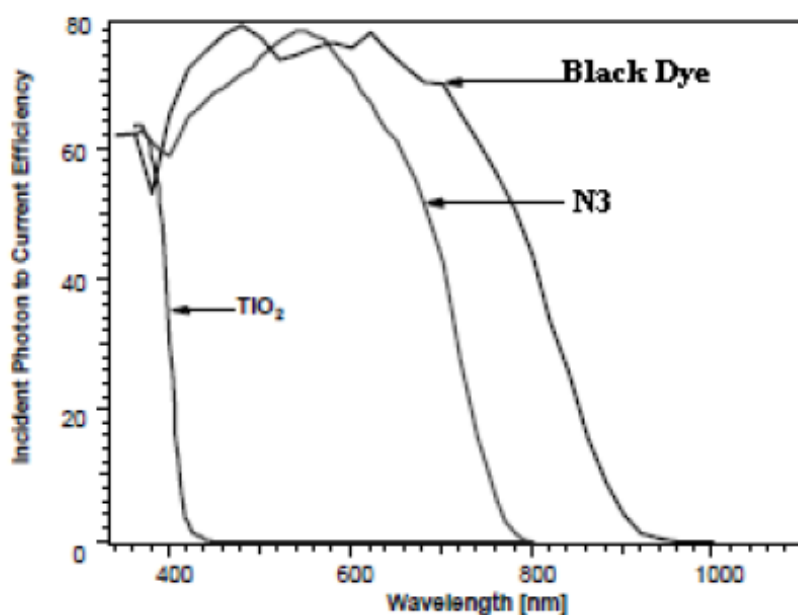


Figura 1. 5 : Spettri IPCE dei coloranti N3 e Black dye.

L'orbitale a maggiore energia occupato (HOMO) del complesso è localizzato sul metallo centrale mentre l'orbitale libero a minore energia è de localizzato sui leganti. Con l'assorbimento di radiazione di opportuna energia un elettrone è promosso dal livello HOMO al livello LUMO. Essendo inoltre il livello LUMO esteso ai gruppi carbossilici, gli elettroni possono essere facilmente iniettati nella banda di valenza del semiconduttore. Ciò è possibile poiché data la vicinanza spaziale tra il gruppo COOH e la superficie di TiO₂ si ha sovrapposizione delle funzioni elettroniche dell'orbitale LUMO con la banda di conduzione del semiconduttore.

1.3.2 Separazione di carica

La separazione di carica si realizza dal processo di trasferimento dell'elettrone dal colorante al semiconduttore e dal trasporto della lacuna dal colorante al catodo. Questo processo dipende innanzitutto dalla struttura elettronica dei coloranti e dalla sovrapposizione tra questa e la banda di conduzione del semiconduttore. Mentre nelle celle solari a eterogiunzione la separazione di carica avviene per mezzo di campi elettrici generati in prossimità della giunzione tra i due materiali nelle celle DSSC non sono stati osservati campi elettrici tali da rendere possibile questo meccanismo. Nei

dispositivi fotoelettrochimici la separazione di carica avviene per: a) il LUMO del colorante è energeticamente superiore alla banda di conduzione del semiconduttore; b) l'HOMO del colorante ha potenziale inferiore rispetto alla coppia ioduro/triioduro. Entrambe queste differenze di potenziale sono forze trainanti del processo di separazione di carica. In letteratura sono riportati ulteriori contributi di minore entità che concorrono al processo di separazione di carica. Ad esempio in un articolo di Cahen^[35] viene proposta una differenza di potenziale di circa 0.3 V che aiuta il processo e derivante dalla carica negativa che si forma sul colorante per la perdita di H⁺ nel processo di adsorbimento. La differenza di potenziale è dovuta alla formazione di uno strato di Helmholtz.

1.3.3 Trasporto di carica

Nei dispositivi DSSC il trasporto di elettroni avviene tra le particelle di TiO₂ mentre quello della buca attraverso l'elettrolita con la specie I₃⁻. Entrambi i processi di trasporto sono importanti per il funzionamento delle celle.

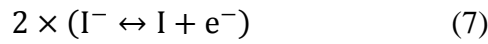
Gli elettroni percolano lo strato di semiconduttore passando da una particella all'altra con meccanismo di hopping elettronico. Le piccole dimensioni delle particelle non consentono la formazione di un campo elettrico macroscopico che guida gli elettroni verso il vetro conduttore.

È stato dimostrato attraverso misure sperimentali che gli elettroni sono caratterizzati da una distribuzione di coefficienti di diffusione^[18]. Questo risultato è relazionabile al meccanismo di hopping elettronico tra buche energetiche di diversa entità presenti sulla superficie della titania. Questo meccanismo coinvolge livelli energetici localizzati poco sotto alla banda di conduzione. I coefficienti di diffusione degli elettroni dipende dall'energetica del livello di fermi del semiconduttore in condizioni di illuminazione.

Nei dispositivi fotoelettrochimici l'elettrolita è solitamente una soluzione contenente le specie ioduro e triioduro in solvente organico ed ha la funzione di trasportare le lacune elettroniche formate in seguito alla separazione di carica. Il colorante ossidato in seguito all'iniezione dell'elettrone nel semiconduttore è rigenerato dallo ioduro secondo la reazione (4). Lo iodio formato si lega ad uno ioduro formando la specie I₃⁻. Al catodo quest'ultimo è nuovamente ridotto a ioduro secondo la reazione (5). La specie triioduro

è quindi, in analogia con le celle fotovoltaiche a giunzione p-n, il vettore di lacune. Infatti, esso è prodotto al fotoanodo e consumato al catodo. La migrazione tra gli elettrodi avviene per diffusione. La composizione dell'elettrolita si mantiene inalterata durante il funzionamento del dispositivo.

Le reazioni dell'elettrolita sono bieletroniche e composte da reazioni successive.



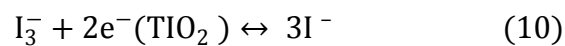
La reazione (7), responsabile della riduzione del colorante, è un trasferimento di carica.

Le due molecole di iodio formato si combinano molto velocemente tra loro e a sua volta I_2 si combina con uno ioduro.

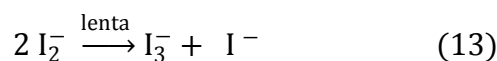
1.3.4 Ricombinazione di carica e corrente nera

Fattore molte volte limitante l'efficienza dei dispositivi di questo tipo è la presenza di meccanismi di ricombinazione di carica. Questi meccanismi possono avvenire sia dopo l'iniezione elettronica dal colorante al semiconduttore sia durante la percolazione dell'elettrone verso l'elettrodo. Questi fenomeni danno origine a una perdita di corrente fotogenerata. Spesso si preferisce chiamare gli eventi di ricombinazione con il termine "corrente nera" in quanto possono essere considerati come una corrente che si muove in senso opposto e, di fatto, si sottrae a quella generata.

Anche in questo caso la reazione di ricombinazione sulla superficie di TiO_2 coinvolge due elettroni:



Questa reazione è composta dalle reazioni parziali:



La reazione limitante il processo di ricombinazione è la reazione di dismutazione. Evidenze sperimentali mostrano la bassa capacità della titania e dell'ossido di stagno presenti al fotoanodo di catalizzare questa reazione.

Nelle celle tipo DSSC il voltaggio in circuito aperto V_{OC} è ottenuto utilizzando la corrente iniettata verso il semiconduttore, analogamente ai dispositivi a giunzione p-n, secondo la formula (14)^[40].

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{in}}{I_0} + 1\right) \quad (14)$$

Dove k è la costante di Boltzmann, q è la carica elettronica, T la temperatura assoluta I_0 è la corrente nera. I_0 e I_{in} sono rappresentate dalle seguenti relazioni:

$$I_{in} = q\eta\Phi_0 \quad (15)$$

$$I_0 = qn_0k_{et}[I_3^-] \quad (16)$$

Dove η è la resa di fotogenerazione elettronica Φ_0 è il flusso di fotoni incidente n_0 è la densità elettronica nella banda di conduzione del semiconduttore e k_{et} è la costante cinetica del processo di ricombinazione. L'equazione (14) può quindi essere riscritta come nell'equazione (17)

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]} + 1\right) \quad (17)$$

Solitamente $q\eta\Phi_0 \gg qn_0k_{et}[I_3^-]$ e si può semplificare la formula (17) in:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]}\right) \quad (18)$$

La corrente nera si genera dove il semiconduttore non è coordinato dal colorante. Per sopprimere la corrente nera è usualmente utilizzata tert-butilpiridina (TBP) che si dispone sull'interfaccia della titania, impedisce la ricombinazione elettronica e aumenta il fotovoltaggio.

1.4 MATERIALI PER DSSC

1.4.1 Substrati

Nella preparazione dei dispositivi DSSC è consolidato l'utilizzo di vetri ricoperti superficialmente con strati di ossidi conduttori trasparenti (TCO; *transparent conducting oxide*). Lo strato conduttore ha la funzione di collettore degli elettroni verso il circuito esterno.

Gli ossidi maggiormente utilizzati sono ossidi di stagno drogati con fluoro ($\text{SnO}_2:\text{F}$) e ossido di stagno e indio ($\text{InO}_3:\text{Sn}$ o ITO). La preferenza è comunque quella di utilizzare l'ossido di stagno drogato con fluoro poiché questo è più stabile alle temperature di sinterizzazione degli strati di titania.

La ricerca nel campo è anche volta alla ricerca di supporti plastici utilizzabili nella produzione di dispositivi pieghevoli. In alcuni studi è riportato l'utilizzo di fogli di polietilentereftalato (PET) ricoperto da ITO. L'utilizzo di materiali plastici pone alla luce alcune problematiche:

- I polimeri sono solitamente permeabili ai gas e quindi all'ossigeno atmosferico.
- Il polimero può essere instabile e degradare a contatto con il solvente dell'elettrolita o rilasciare sostanze in esso.
- L'adesione dello strato di ossido di titanio e di platino ai supporti è discutibile soprattutto in presenza di stress meccanici.
- I materiali polimerici possono degradare per esposizione alla luce solare.

Queste problematiche limitano l'impiego di materiali plastici come supporti nei dispositivi DSSC.

1.4.2 Semiconduttore

Importante ruolo del fotoanodo nelle DSSC è rivestito dallo strato di semiconduttore. Questa ha il ruolo di ricevere nella propria banda di conduzione gli elettroni dal colorante sensibilizzante e, di fatto, operare la separazione di carica. L'ossido di titanio si è mostrato essere il migliore semiconduttore per le DSSC. Anche altri ossidi di metalli di transizione sono stati studiati per possibili applicazioni in fotoanodi ma le

efficienze ottenute sono minori rispetto al biossido di titanio. Il biossido di titanio è presente principalmente in due forme: anatasio e rutilio. Il primo ha una struttura cristallina piramidale ed è stabile a basse temperature; il secondo invece che si forma preferenzialmente ad alte temperature ed è aghiforme. Aspetto importante per definire un semiconduttore è il valore di band-gap ovvero quanto energeticamente sono separate la banda di valenza e la banda di conduzione. L'anatasio mostra un band-gap di 3.2 eV e l'onset di assorbimento si trova a 388 nm. Il rutilio ha invece un band-gap minore e di 3,0 eV spostando l'onset a 400 nm. Per applicazioni in DSSC è preferita in virtù del band-gap maggiore la forma anatasio. Un altro aspetto chiave dello strato di semiconduttore è la sua morfologia. Per avere un'alta efficienza è necessario che lo strato di titania possieda le seguenti caratteristiche:

- Elevata area superficiale: aumentando il rapporto area/massa, utilizzando per esempio particelle di dimensioni nanometriche si aumenta la capacità di carico di molecole di colorante rendendo così a parità di massa di semiconduttore statisticamente più probabile l'assorbimento della radiazione.
- Porosità: la superficie dell'anodo deve essere in intimo contatto con la soluzione elettrolita cosicché le reazioni di rigenerazione del colorante da parte dell'elettrolita avvengano rapidamente e su tutto il volume di deposito.
- Elevato Haze-factor: i fotoni incidenti devono percorrere il maggior percorso possibile all'interno dello strato di titania. Ciò aumenta la possibilità che il fotone sia captato e assorbito da una molecola di colorante e si ottiene utilizzando particelle di diametro confrontabile con la lunghezza d'onda della luce visibile.
- Contatto tra le particelle

Per ottenere queste caratteristiche è stata ottimizzata una metodologia preparativa che porta a ottenere un deposito nanostrutturato mesoporoso. Il biossido di titanio che si usa, è una miscela di particelle nanometriche e submicrometriche miscelate a opportune sostanze che sono allontanate durante i trattamenti termici.

Altri materiali Oltre a TiO_2 utilizzati nei dispositivi DSSC come fotoanodi sono semiconduttori tipo ad SnO_2 , CdSe , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . Tuttavia l'ossido di titania rimane il materiale anodico per eccellenza nei dispositivi di tipo Graetzel.

1.4.3 Colorante sensibilizzatore

I coloranti per essere applicabili come sensibilizzanti nelle DSSC devono possedere alcune importanti caratteristiche:

- Assorbimento: il colorante deve mostrare la capacità di assorbire la radiazione nel campo più esteso possibile della luce visibile con elevati coefficienti di estinzione molare.
- L'energia dello stato eccitato della molecola deve essere sufficientemente più alta del minimo della banda di conduzione del semiconduttore in modo che il processo d'iniezione sia favorito.
- Il processo di iniezione dell'elettrone deve essere veloce al fine di minimizzare reazioni collaterali e altri cammini di rilassamento. L'eccitazione dovrebbe essere preferibilmente di tipo MLCT.
- La molecola di colorante adsorbito deve essere sufficientemente stabile nelle condizioni operative per sostenere almeno 20 anni di funzionamento con luce naturale. Ciò equivale a sostenere circa 10^8 cicli RedOx.
- Il colorante deve essere solubile nel solvente usato in fase di tintura e deve adsorbirsi bene allo strato semiconduttore. Non deve invece essere solubile nel solvente dell'elettrolita.

Come già anticipato i coloranti che meglio rispondono a queste esigenze, sono i composti metallorganici a base di rutenio.

La ricerca nel campo delle DSSC sta studiando alternative valide all'utilizzo di complessi di rutenio. Infatti, l'elevato costo, e la scarsità di questo metallo rende necessario il suo recupero incrementando il costo dei dispositivi con una tassa di riciclaggio.

Le alternative più promettenti sono ad oggi i coloranti organici sia di origine naturale che di sintesi. Questi coloranti seppur molto meno costosi non sono altrettanto stabili ed efficienti.

Intensi studi sono condotti su composti derivanti da modificazioni della clorofilla. Questo pigmento, responsabile dell'assorbimento della radiazione nella fotosintesi clorofilliana, è costituito da un anello di porfirina e strutture idrocarburiche annesse. Le

proprietà spettroscopiche di queste sostanze possono essere modulate facilmente modificando strutturalmente la molecola.

Altri esempi di sostanze prive di metalli utilizzate come sensibilizzanti sono: cianine, emicianine, antocianine, ftalocianine, chinoni e antrachinoni, cumarine e polieni coniugati.

1.4.4 Elettroliti

Come già detto l'elettrolita consiste in una soluzione contenente la coppia redox I^-/I_3^- assieme ad altre sostanze atte a migliorare le performance dei dispositivi. Gli elettroliti per essere utilizzati in dispositivo devono avere alcune caratteristiche^{[22][40][46][43]}:

- Energeticamente il potenziale redox della coppia deve essere maggiore rispetto al potenziale del colorante in modo da rigenerarlo con efficacia.
- Elevata solubilità delle specie nel solvente in modo da avere elevate concentrazioni di portatori di carica.
- Coefficienti di diffusione delle specie elevate in modo da avere un efficiente trasporto di massa nell'elettrolita.
- Assenza di significativi assorbimenti nella regione del visibile in modo da evitare di sottrarre radiazione al colorante.
- Elevata stabilità sia della forma ossidata che ridotta al fine di ottenere una lunga vita operativa del dispositivo.
- Elevata reversibilità della coppia e cinetica di trasferimento elettronico veloce.
- Inerzia chimica verso gli altri componenti del dispositivo.

Dalla scoperta dei dispositivi (Grätzel M.; 1991) le soluzioni elettrolitiche sono state principalmente ottenute sciogliendo sali di iodio (LiI, NaI, KI ad esempio) e iodio in un opportuno solvente.

In letteratura^[37] è riportato come le prestazioni dei dispositivi sono influenzate dai cationi dei Sali utilizzati. In particolare l'efficienza aumenta utilizzando cationi piccoli ed è massima con lo ioduro di litio.

Per migliorare le proprietà degli elettroliti vengono aggiunte alla soluzione elettrolitica specifiche sostanze. Comunemente sono aggiunti liquidi ionici organici con anione ioduro al fine di aumentare la concentrazione di portatori di carica e tert-butilpiridina

che disponendosi a ridosso dello strato foto attivo sopprime i fenomeni di ricombinazione.

Solvente

La scelta del solvente da impiegare nell'elettrolita deve tenere conto di alcuni criteri:

- Il solvente deve essere liquido e mostrare bassa volatilità alle condizioni operative in modo da evitare che l'evaporazione o il congelamento danneggi il dispositivo.
- Deve mostrare bassa viscosità in modo da archiviare elevata mobilità di portatori di carica.
- Il colorante non deve desorbire per la presenza del solvente.
- Deve essere inerte verso le componenti del dispositivo.
- Deve essere economico e non tossico.

In letteratura si trovano molti esempi di solventi utilizzati negli elettroliti per DSSC. Il più utilizzato è sicuramente l'acetonitrile (O'Regan e Grätzel 1991) ma troviamo anche il metossiacetonitrile (Ferber et al. 2000), metossipropionitrile (Rijnberg et al. 1998), glutaronitrile (Kohle et al. 1997), butirronitrile (Kay & Grätzel; 1996), etilene carbonato (O'Regan & Grätzel 1991) and propilene carbonato (Smestad et al. 1994).

Il solvente che meglio rispecchia le caratteristiche richieste e con il quale si sono archiviate le migliori prestazioni è l'acetonitrile. Questo solvente mostra però due principali svantaggi: alle condizioni operative molto volatile e mostra un punto di ebollizione di 82 °C e in caso di sigillature imperfette esso può facilmente lasciare la cella abbassando così la vita del dispositivo. Inoltre, l'acetonitrile è tossico e pertanto non ne è possibile l'utilizzo al fine commerciale.

La ricerca sta inoltre valutando la possibilità di sostituire il solvente con liquidi ionici fusi a temperatura ambiente (RTIL). Questi materiali, infatti, mostrano un'elevata mobilità delle specie e una grande stabilità.

1.4.5 Catalizzatore al catodo

Al fine di avere reazioni veloci al contro elettrodi di riduzione dello iodio a ioduro è necessario un catalizzatore.

Tradizionalmente è utilizzato uno strato di platino. Questo materiale è il catalizzatore migliore per la coppia redox utilizzata nei dispositivi DSSC. Le performance dei dispositivi dipendono dalla morfologia dello strato di platino che a sua volta dipende dalla modalità di deposizione sulla superficie TCO. La deposizione può essere ottenuta attraverso svariati metodi tra cui metodi elettrochimici (Papageorgiou et al. 1997), sputtering (Nazeeruddin et al. 1993), pirolitici (Papageorgiou et al. 1997) di spin coating (Lee et al. 2001) o di deposizione da fase vapore (Olsen et al. 2000).

In particolare il metodo più vantaggioso è quello sviluppato da Papageorgiou (1997). Questa metodologia di deposizione chiamata "platinum thermal cluster catalyst", consente di ottenere uno strato di platino stabile nell'ambiente della cella, con un carico di platino di 5-10 mg/cm² (basso costo), meccanicamente resistente e praticamente trasparente.

Altro catalizzatore utilizzato al catodo dei dispositivi DSSC è la grafite. Questo materiale ha il vantaggio di essere molto economico rispetto al platino. Kay and Grätzel (1996) hanno creato una cella avente come catalizzatore al catodo una miscela di carbon black, polvere di grafite e nano particelle di TiO₂. Questo catalizzatore mostrava una bassa resistenza elettrica (5 W/cm² per 50 mm di strato) e un'attività verso la riduzione del triioduro, paragonabile ai convenzionali catalizzatori al platino, grazie all'elevata area superficiale.

1.5 LIQUIDI IONICI

Come detto i liquidi ionici possono essere considerati buoni candidati per essere utilizzati come elettroliti nei dispositivi fotoelettrochimici. I liquidi ionici (LI) sono sali con temperature di fusione molto basse, tanto che per la maggior parte risultano liquidi a temperatura ambiente (RTILs)^[12]. Normalmente per fondere un sale senza la presenza di un solvente è necessario raggiungere temperature molto elevate, per esempio NaCl fonde a 801°C. Alcune delle caratteristiche dei liquidi ionici sono:

- Punto di fusione inferiore a 100°C,

- Stabilità termica che ne consente l'utilizzo in un ampio range di temperatura e non infiammabilità.
- Bassissima volatilità
- Elevata densità ionica e conducibilità;
- Le sintesi sono semplici e ampia è la possibilità di variazioni strutturali.

È da notare che la coesistenza in un liquido di tutte le proprietà sopra descritte è un fatto piuttosto inusuale ed è il motivo per cui la comunità scientifica sta riservando un così grande interesse per questa classe di composti. Viste le proprietà di bassa tensione di vapore e non infiammabilità, il loro utilizzo in dispositivi elettrochimici permette di ottenere maggiore sicurezza e durabilità.

I liquidi ionici come già detto sono liquidi composti solamente da ioni; le interazioni tra catione e anione sono deboli a causa dell'elevato ingombro sterico dei cationi e dell'elevata delocalizzazione della carica sui secondi.

La prima applicazione di questa classe di composti nei dispositivi DSSC fu nel 1996 da Papageorgiou che utilizza lo ioduro di 1-esil-3-metilimidazolo (HMII). Il liquido ionico funge al contempo da origine di ioni ioduro e da solvente. Altri liquidi ionici utilizzati sono trialchilsolfoni e N-alchilpiridina derivati.

1.6 MODELLO CIRCUITALE EQUIVALENTE

La modellizzazione dei dispositivi fotovoltaici con circuiti equivalenti è particolarmente utile in quanto consente attraverso un semplice modello matematico di caratterizzare e comprendere i processi che avvengono. I dispositivi fotovoltaici possono essere assimilati a generatori di corrente continua inseriti in un semplice circuito; illuminando il dispositivo esso erogherà una corrente a una differenza di potenziale. La densità di fotocorrente generata da una cella solare sotto illuminazione in condizioni di cortocircuito è legata all'intensità della luce incidente dalla relazione^[40]:

$$j_{sc} = q \int b_s(E) * QE(E) * dE \quad (19)$$

Dove $b_S(E)$ è la densità spettrale del flusso di fotoni incidente e $QE(E)$ l'efficienza quantica. Imponendo un qualche carico agli estremi della cella si genera una corrente detta nera che viaggia in senso opposto e si sottrae a quella generata in cortocircuito. Le celle solari possono essere quindi considerate idealmente come un generatore di corrente in parallelo a un diodo^[2].

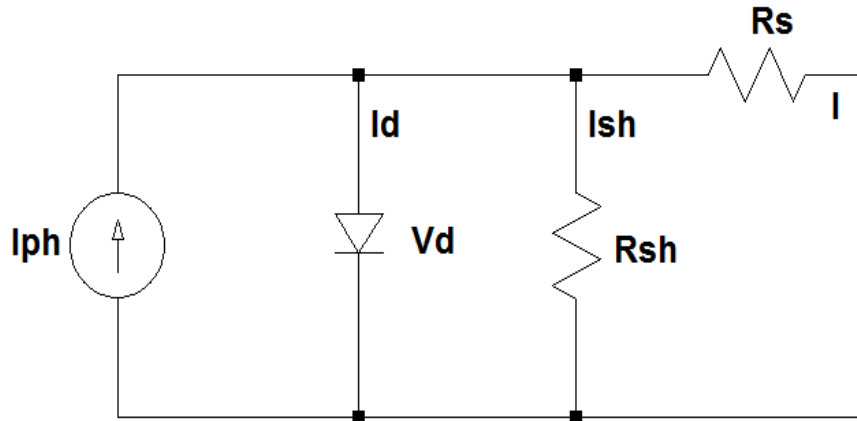


Figura 1.6 : Schema circuito secondo il modello a un diodo.

La corrente in funzione della differenza di potenziale in condizioni di non illuminazione è descritta dall'equazione (20)^{[16] [40]}.

$$I_{\text{dark}}(V) = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nK_B T}} - 1 \right) \quad (20)$$

La corrente erogata dal dispositivo sarà pertanto:

$$I(V) = I_{\text{sc}} - I_{\text{dark}}(V) = I_{\text{sc}} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nK_B T}} - 1 \right) \quad (21)$$

dove I_0 è la corrente di saturazione in polarizzazione inversa, q è la carica elementare di un elettrone ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C), n è il fattore di idealità del diodo ($1 < n < 2$), k è la costante di Boltzmann ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T è la temperatura espressa in kelvin. Quando la radiazione solare illumina la superficie di una cella fotovoltaica, i fotoni assorbiti con energia superiore al gap di energia della banda proibita del semiconduttore liberano alla giunzione una coppia di cariche elettrone-lacuna. Sotto l'influenza del campo elettrico esistente, avviene la separazione delle cariche: gli elettroni migrano verso lo strato n, a potenziale elettrico maggiore e per contro le lacune si muovono verso lo strato p, a potenziale elettrico minore. Quando una cella ideale è illuminata, produce una corrente proporzionale all'intensità della radiazione che si divide tra il

diodo e il carico in dipendenza del carico stesso e dell'intensità della radiazione. In una cella reale la potenza generata è limitata dalla presenza di resistenze interne al dispositivo. Queste resistenze possono essere definite dalla somma di resistenze in serie (R_s) e resistenze in parallelo; di fatto queste resistenze diminuiscono la corrente prodotta che sarà definita ora della relazione:

$$I = I_{sc} - I_0 \left[\exp \frac{q}{n k_B T} (V + IR_s) - 1 \right] - \frac{(V + IR_s)}{R_{sh}} \quad (22)$$

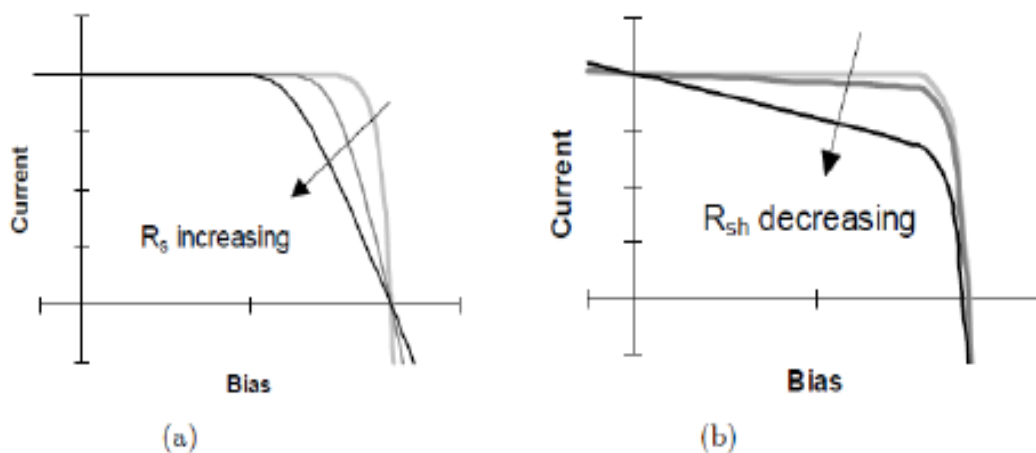


Figura 1.7 : Effetto delle resistenze in serie (a) e in parallelo (b) sulla forma delle curve I-V.

1.7 PARAMETRI FOTOVOLTAICI

Le celle fotovoltaiche sono dispositivi che convertono l'energia trasportata dei fotoni della luce in energia elettrica. La generazione di potenza elettrica in condizioni di illuminazione è legata alla capacità di produrre tensione su un carico esterno e allo stesso tempo corrente attraverso esso. Queste capacità sono descritte dalla curva corrente-tensione (I-V) sotto illuminazione, ottenute applicando un carico variabile alla cella e misurando la corrente erogata dal dispositivo. Quando il dispositivo è in condizioni di circuito aperto, ovvero il carico applicato è sufficientemente grande da non consentire il passaggio di corrente la tensione tra anodo e catodo è detta V_{OC} . In condizioni di corto circuito, la corrente prodotta dal dispositivo assume il valore massimo detto I_{SC} .

Moltiplicando la tensione di cella per la corrispettiva corrente erogata si ottiene la curva di potenza. Il massimo di questa curva è detto punto di massima potenza o potenza di picco (P_{\max}) ed è ottenuto dalla moltiplicazione della corrispondente tensione di picco (V_{\max}) e corrente di picco (I_{\max}).

Un'altra importante caratteristica delle curve I-V è il fattore di riempimento descritto dall'equazione (1)^[40]

$$FF = \frac{V_{\max} * I_{\max}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (23)$$

Il fattore di riempimento caratterizza la quadratura della curva corrente contro tensione. Questo fattore è fortemente influenzato dalla presenza di resistenze interne alla cella in serie e in parallelo. La potenza massima erogata dal dispositivo può quindi essere definita utilizzando il fattore di riempimento attraverso la formula (2).

$$P_{\max} = V_{OC} * I_{SC} * FF \quad (24)$$

L'efficienza di conversione energetica della cella solare è definita come rapporto tra la potenza massima erogata dal dispositivo fotovoltaico (P_{\max}) e la potenza della radiazione incidente sull'area attiva della cella (P_{in}).

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (24)$$

L'efficienza è quindi riconducibile ai parametri estrapolabili dalla curva I-V attraverso l'equazione (24).

$$\eta (\%) = \frac{V_{OC} * I_{SC} * FF}{P_{in}} \quad (25)$$

Molto importante per definire in modo univoco l'efficienza dei dispositivi fotovoltaici è considerare nella misura delle curve di polarizzazione la distribuzione spettrale della radiazione. A livello internazionale le condizioni standard di misura delle prestazioni dei convertitori solari fanno riferimento alla curva misurata utilizzando lo spettro della radiazione solare a massa d'aria $AM = 1.5$ ovvero alla radiazione del sole che ha

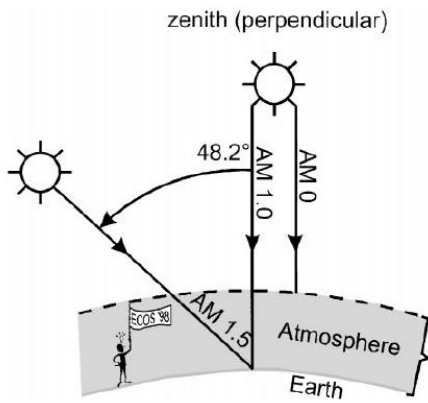


Figura 1.8 : Schematica rappresentazione degli spettri solari a diverse AM.

attraversato una volta e mezzo l'atmosfera terrestre. L'irraggiamento in queste condizioni è di 1000 W/m^2 . Le misure inoltre sono svolte convenzionalmente alla temperatura di 25°C .

Altra caratterizzazione comunemente effettuata sui dispositivi fotovoltaici è la misura dell'efficienza quantica di conversione dei fotoni in elettricità. Esistono due tipologie di efficienza quantica:

- Efficienza quantica esterna (EQE): è il rapporto tra il numero di portatori di carica foto generati dalla cella e il numero di fotoni incidenti la cella.
- Efficienza quantica interna (IQE): è il rapporto tra il numero di portatori di carica foto generati dalla cella e il numero di fotoni assorbiti dalla stessa.

La resa quantica di conversione interna è sempre maggiore di quella esterna. Per misurare l'efficienza interna servono apparecchiature sofisticate che misurino la trasmissione e riflessione. L'IQE è legata alla corrente foto generata in cortocircuito e all'energia della radiazione dalla formula (22)^[40]

$$IQE = \frac{1240 [\text{eV} \cdot \text{nm}] \times J_{SC} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]}{\lambda [\text{nm}] \times \Phi [\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}]} \times 100 \quad (26)$$

Dove J_{SC} è la densità di corrente foto generata, λ è la lunghezza e Φ è l'intensità di luce monocromatica.

1.8 SCOPO DELLA TESI

Le celle solari ibrido organico-inorganico sono a oggi la più efficiente tecnologia fotovoltaica di terza generazione disponibile. Pur avendo essa ha molti vantaggi mostra alcune importanti problematiche che ne limitano la diffusione. L'impiego di elettrolita liquido a base di solvente organico è da ritenere il principale fattore limitante la diffusione di questa tecnologia e la possibilità di assemblare dispositivi flessibili.

Lo scopo di lavoro di tesi è di sviluppare nuovi materiali elettrolitici per applicazioni in dispositivi di tipo Graetzel prive di solvente con particolare attenzione alla stabilità e alla tossicità dei composti.

Per ottenere questo si sono utilizzate come basi delle molecole di elettrolita gli alchilsilossani in quanto essi sono caratterizzati generalmente da grande stabilità termica e basse temperature di transizione vetrosa in virtù della mobilità dei legami silicio-ossigeno e ossigeno-carbonio. La preparazione dei materiali è stata ottenuta funzionalizzando alchilsilossani con funzioni ioniche di ammonio quaternario salificate con ioduro e successivamente drogando i composti con iodio.

Al fine di studiare le proprietà di questa nuova classe di composti si è voluto sintetizzare i composti con numero di funzioni laterali al silicio da 1 a 4 e per ognuno di questi gli elettroliti con diversa quantità di iodio.

Gli elettroliti preparati sono stati caratterizzati attraverso tecniche termogravimetriche (TGA) , di calorimetria differenziale a scansione (DSC), spettroscopiche vibrazionali (FT-IR) ed elettriche (BDS) allo scopo di studiare come le variabili strutturali e la concentrazione di iodio modifica le proprietà dei materiali. Particolare attenzione in questo lavoro è stata riservata alla caratterizzazione elettrica allo scopo di indagare qualitativamente e quantitativamente i meccanismi di conduzione delle specie ioniche.

Infine, gli elettroliti preparati sono provati in dispositivo allo scopo di verificarne attraverso la caratterizzazione dei parametri fotovoltaici, la possibile applicabilità.

CAPITOLO 2

Strumenti e metodi

I nuovi materiali elettrolitici sviluppati in questa tesi sono stati caratterizzati e studiati attraverso tecniche di indagine e protocolli di misura. Le stechiometrie delle sostanze, le proprietà termiche, calorimetriche ed elettriche sono state studiate al fine di verificarne la potenziale applicabilità in dispositivo. Infine, sono stati caratterizzati i parametri fotovoltaici dei dispositivi preparati con i nuovi materiali elettrolitici preparati.

In questo capitolo sono descritti gli strumenti di misura e le apparecchiature utilizzate nel presente lavoro.

2.1 ANALISI ELEMENTARE

Questo tipo di analisi consente di determinare le percentuali in peso di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo. Dai valori forniti dall'analisi elementare, si può risalire matematicamente ai rapporti stechiometrici dei detti elementi nella sostanza esaminata. Questi esami sono affidati a un laboratorio dipartimentale dedicato. Esse sono condotte con lo strumento CHNS per microanalisi modello Fision E.A. 1108. Lo strumento si compone di camera di combustione, colonne di separazione per i gas di combustione e da un rilevatore. Una massa nota di campione è introdotta nel tubo di quarzo, dove avviene la combustione a 1020 °C. Attraverso il tubo fluisce un flusso costante di elio extra puro. Dopo l'introduzione dei campioni, la corrente è temporaneamente arricchita con ossigeno puro che dà luogo a reazioni di combustione. I gas ottenuti sono fatti passare prima su catalizzatore di WO_3 che assicura la completa ossidazione e poi attraverso uno strato di rame metallico che rimuove l'eccesso di ossigeno e riduce gli ossidi di azoto ad azoto molecolare. Dopo questo trattamento la miscela di gas è fatta passare attraverso una colonna per cromatografia di Poropak QS della lunghezza di due metri termostata a 190 °C. I risolti sono quindi inviati a un rilevatore a termocoducibilità (TCD). Lo stagno presenta il vantaggio, rispetto all'alluminio o all'argento solitamente utilizzati, di sviluppare una reazione esotermica alla presenza di

ossigeno ad alta temperatura. Il calore sviluppato contribuisce ad aumentare la temperatura del reattore di ossidazione, che in fase di combustione passa da 1020 °C a 1800 °C. In questa fase il carbonio e l'idrogeno si trasformano in anidride carbonica e acqua, mentre l'azoto e lo zolfo vengono ossidati in diverse forme NO_x e SO_x , successivamente ridotte ad azoto elementare e anidride solforosa all'interno della colonna di riduzione.

2.2 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) misura l'ammontare e la velocità con cui cambia la massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo e in condizione di controllo dell'atmosfera. La misura termogravimetrica ha il principale scopo di determinare la composizione delle sostanze e di definirne la stabilità termica nel limite strumentale. Questa tecnica è in grado di caratterizzare materiali che mostrano perdite di massa dovute a decomposizioni termiche, ossidazioni (operando in ambiente ossidante) o processi fisici come evaporazioni e desorbimenti. Nel presente lavoro le misure termogravimetriche sono state condotte utilizzando la termobilancia ad alta risoluzione TGA 2950 (TA Instrument). Questo strumento possiede una risoluzione della massa di 1µg, consente di riscaldare il campione da temperatura ambiente fino 1000°C con velocità da 50 a 0.001°C·min⁻¹.

Le misure in questo lavoro sono state condotte in atmosfera di azoto da temperatura ambiente fino 800°C utilizzando una velocità di riscaldamento modulata dalla derivata prima della perdita di massa. In altre parole la velocità di riscaldamento è tanto minore quanto più rapida è la decomposizione del campione. Tale metodica consente di avere una migliore risoluzione.

2.3 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)

Con la calorimetria a scansione differenziale (DSC) si possono ricavare importanti informazioni sulle temperature e le quantità di calore associate a transizioni di un materiale in funzione della temperatura e tempo. Questa tecnica fornisce inoltre dati qualitativi e quantitativi dei processi endotermici ed esotermici associati alle trasformazioni fisiche del campione come ad esempio transizioni di fase, fusioni o

2.4 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa è una tecnica spettroscopica di assorbimento fondamentale nell'investigazione della struttura vibrazionale delle sostanze. Infatti, in questa regione spettrale si ha l'assorbimento della radiazione provoca variazioni delle distanze interatomiche e degli angoli di legame delle molecole.

Nel presente lavoro gli spettri infrarosso nella regione da 4000 a 400 cm^{-1} sono stati raccolti utilizzando uno spettrofotometro FT-IR Nicolet Nexus. Questo strumento monta una lampada Globar in carburo di silicio, beamsplitter per la regione interessata in KBr e un rivelatore di materiale piroelettrico di solfato di triglicina (TGS). In tutto il comparto lenti e cella campione la totale assenza di acqua e anidride carbonica è assicurata da continua circolazione di aria pretrattata da un filtro che rimuove l'acqua prima per condensazione in compressione e poi per passaggio in colonna di gel di silice. La CO_2 è rimossa per assorbimento su materiale zeolitico.

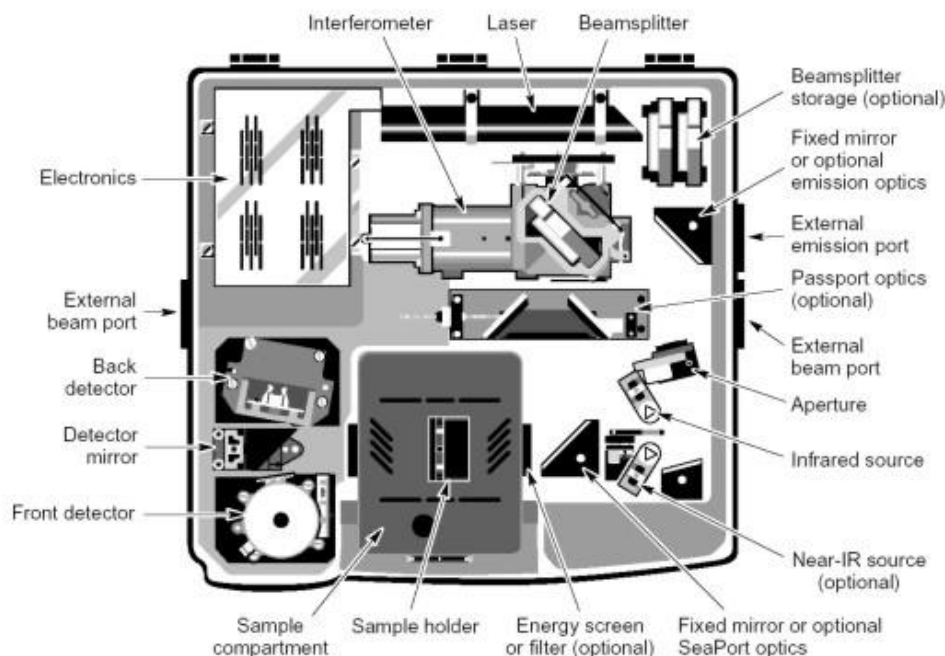


Tabella 2.2 : Schema spettrofotometro infrarosso

2.5 SPETTROSCOPIA ELETTRICA A BANDA LARGA (BDS)

La spettroscopia a banda larga studia le interazioni tra il materiale e campi elettrici alternati con frequenze comprese tra 10^{-7} e 10^{12} Hz. I materiali su cui è condotto questo lavoro di tesi sono investigati nel campo di frequenze tra 10^{-2} e 10^7 . In questo intervallo la radiazione interagisce con la materia producendo macroscopiche polarizzazioni dovute principalmente a orientazione di dipoli elettrici o moto di cariche libere nel materiale.

Le misure elettriche vengono effettuate applicando un campo elettrico oscillante tra degli elettrodi di una cella contenente il materiale in esame e misurando la corrente in uscita^[11].

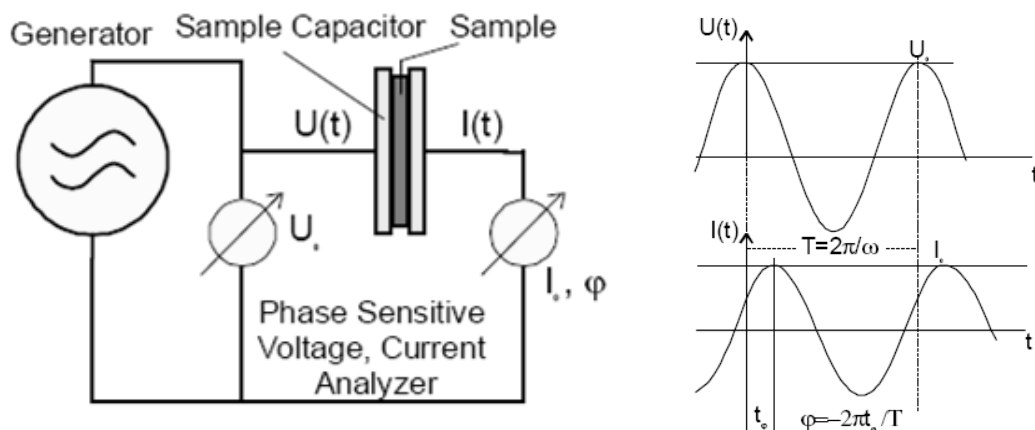


Figure 2.3 Principio della misura elettrica. a) il campione è posto tra due elettrodi sotto potenziale $U(t)$; b) la corrente in uscita $I(t)$ è fuori fase di un φ rispetto al potenziale applicato.

La corrente in uscita dalla cella $I(t)$ risulta fuori fase rispetto al voltaggio di un angolo φ .

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (1)$$

Il segnale di corrente in funzione del tempo viene convertito dall'analizzatore applicando la trasformata di Fourier in segnale corrente nel dominio delle frequenze $I^*(\omega)$:

$$I^*(\omega) = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} I(t) \exp(i\omega t) dt = I' + i I'' \quad (2)$$

Da questo segnale è quindi derivabile matematicamente l'impedenza complessa $Z^*(\omega)$ dividendo U_0 per $I^*(\omega)$. La conducibilità e la permittività sono anch'esse legate matematicamente e derivabili perciò segnale^[11]:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{1}{Z^*(\omega)} \frac{d}{A} \quad (3)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{i\omega \varepsilon_0} \quad (4)$$

Dove A è l'area degli elettrodi e d la distanza tra i due.

Lo strumento è quindi in grado misurando l'intensità e lo sfasamento del segnale in uscita dal campione rispetto a quello in ingresso di fornire la risposta elettrica del materiale in esame in termini di componenti reali e immaginarie di permittività, conducibilità, impedenza ecc.

L'analisi degli spettri elettrici prevede prima un'analisi qualitativa sulle varie rappresentazioni per determinare gli eventi presenti e una successiva quantificazione dei valori e tempi caratteristici degli eventi attraverso il fitting dei dati con un'equazione empirica illustrata nel capitolo 4.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è stato un analizzatore Alpha-A accoppiato a un sistema di controllo della temperatura che comprende un criostato ad azoto liquido e un sistema di riscaldamento. Alcune specifiche tecniche dello strumento sono riportate nella tabella 2.2.

Tabella 2.2 : Caratteristiche analizzatore a banda larga.

Campo di frequenza	3 μ Hz - 40 MHz
Risoluzione in frequenza	10^{-4}
Resistenza massima misurabile	$10^{14} \Omega$
Campo di capacità	$10^{-15} - 10^0$ F

Le misure elettriche sono state fatte ponendo il materiale tra due elettrodi di platino di diametro 13 mm, mantenuti distanziati di 240 μm da due piccole fibre ottiche; il tutto è racchiuso in una cella ermetica di teflon e ottone. Il contatto elettrico tra gli elettrodi della cella e quelli dello strumento è assicurato da due piccole aste in oro coassiali alla cella. L'utilizzo della cella ermetica è indispensabile data la spiccata sensibilità dei materiali in esame all'umidità atmosferica. Dei campioni in esame si registrano gli spettri in frequenza da -130°C a 150°C ogni 10°C .

2.6 ATTREZZATURE PER OPERAZIONI IN ATMOSFERA INERTE

I reagenti utilizzati e i materiali ottenuti in questo lavoro richiedono la totale assenza di acqua a causa dell'elevata reattività verso essa. A tale fine le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte con l'ausilio della linea azoto-vuoto e i prodotti ottenuti gestiti in dry-box. Il laboratorio dispone di due dry-box. Il più piccolo è un Braun MB 150-B-4-II con atmosfera di argon qualità ricerca. L'accesso alla camera è possibile attraverso due precamere di volume libero pari a 2.5 e 50 L, collegate a una pompa da vuoto rotativa di tipo vacUUbrand RD 4 e alla camera principale stessa per l'operazione di ripristino della pressione. L'introduzione o l'estrazione di oggetti dal dry-box è effettuata solamente dopo una serie di 3 cicli di vuoto rotativo di 15 minuti ciascuno, in modo da evitare la contaminazione della camera principale. All'interno della camera principale è presente inoltre un vasetto aperto contenente anidride fosforica, con funzione di abbattimento delle tracce di H_2O residua. La P_2O_5 è ripristinata periodicamente. Questo dry-box è utilizzato per lo stoccaggio e la lavorazione di liquidi più o meno volatili e per condurre reazioni. Il secondo dry-box viene invece utilizzato per la gestione di solidi e liquidi non volatili.

Le sintesi sono invece state condotte collegando la vetreria alla linea da vuoto/argon/azoto (2.4), collegata con una pompa rotativa monoblocco Alcatel 8063, con cui si possono raggiungere i 10^{-2} mbar di pressione. La linea da vuoto/argon/azoto (linea Schlenk) è costituita essenzialmente da due rami principali di distribuzione; uno è collegato al sistema da vuoto, mentre l'altro è collegato sia a una bombola di argon

commerciale Airliquid, qualità ricerca, sia, all'altro estremo, alla linea dell'azoto, attraverso due trappole riempite con setacci molecolari e raffreddate con azoto liquido. Completano il sistema un barometro a mercurio e una trappola ad olio. Tutta la vetreria utilizzata è in vetro pyrex, che meglio si adatta a sopportare gli stress meccanici e termici, tutta la rubinetteria e i collegamenti con tubi di gomma è specifica per l'alto vuoto. La linea consente un'ampia gamma di operazioni che spaziano da trasferimenti di liquidi (cannulazioni), filtrazioni fino a reflussi ed essiccamenti.

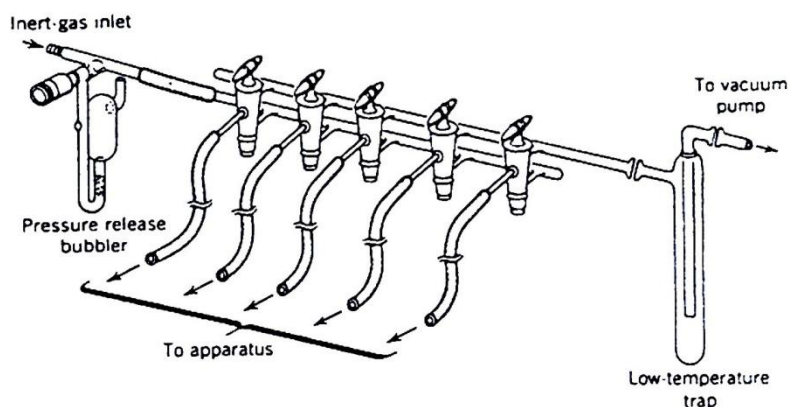


Figura 2.4: Linea vuoto/argon [D.F. Shriver, M.A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, p. 10, Wiley Interscience Publication, New York (1986)].

2.7 CARATTERIZZAZIONE DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI

2.7.1 Simulatore solare

Il simulatore solare è un'attrezzatura indispensabile per un'esaustiva caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici. Consente infatti la determinazione in laboratorio delle curve di corrente contro potenziale in maniera veloce e riproducibile. Lo strumento applica un carico variabile al dispositivo fotovoltaico e misura la corrente in uscita da esso. Il simulatore solare ha tre principali componenti: a) dispositivo che simula lo spettro solare; b) dispositivo che esegue la misura; c) Software che gestisce le varie parti.

Lo strumento da noi utilizzato è stato un Sun 2000 Class A prodotto da Abet Technologies accoppiato al Keithley serie 2400. Il tutto è gestito attraverso software.

Il Keithley è uno strumento in grado di imporre e misurare sia correnti che tensione ed ha i seguenti limiti operativi:

- sorgente di tensione da 5 μV a 210 V; tensione misurata da 15 μV a 211 V
- sorgente di corrente da 50 pA a 1.05 A; corrente misurata da 10 pA a 1.055 A
- resistenza misurata da 10 $\mu\Omega$ a 211 M Ω
- potenza erogata massima di 22 W

Il simulatore impiegato simula lo spettro solare ad 1.5AM.

Molte tipologie di celle fotovoltaiche sono caratterizzate da alta capacitanza e nella misura si possono osservare oscillazioni. Per prevenire questo problema, con riferimento alla letteratura relativa^[38], in questo lavoro di tesi s'introduce un circuito sui collegamenti tra lo strumento e la cella con il seguente schema elettrico:

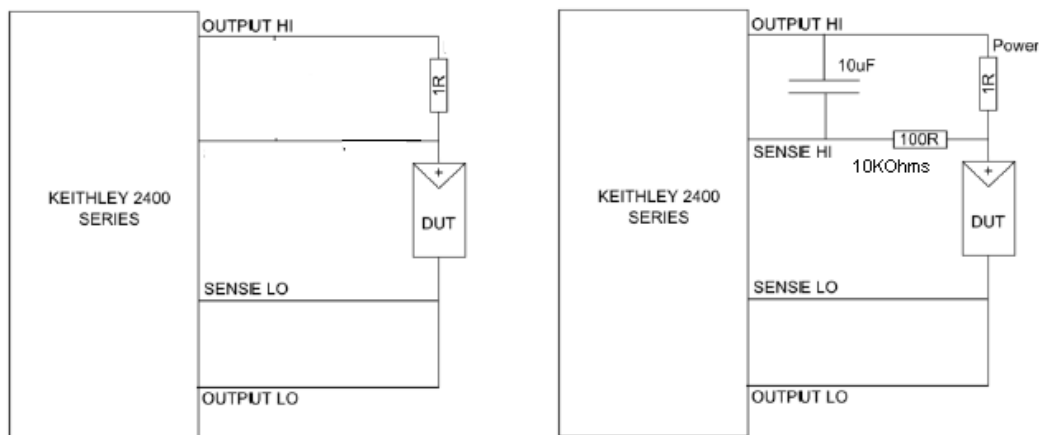


Figura 1.5 : Schema dei collegamenti standard (destra) e della connessione con il circuito utilizzato (sinistra).

2.7.2 Analizzatore di efficienza quantica esterna (EQE)

La misura dell'efficienza quantica di conversione (QE) è fondamentale per un'esauriva caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici. Essa permette di quantificare l'efficienza di conversione dei fotoni in elettroni in funzione della lunghezza d'onda. Ciò è particolarmente importante nel caso si vogliano testare nuovi materiali in dispositivo. I sistemi di misura dell'efficienza quantica in commercio sono spesso specifici per certe esigenze industriali. In ricerca spesso si utilizzano strumenti modulari che offrono ampia flessibilità e possibilità di personalizzazione in modo da soddisfare le esigenze

specifiche e mutevoli. Una tipica configurazione per la strumentazione di misura dell'efficienza quantica consiste in una sorgente di luce monocromatica, un compartimento per la cella in esame e un sistema di rivelazione. Il raggio incidente la cella deve avere buone caratteristiche di monocromaticità e per tanto parte fondamentale dello strumento è il monocromatore che deve essere in grado di risolvere la radiazione in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda.

Lo strumento utilizzato monta una lampada 150 W xenon e un monocromatore QTH con doppio reticolo di tipo Czerny capace di monocromatizzare la luce da 350 a 1800nm. Il segnale elettrico di corrente in uscita dai dispositivi è prima amplificato e poi convertito da corrente a potenziale.

Lo strumento è stato calibrato utilizzando celle standard di riferimento nel campo di lunghezze d'onda da 350 a 1100 nm. A lunghezze d'onda superiori oltre a non avere eccitamento del colorante la radiazione è assorbita dal vetro conduttore utilizzato nell'assemblaggio dei dispositivi. Con la calibrazione il software fornisce le curve di efficienza quantica relative allo spettro solare standard di 1 sole a 1.5 masse atmosferiche. Rapportando queste curve alla densità di carica ottenuta attraverso la misurazione della curva di polarizzazione otteniamo gli spettri di efficienza quantica esterna assoluti.

Gli spettri dei dispositivi assemblati sono stati raccolti nel campo da 350 a 1100 nm con intervallo di 10 nm utilizzando 25 Hz di frequenza del chopper e illuminando la cella con luce di bias all'82% della potenza. La bassa frequenza del chopper è resa necessaria delle basse velocità degli eventi nei dispositivi ottenuti mentre la luce supplementare ha lo scopo di attivare i processi ciclici caratteristici dei dispositivi DSSC.

CAPITOLO 3

Parte sperimentale

3.1 PREPARAZIONE DELLO STATO DELL'ARTE

In questo lavoro di tesi il primo obiettivo è stato di replicare lo stato dell'arte delle celle fotovoltaiche di tipo Grätzel. Ciò è molto importante per avere uno standard di riferimento al momento di provare in dispositivo i nuovi materiali, obiettivo di questo lavoro. La preparazione dei materiali e l'assemblaggio dei dispositivi saranno quindi descritti in modo esaustivo in questo capitolo. Le procedure qui riportate, sono state tratte dalla letteratura e opportunamente modificate e adattate all'attrezzatura e reagenti disponibili nel laboratorio ospitante. Si farà in linea generale riferimento, per quanto concerne il Know How di preparazione del fotoanodo ed elettrolita al brevetto di Islam et al.^[3], le pubblicazioni di Nazeeruddin^{[18],[21]} e i lavori di Graetzel^{[1],[24],[22]}. Per la preparazione del catodo è invece stato seguito il metodo di Papageorgiou et al.^[23], Le quantità riportate fanno riferimento alla preparazione dei materiali utilizzati sia per lo stato dell'arte sia nei test dei dispositivi con i nuovi elettroliti. Le principali caratteristiche dei reagenti utilizzati saranno presentate nel corso del capitolo. I supporti conduttivi utilizzati per gli elettrodi della cella sono costituiti da vetri di spessore 4 mm e di dimensioni 3 x 4 cm con deposito di ossido di stagno drogato con fluoro (SnO₂:F). La resistenza superficiale nominale è pari a 15Ω/cm². I supporti conduttori utilizzati nelle pubblicazioni di riferimento sono spessi 2 mm e hanno una resistenza superficiale di 8 Ω/cm²

3.1.1 Fotoanodo di biossido di titanio

Il biossido di titanio nelle celle di Grätzel ha la funzione di raccogliere gli elettroni che il colorante iniettano nella banda di conduzione e convogliarli verso il vetro conduttore. La quantità di fotoni catturata dal colorante è tanto maggiore quanto più elevata è la probabilità che il fotone incontri una molecola di colorante sul suo percorso. Per

ottenere dunque elevate efficienze si deve avere elevata quantità di colorante legato alla superficie del semiconduttore e lungo percorso della luce incidente all'interno dello strato di titania. Per questo lo strato di TiO_2 dovrà essere nanostrutturato e mesoporoso. Ciò si ottiene utilizzando particelle nanometriche che possiedono un'elevatissima area specifica e particelle sub-micrometriche che avendo diametro confrontabile con quello della radiazione solare producono fenomeni di diffusione che allungano il percorso dei fotoni. Le particelle di diversa dimensione media si ottengono da sintesi diverse e sono in seguito miscelate per ottenere le caratteristiche desiderate. In riferimento al brevetto di Islam la principali operazioni svolte sono riassunte nello schema a blocchi di figura 3.1. Secondo quanto riportato in letteratura, dalla sintesi idrotermale in ambiente acido si ottengono particelle di dimensioni di circa 20 nm mentre dalla sintesi operata in presenza di base organica le particelle dovrebbero avere dimensioni medie di 200-300 nm.

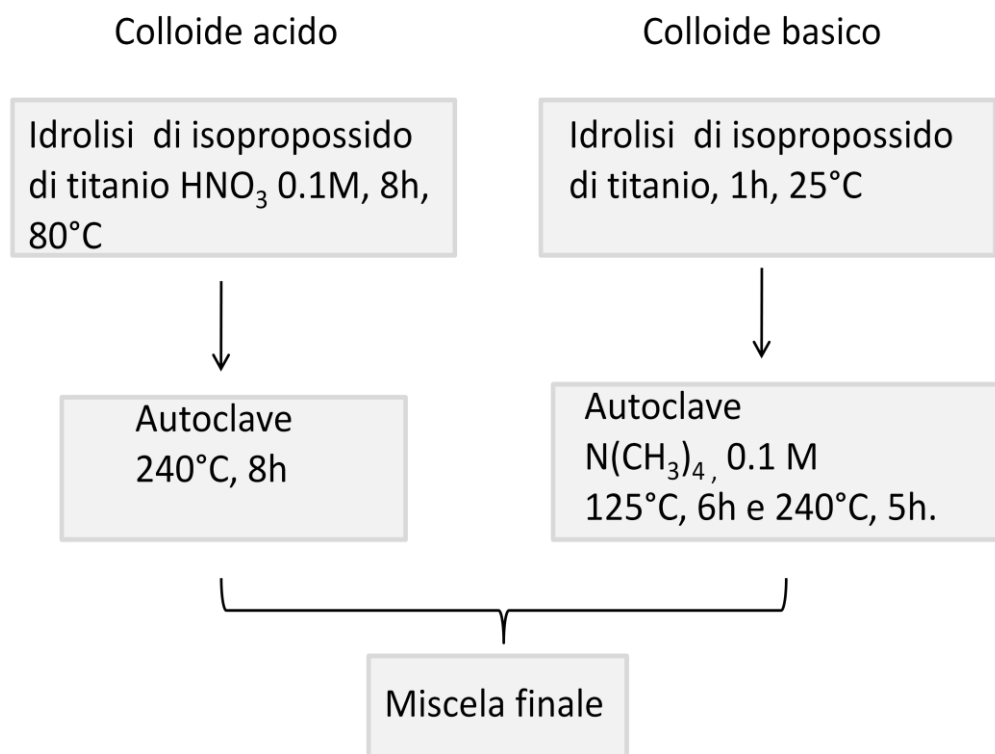
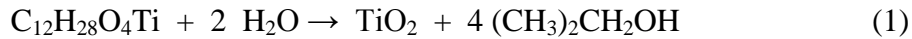


Figura 3.1 :Schema a blocchi della preparazione del materiale anodico secondo lo stato dell'arte.

L'isopropossido di titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Carlo Erba, puro), si idrolizza in presenza di acqua secondo la reazione (1).



Per i trattamenti idrotermali viene utilizzata un autoclave Berghof con temperatura massima di esercizio di 250°C. Per la preparazione delle particelle di biossido di titanio con dimensioni comprese tra 200 e 300 nm, si opera una sintesi idrotermale in condizioni basiche. In letteratura nella preparazione del colloide basico si opera la crescita idrotermale alla temperatura di 270°C. La nostra scelta di operare invece a 240 °C è dettata dal limite massimo di lavoro dell'autoclave a nostra disposizione. È ragionevole pensare che le particelle da noi sintetizzate non abbiano le dimensioni desiderate ma siano in realtà più piccole.

Burnside e collaboratori^[7] hanno studiato l'influenza della temperatura sulla dimensione delle particelle ottenute mediante sintesi idrotermale basica a diverse temperature. Come si può apprezzare in figura 3.2, le particelle nelle immagini SEM hanno dimensioni più elevate maggiore sono le temperature cui si opera la sintesi idrotermale. Da queste considerazioni possiamo concludere che le particelle da noi ottenute non hanno la dimensione ottimale ma sono più piccole. Di conseguenza sarà attesa una minore diffusione della radiazione e un'efficienza dei dispositivi minore rispetto a quella riportata in letteratura.

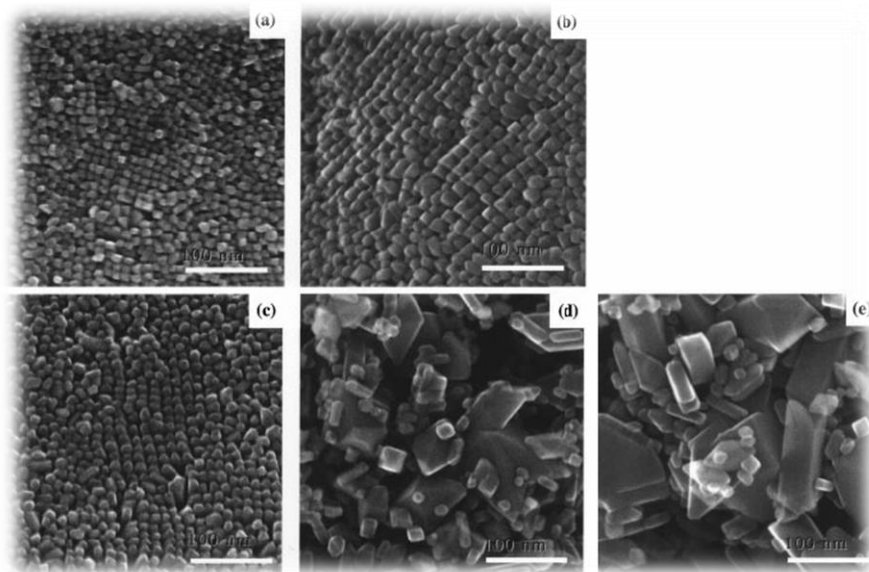
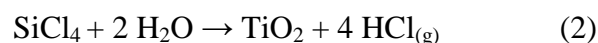


Figura 3.2 : Microscopia SEM di depositi di film sottili ottenuti da colloidi basici di TiO₂ autoclavati a a)190°C; b)210°C; c)230°C; d)250°C; e)270°C. (tratto da Burnside et al. (1998))

Al fine di ottenere la miscela di particelle finale sotto forma di pasta viscosa facilmente depositabile si aggiungono alcune sostanze additive. In particolare è aggiunto α -terpinolo (SAFC, >96%) , etil-cellulosa (aldrich) nelle quantità percentuali riportate nel brevetto.

La tecnica utilizzata per ottenere i depositi di biossido di titanio è detta “doctor blade” e consiste nello spalmare la sospensione viscosa di particelle di TiO_2 mediante il trascinamento di una lama parallelamente al supporto. Il semiconduttore è stato depositato utilizzando un vetrino da microscopio strisciato utilizzando come guida e spessore una maschera di nastro adesivo sul vetro conduttore che lascia scoperta un’area di circa 1.5 cm^2 . Il nastro adesivo utilizzato ha uno spessore di $45 \mu\text{m}$ e non lascia tracce di colla dopo la rimozione. I vetri conduttori con lo strato di semiconduttore sono quindi introdotti nella stufa ad alta temperatura per essere sottoposti al trattamento termico come riportato nel brevetto di riferimento al fine di ottenere la sinterizzazione del semiconduttore.

A fine trattamento le particelle di biossido di titanio sono attaccate l’una all’altra e la matrice macroscopicamente mostra maggiore compattezza , cristallinità e conducibilità elettrica. Dopo il raffreddamento fino a temperatura ambiente il biossido di titanio viene impregnato con alcune gocce di soluzione 0,05 M di tetracloruro di titanio (TiCl_4 , Aldrich) in n-eptano e scaldato leggermente a $40\text{-}50^\circ\text{C}$ in ambiente umido. La reazione di idrolisi è la seguente:



Questo trattamento ha lo scopo di aumentare le proprietà meccaniche dello strato e di migliorare il contatto elettrico tra le particelle e tra lo strato di semiconduttore e il vetro conduttore.

È ragionevole pensare che lo strato di semiconduttore abbia uno spessore superiore a quello ottimizzato per fornire l’efficienza massima. Infatti, nella pubblicazione di Nazeeruddin ^[21], è riportato lo studio dell’effetto dello spessore dello strato di semiconduttore sulla densità di corrente prodotta dal dispositivo.

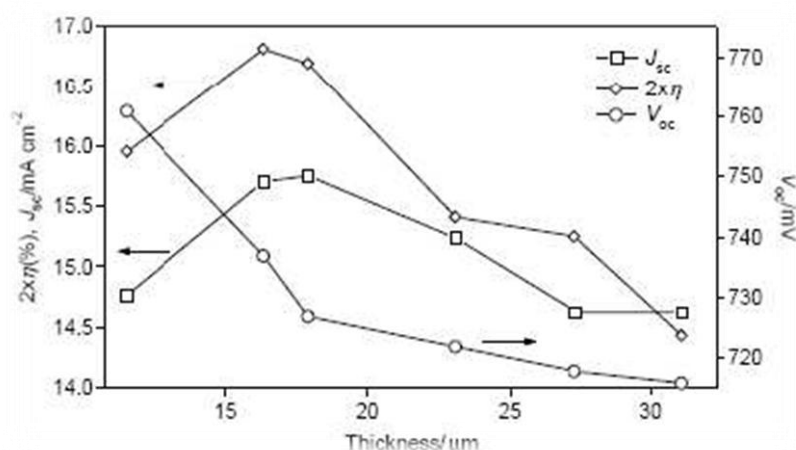
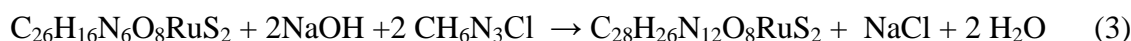


Figura 3.3 : Esempio di dipendenza dei parametri di cella J_{sc} e V_{oc} e della sua efficienza η in funzione dello spessore dello strato di biossido di titanio. Wang, (2004).

Come si vede in figura 3.3 lo spessore ottimale per ottenere elevate correnti è di $18\mu\text{m}$. In questo lavoro è steso uno strato di spessore molto maggiore ($45\mu\text{m}$) ci aspettiamo quindi densità di corrente dei dispositivi minori rispetto alla letteratura di riferimento. Anche se lo spessore non è ottimizzato per ottenere la massima efficienza in questo lavoro di tesi è importante che il metodo di fabbricazione degli strati produca materiali riproducibili, utilizzabili come standard di riferimento.

3.1.2 Preparazione del colorante

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il colorante sensibilizzante N3. Questo colorante mostra un'ottima efficienza quantica di conversione che si estende su quasi tutto lo spettro visibile. Questo colorante nella letteratura riguardante lo studio di nuovi materiali per applicazioni in dispositivi DSSC è utilizzato come standard di riferimento. Altri coloranti che mostrano efficienze maggiori hanno però prezzi proibitivi per essere utilizzati in ricerca. Il colorante N3 da noi utilizzato ha un prezzo di circa 600 euro/g. Per migliorare l'adsorbimento alla superficie di TiO_2 sono preventivamente sostituiti i protoni dei gruppi carbossilici con dei cationi azotati. Il colorante commerciale viene fatto reagire con idrocloruro di guanidina, come descritto nel brevetto considerato, secondo la reazione (3).



La reazione svolta ha una resa del 75.5%, valore perfettamente in accordo al 75.0% riportato in letteratura^[3].

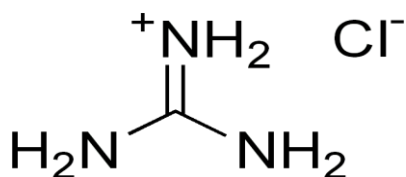


Figura 3.4 : struttura di idrocloruro di guanidina.

Il composto ottenuto è sciolto in etanolo per ottenere una soluzione finale con una concentrazione di $6.4 \cdot 10^{-4}$ M. L'adsorbimento del colorante sullo strato di titania è ottenuto immergendo i vetri con i depositi verticalmente nella soluzione alcolica di colorante e lasciati in tale

posizione tutta la notte (circa 14 ore). Al termine dell'assorbimento i depositi sono estratti e lasciati asciugare all'aria. L'immersione dei vetri in verticale previene la presenza, a fine trattamento, di precipitato di colorante sulla superficie del fotoanodo.

3.1.3 Elettrolita

L'elettrolita è stato preparato in accordo con il brevetto di Islam e collaboratori utilizzando i composti e le quantità riportate in tabella 3.1.

Tabella 3.1 : Composti e quantità utilizzate per la preparazione dell'elettrolita secondo lo stato dell'arte.

Composto	Fornitore	Quantità
acetonitrile	VWR	25 ml
ioduro di litio	Janssen	0.3469 g
iodio	Acros Organics	0.317 g
4-tert-butilpiridina	Aldrich	1.86 ml
DMPII	Io.Li.Tec.	3.97 g

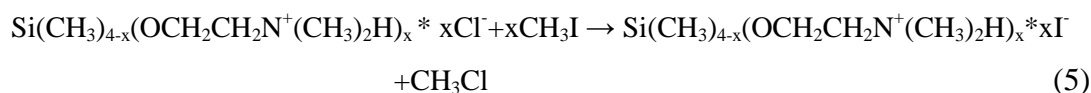
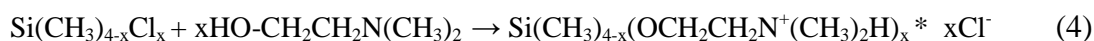
La 4-tert-butilpiridina (TBP) ha lo scopo di impedire l'intercettazione degli elettroni da parte del triioduro mediante la formazione di uno strato bloccante sulla superficie del fotoanodo; ciò abbassa di fatto la corrente nera. Lo ioduro di dimetil-propil-imidazolo (DMPII) è un liquido ionico ed ha lo scopo di aumentare la concentrazione e la mobilità degli ioni presenti, riducendo così la resistenza elettrica interna complessiva e conferendo maggiore stabilità all'elettrolita.

3.1.4 Preparazione del catalizzatore al catodo.

Il metodo riportato in letteratura prevede di depositare il catalizzatore da una soluzione precursore di acido esacloroplatinico in isopropanolo anidro. Nel laboratorio ospitante si utilizza come precursore potassio tetracloroplatinato (K_2PtCl_4 , ABCR, purezza 99,9%). Questo sale è però insolubile in isopropanolo ed è quindi solubilizzato di una miscela acqua-isopropanolo. La soluzione di platino è instabile e va utilizzata in un tempo relativamente breve. Il deposito è ottenuto spruzzando la soluzione di precursore mediante un aerografo sui vetri riscaldati a circa $120^\circ C$. L'aerografo produce gocce molto piccole e gli strati ottenuti sono omogenei. I depositi subiscono dunque trattamento termico come descritto in letteratura. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, il contro elettrodo viene lavato con alcuni millilitri di acqua bidistillata per eliminare il potassio cloruro residuo che si forma nella riduzione del sale a platino metallico. Lo strato di platino risulta trasparente e omogeneo. Il carico di platino così ottenuto è di $26\mu g/cm^2$ circa 9 volte maggiore rispetto ai $3\mu g/cm^2$ riportati in letteratura^[23].

3.2 SINTESI ELETTROLITI

Come anticipato nell'introduzione, la principale limitazione nell'uso dei dispositivi DSSC è rappresentata dall'elettrolita. In questo capitolo sarà descritta la preparazione dei nuovi materiali elettrolitici di cui saranno prima studiate le proprietà termiche (DSC, TGA), strutturali (FT-IR) ed elettriche (BDS) e successivamente testati in dispositivo. Per sopperire ai vari problemi dello stato dell'arte, per quanto riguarda l'elettrolita, si vogliono sintetizzare liquidi ionici a base silicica; unendo di fatto la grande stabilità dei silicani alle eccellenti proprietà elettrolitiche dei liquidi ionici. La sintesi messa appunto per l'ottenimento dei materiali elettrolitici consta di tre step successivi. In primo luogo viene sintetizzato un sale organico per reazione tra un metilclorosilano ed N,N-dimetiletanolammina. A questi sali vengono dunque sostituiti gli anioni cloruro con ioduro. Infine viene aggiunto lo iodio al fine di ottenere la coppia I/I_3^- . Le reazioni sono:



Dove X rappresenta il numero di sostituzioni effettuate sul silicio e può assumere valori da 1 a 4. Il solvente impiegato nella prima reazione è stato sopra sodio metallico.

I reagenti impiegati in queste fasi sono riportati assieme alle principali proprietà nella tabella 3.2.

Tabella 3.2 : Sostanze e principali caratteristiche utilizzate nella preparazione dei composti elettrolitici.

Composto	Formula	Produttore	MM (g/mol)	d (g/ml)	b.p. (°C)
N,N-dimetiletanolammina	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Aldrich	89.14	0.886	134
clorotrimetilsilano	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Aldrich	108.64	0.856	57
diclorodimetilsilano	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	Aldrich	129.06	1.07	70
triclorometilsilano	CH_3SiCl_3	Aldrich	149.48	1.273	66
tetraclorosilano	SiCl_4	Aldrich	169.9	1.483	57.6

iodometano	CH ₃ I	Riedlel- deHaën	141	2.28	42
------------	-------------------	--------------------	-----	------	----

Il Silicio grazie alla bassa densità elettronica, la presenza di orbitali d a bassa energia e le grandi dimensioni è particolarmente reattivo verso le sostituzioni nucleofile di tipo SN₂. Si suppone che il meccanismo di reazione sia come mostrato in figura 3.5.

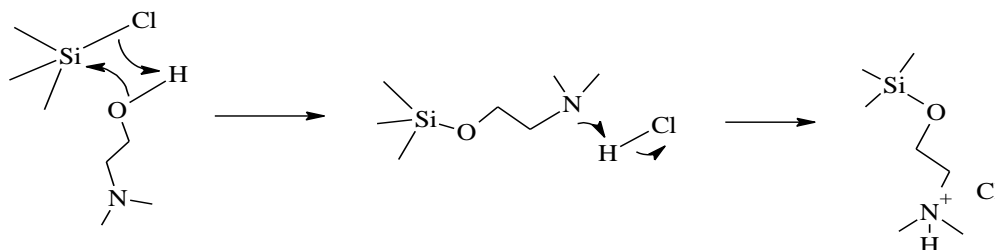


Figura 3.5: Schema di reazione.

L'utilizzo di un solvente apolare non influenza la cinetica della reazione ma precipita il prodotto spostando la reazione verso i prodotti. La forza trainante la reazione è la formazione del sale, processo molto favorito.

3.2.1 Sintesi del precursore clorurato

La sintesi è stata condotta in diversi solventi, i migliori risultati si sono tuttavia ottenuti utilizzando come solvente toluene. La reazione prevede di far reagire un metilclorosilano con la N,N-dimetiletanolammina. Partendo da diversi clorosilani si è ottenuta la serie di prodotti con X da 1 a 4.

Nella tabella 3.3 sono riportate le quantità impiegate di tutti i reagenti.

Tabella 3.3 : Quantità di clorometilsilani ed ammina utilizzati nelle sintesi.

Composto	ml silano	mol silano	mol DMEA	ml DMEA
(CH ₃) ₃ SiCl	5.0	0.0394	0.0394	3.96
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	4.0	0.0332	0.0663	6.67
CH ₃ SiCl ₃	3.0	0.0255	0.0766	7.71
SiCl ₄	2.0	0.0174	0.0698	7.02

Le reazioni sono condotte in atmosfera inerte servendosi della linea azoto-vuoto

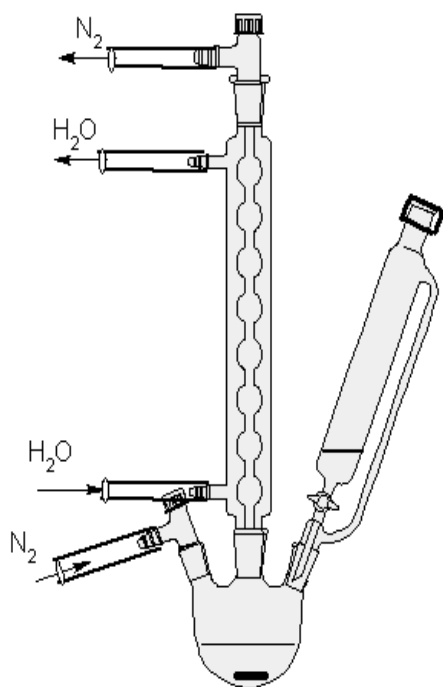


Figura 3.5 : Schema dell' apparato di reazione utilizzato.

precedentemente descritta. Tutta la vetreria utilizzata viene accuratamente lavata, mantenuta una giornata in stufa a 100°C e una seconda in dry-box. Questa procedura ha lo scopo di eliminare l'acqua normalmente adsorbita sulle superfici della vetreria. L'apparato di reazione viene montato in dry-box ponendo particolare attenzione a ingrassare in maniera opportuna le giunzioni e i rubinetti. Lo schema della vetreria è mostrato in figura...

Estratto l'apparato dal dry-box è subito collegato in linea. Le giuste quantità dei reagenti vengono prelevate mediante siringa in dry-box e posti in palloni a due colli muniti di setto siliconico e rubinetto. Per prima cosa viene trasferito mediante cannulazione il reagente silicico nel gocciolatore,

munito di setto siliconico, e da qui viene introdotto nel pallone di reazione. Circa 20 ml di toluene anidro vengono introdotti nella stessa maniera pulendo così il gocciolatore dal metilclorosilano. A questo punto la N,N-dimetilammina viene canulata nel gocciolatore e, agitando il sistema mediante ancoretta magnetica, viene gocciolata molto lentamente nella soluzione di clorometilsilano. In fase di aggiunta il pallone è immerso in acqua fredda poiché si ha un forte sviluppo di calore dovuto alla reazione di salificazione. La reazione è mantenuta a temperatura ambiente per circa un'ora e successivamente portata a 60-70°C per 6 h circa. A reazione ultimata si sostituiscono l'imbuto gocciolatore e il ricadere a bolle con tappi in vetro e si predispongono una trappola ad azoto liquido per bloccare il solvente. Il toluene è allontanato sotto vuoto scaldando il pallone a circa 100°C in bagno ad olio. Il prodotto subisce quindi due lavaggi con aliquote da circa 10 ml di tetraidrofurano anidro a perdere. Infine si allontana il solvente sotto vuoto per 4 ore a 90-100°C. il pallone di reazione contenente il prodotto viene portato in dry-box e gestito in ambiente inerte. I composti sintetizzati in questa fase saranno nominati con il valore di X seguito dalla lettera a ad indicare che sono i cloruri dei composti.

Analisi elementare

I risultati dell'analisi elementare sono esemplificati in tabella 3.4.

Tabella 3.4 : Risultati ottenuti dalle analisi elementari e previsioni di stechiometria per i composti intermedi sintetizzati.

composto	elemento	massa % sperimentale	massa % teorica	stechiometria minima	stechiometria	MM (g/mol)
X = 1a	C	38.04	42.5	C ₆ H ₁₆ N	SiOC ₆ H ₁₆ NCl	197.81
	H	9.47	10.21			
	N	7.99	7.68			
	S	\	\			
X = 2a	C	38.03	39.07	C ₅ H ₁₅ N	SiO ₂ C ₁₀ H ₃₀ N ₂ Cl ₂	307.38
	H	9.95	9.2			
	N	8.93	9.1			
	S	\	\			
X = 3a	C	35.96	37.5	C ₄ H ₁₃ N	SiO ₃ C ₁₂ H ₃ N ₁ Cl ₃	416.95
	H	9.64	8.72			
	N	10.17	10.08			
	S	\	\			
X = 4a	C	37.61	36.5	C ₄ H ₁₂ N	SiO ₄ C ₁₆ H ₄₈ N ₄ Cl ₄	526.48
	H	9.57	8.43			
	N	10.86	10.64			
	S	\	\			

La stechiometria minima è stata calcolata dai valori percentuali degli elementi presenti nell'analisi elementare. Dall'analisi elementare otteniamo per i composti con X = 2; 3; 4 valori molto vicini a quelli teorici segno di avvenuta reazione e di buona purezza dei composti. Le formule brute sono state calcolate analizzando i rapporti molari degli elementi moltiplicati per il numero di sostituzioni.

Analisi FT-IR

Gli spettri FT-IR dei composti sono stati registrati in trasmissione utilizzando il metodo della pastiglia di KBr. I campioni sottoposti ad analisi sono stati preparati in dry-box e montati in una cella tra due dischi di KBr. La cella è chiusa e sigillata da due anelli di gomma che ne assicurano l'ermeticità. Gli spettri FT-IR dei composti precursori ottenuti unitamente a quelli dei rispettivi clorometilsilani di partenza, sono riportati di seguito in figura 3.6.

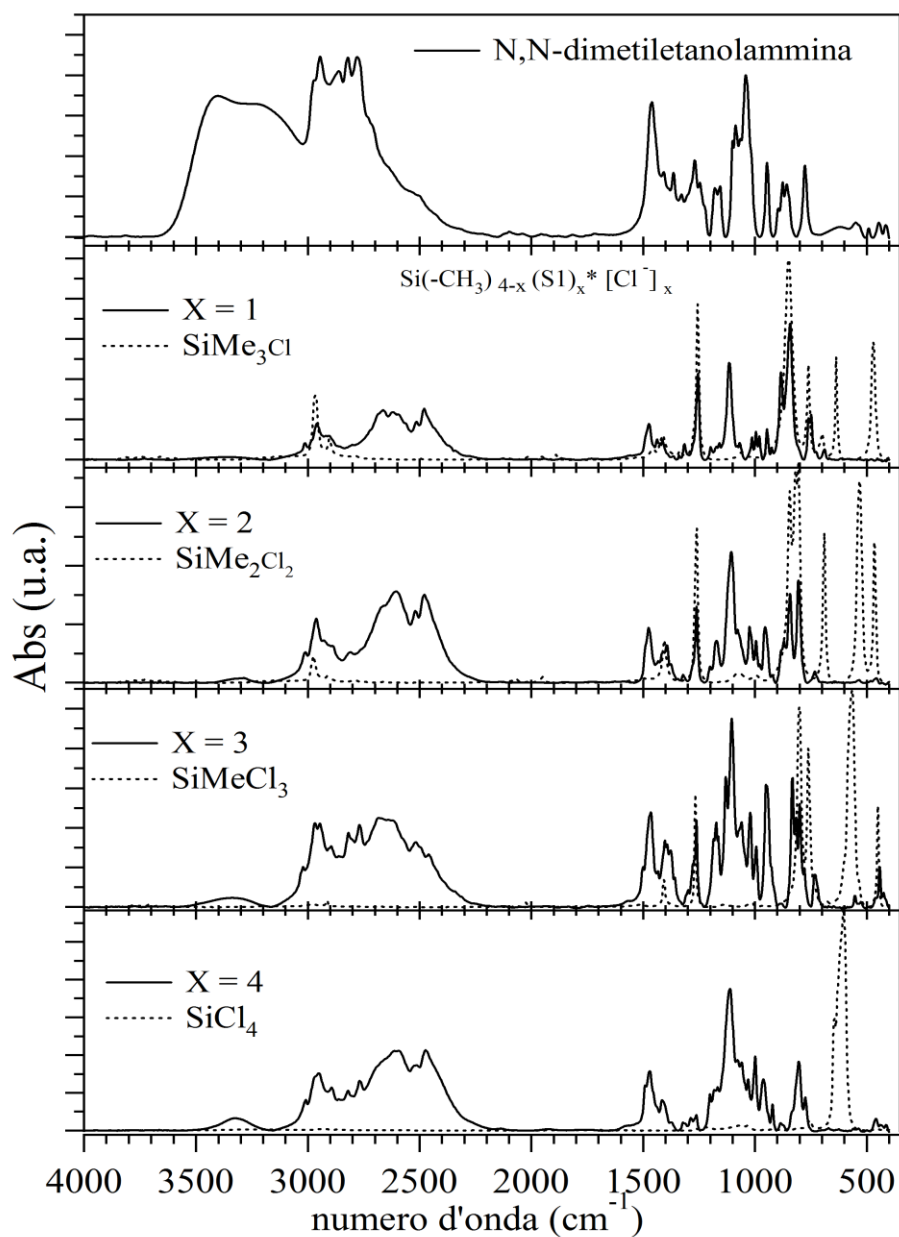


Figura 3.6 : Spettri FT-IR dei composti intermedi sintetizzati (linea continua) e dei rispettivo clorometilsilani di partenza.

Tabella 3.5 : Assegnazione di una selezione di picchi IR dei sali cloruri sintetizzati. modi: v = stretching; δ = piegamenti ; r rocking. Intensità: d = debole; m = medio; f = forte.

X = 1a	X = 2a	X = 3a	X = 4a	Assegnazione	Riferimenti
3090 (d)	3013 (d)	3336 (d)	3332 (d)	v (O-H)	[12]; [13]
3014 (d)	3012 (d)	3022 (d)	3010 (d)	v (C-H) asim., N ⁺ -CH ₃	[12]; [13]
2956 (f)	2964 (f)	2956 (f)	2954 (s)	v (C-H) asim., -CH ₃	[12]; [13]
2900 (m)	2888 (m)	2892 (m)	2888 (m)	v (C-H) asim., -CH ₃	[12]; [13]
2813 (m)	2812 (m)	2809 (m)	2811 (m)	v (C-H) sim., -CH ₃	[12]; [13]
2703 (m)	2703 (m)	2711 (m)	2705 (m)	v (C-H) sim., -CH ₃	[12]; [13]
2613 (m)	2610 (m)	2620 (m)	2594 (m)	v (N ⁺ -H)	[8] ; [12]; [13]
2482 (m)	2480 (m)	2460 (m)	2468 (m)	v (N ⁺ -H)	[8] ; [12]; [13]
	Da 1500 a 1350			δ asim (C-H ₃); δ sim (C-H ₃); δ (C-H ₂)	[12]; [12];
1255 (m)	1261 (m)	1263 (m)	-	v sim (CH ₃ ; Si-CH ₃)	[13]; [13]
1112 (f)	1107 (f)	1101 (f)	1112 (f)	v asim (Si-O-C)	[13]; [13]
995 (m)	995 (m)	993 (m)	997 (m)	v sim (Si-O-C)	[13]; [13]
944 (f)	952 (f)	950 (m)	958 (m)	v (R-C-N)	[13]; [13]
840 (f)	840 (m)	831 (m)	-	v (Si-CH ₃)	[13]; [13]
806 (d)	802 (m)	800 (m)	802 (f)	v (N-CH ₃)	[13]; [13]

Dall'analisi FT-IR si può notare che reagenti clorometilsilani di partenza sono stati totalmente consumati. Quest'affermazione deriva dal fatto che i segnali tipici del legame silicio-cloro non sono più presenti negli spettri dei prodotti. È possibile inoltre apprezzare i tipici segnali dei cloruri di Sali di ammonio tra 2600 e 2450 cm^{-1} . Ciò indica con certezza che la molecola di acido cloridrico che si libera durante la sostituzione nucleofila sul clorosilano va a salificare l'ammina producendo il sale cloruro. Diagnostici sono i segnali a circa 1260 cm^{-1} relativi alla deformazione dei metili sul silicio e lo stretching Si-O-C a circa 1100 cm^{-1} . Il rapporto tra i segnali appena citati è unitario per il composto con X uguale a 1, circa la metà per X = 2 e un terzo per X = 3. Il composto tetrasostituito non presenta infine il segnale relativo alla deformazione degli gruppi metile sul silicio. Anche il segnale relativo allo stretching Si-C tra 830 e 840 diminuisce di intensità all'aumentare di X ed è assente in X = 4 mentre si rinforza in intensità il segnale ad 800 cm^{-1} relativo allo stretching N-CH₃.

3.2.2 Sintesi composti iodurati

La sintesi dei nuovi materiali prevede la sostituzione dello ione cloruro per ottenere l'analogo sale con anione ioduro. Per tale scopo i precursori vengono fatti reagire con un eccesso doppio di iodometano secondo la reazione (5). I volumi di reagente impiegati sono riportati in tabella 3.6.

Tabella 3.6 : Quantità di iodometano utilizzate nella sintesi degli elettroliti.

Composto intermedio	Mol I	ml CH ₃ I stechiometrico	ml CH ₃ I utilizzati
X = 1a	0.039	2.45	4.9
X = 2a	0.066	4.13	8.3
X = 3a	0.077	4.77	9.5
X = 4a	0.070	4.35	8.7

L'intermedio in precedenza sintetizzato, operando in ambiente inerte, viene trasferito in un nuovo pallone di reazione munito di ancoretta. Su questo pallone vengono montati i

vari pezzi di vetreria allo stesso modo della precedente sintesi. L'apparato di reazione montato e con i rubinetti chiusi viene estratto dal dry-box e collegato alla linea azoto-vuoto. Circa 25 ml DMF vengono cannulati nell'imbuto gocciolatore e poi introdotti nel pallone di reazione. Il precursore viene completamente disciolto dal solvente ottenendo una soluzione trasparente. I corretti volumi di iodometano vengono prelevati con siringa graduata e iniettati nel gocciolatore attraverso il setto siliconico. A questo punto si collega il gocciolatore a un polmone attraverso una cannula per consentire l'introduzione dello iodometano nel pallone di reazione; l'aggiunta viene effettuata molto lentamente. La reazione è mantenuta dapprima a temperatura ambiente per un'ora circa e successivamente a 50-60°C per circa 6ore. Un costante leggero flusso di azoto provvede all'allontanamento del cloro metano liberato dalla reazione. A reazione ultimata si provvede all'eliminazione del solvente sottovuoto per alcune ore scaldando in bagno a olio a 120°C. Raffreddato, i prodotti si presentano solidi bianchi, leggermente giallini. I prodotti, come prima descritto, vengono lavati con due aliquote di THF e seccati sotto vuoto per circa 5 ore.

Analisi elementare

I valori sperimentali delle analisi elementari mostrano valori vicini a quelli attesi. La discordanza tra i valori è imputabile alla presenza di impurezze e sottoprodotti della reazione nei prodotti. Si nota una diminuzione di tutti i valori a causa del peso maggiore dello ione ioduro rispetto allo ione cloruro del reagente. Analizzando le stechiometrie dei prodotti possiamo affermare che tutti gli ioni cloruro sono stati sostituiti da ioni ioduro.

Tabella 3.7 : Risultati ottenuti dalle analisi elementari e previsioni di stechiometria per i composti elettrolitici sintetizzati.

composto	elemento	massa % sperimentale	massa % teorica	stechiometria minima	stechiometria	MM (g/mol)
X = 1	C	25.51	29.06	$C_5H_{16}N$	$SiOC_5H_{16}NI$	289.26
	H	6.32	6.98			
	N	5.91	4.94			
	S	\	\			
X = 2	C	23.85	24.5	$C_5H_{15}N$	$SiO_2C_{10}H_{30}N_2I_2$	490.31
	H	6.14	5.8			
	N	5.66	5.7			
	S	\	\			
X = 3	C	23.24	22.58	$C_{4.5}H_{13}N$	$SiO_3C_{13}H_{39}N_3I_3$	691.3
	H	5.79	5.26			
	N	5.95	6.07			
	S	\	\			
X = 4	C	22.56	21.48	$C_4H_{12}N$	$SiO_4C_{16}H_{48}N_4I_4$	894.28
	H	5.64	4.96			
	N	6.34	6.26			
	S	\	\			

I valori sperimentali delle analisi elementari mostrano valori vicini a quelli attesi. La discordanza tra i valori è imputabile alla presenza di impurezze e sottoprodotti della reazione nei prodotti. Si nota una diminuzione di tutti i valori a causa del peso maggiore dello ione ioduro rispetto allo ione cloruro del reagente. Analizzando le stechiometrie dei prodotti possiamo affermare che tutti gli ioni cloruro sono stati sostituiti da ioni ioduro.

Analisi IR

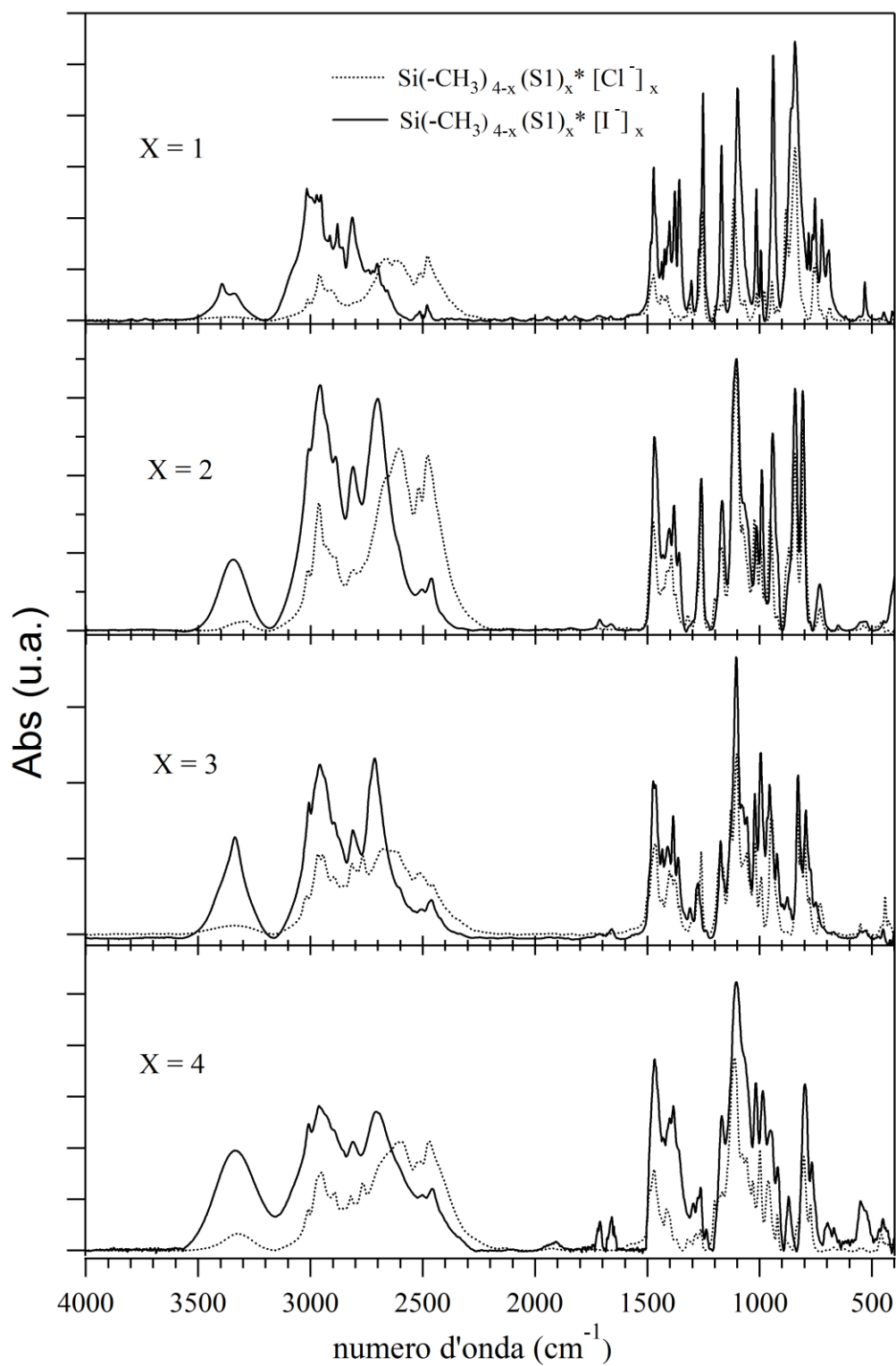


Figura 3.7 : Spettri FT-IR dei composti elettroliti salificati con iodio (linea continua) e con cloro (linea tratteggiata).

Tabella 3.8 : Assegnazione di una selezione di picchi IR dei sali cloruri sintetizzati. modi: ν = stretching; δ = piegamenti ; r rocking. Intensità: d = debole; m = medio; f = forte.

X = 1	X = 2	X = 3	X = 4	Assegnazione	Riferimenti
3392 (m)	3340 (m)	3334 (m)	3334(m)	ν , O-H	[12]; [13]
3016 (f)	3006 (f)	3008 (f)	3008(f)	ν (C-H) asim., N ⁺ -CH ₃	[12]; [13]
2954 (m)	2962 (f)	2960(f)	2962(f)	ν (C-H) asim., -CH ₃	[12]; [13]
2892 (m)	2892 (f)	2888(f)	2881(f)	ν (C-H) asim., -CH ₃	[12]; [13]
2813 (m)	2812 (f)	2809(m)	2811(m)	ν (C-H) sim., -CH ₃	[12]; [13]
2703 (m)	2703 (f)	2711(m)	2705(m)	ν (C-H) sim., -CH ₃	[12]; [13]
2512 (d)	2505 (d)	2503(d)	2505(d)	ν N ⁺ -H	[8] ;[12]; [13]
2478 (d)	2460 (d)	2464(d)	2458(d)	ν N ⁺ -H	[8] ;[12]; [13]
	Da 1500 a 1350			δ asim (C-H ₃); δ sim (C-H ₃); δ (C-H ₂)	[12]; [13]
1251(d)	1259 (d)	1272(d)	-	δ sim (Si-CH ₃)	[12]; [13]
1097(f)	1103 (f)	1103(f)	1105(f)	ν asim (Si-O-C)	[12]; [13]
995 (f)	989 (f)	995(f)	987(f)	ν sim (Si-O-C)	[12]; [13]
944 (f)	952 (f)	950 (m)	958 (m)	ν (R-C-N)	[13]; [13]
840 (f)	840 (m)	831 (m)	-	ν (Si-CH ₃)	[13]; [13]
806 (d)	802 (m)	800 (m)	802 (f)	ν (C-CH ₃)	[13]; [13]

Negli spettri FT-IR registrati sono presenti i picchi attesi per i composti sintetizzati. Si nota la presenza di un picco dovuto allo stretching di un gruppo O-H. Ciò è dovuto ad

impurezze presenti e dovute ad idrolisi dei composti. Quest'ultima è stata causata da tracce di acqua presenti nel solvente DMF utilizzato nella sintesi. Infatti questo solvente è molto igroscopico e l'anidrifcazione con setacci molecolari non è stata sufficiente.

Dall'assenza di segnali tipici del legame silicio-iodio è da escludere la rottura del legame tra l'ammina ed il silicio. La presenza dei picchi di stretching del legame N⁺-H del gruppo ammonio indica la sostituzione del anione senza metilazione ulteriore del gruppo. La discussione dettagliata dell'influenza della sostituzione del anione sulle posizioni dei vari picchi caratteristici dei composti è rinviata al capitolo 4.

Sono presenti i segnali e i rapporti tra i segnali diagnostici per queste sostanze e descritti precedentemente nell'analisi FT-IR dei composti intermedi. Si nota inoltre che le posizioni dei segnali a circa 1260 cm⁻¹ relativi alla deformazione dei metili sul silicio e lo stretching Si-O-C a circa 1100 cm⁻¹ non vengono modificati in posizione dalla sostituzione dell'anione. La sostituzione del cloruro con ioduro nel composto monosostituito sposta il picco relativo allo stretching Si-O-C di 17 cm⁻¹ verso frequenze minori. Si ritiene questa diminuzione di energia di risonanza legata alla organizzazione molecolare diversa per i due composti. La discussione dettagliata dell'influenza della sostituzione del anione sulle posizioni dei picchi caratteristici dei composti è rinviata al capitolo 4.

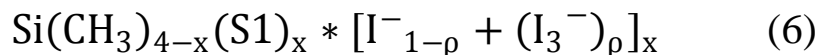
3.2.3 Preparazione degli elettroliti: aggiunta dello iodio

I nuovi elettroliti sintetizzati per essere applicati in dispositivo DSSC dovranno contenere la coppia ossido riduttiva I⁻/I₃⁻. Analizzando la letteratura ^{[1],[2],[3],[5],[22]} è stata valutato il rapporto tra la concentrazione dello ione ioduro e triioduro negli elettroliti utilizzati. Negli articoli esaminati la concentrazione degli ioni triioduro è inferiore di 20/30 volte rispetto alla concentrazione di ioni ioduro. Per ogni sale ioduro con X da 1 a 4 si vogliono ottenere 3 elettroliti con differente rapporto ioduro/triioduro. In particolare si vogliono ottenere rapporti ioduro/triioduro di circa 10, 20 e 30.

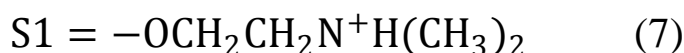
La procedura di aggiunta prevede inizialmente la suddivisione dei composti, finemente macinati, in boccette ermetiche e la determinazione della massa. Si calcola quindi la quantità di iodio teorica da aggiunge all'aliquota di sale per ottenere il rapporto desiderato se ne pesa un'aliquota. Le aggiunte delle masse pesate di iodio vengono

eseguite in dry-box e l'omogeneizzazione avviene manualmente con l'ausilio di spatole metalliche pulite. I materiali ottenuti si presentano di colore giallo scuro tendente al marrone.

I composti ottenuti con l'aggiunta di iodio hanno formula generale:



Dove il gruppo S1 é il gruppo sostituente a base di ammonio quaternario derivante dalla salificazione del N,N-dimetiletanolammina :



Si definisce la stechiometria della formula definendo il parametro X numero di S1 e il parametro ρ frazione di carica derivante dal triioduro:

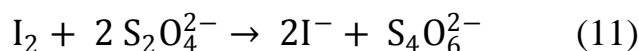
$$\rho = \frac{n_{\text{I}_3^{-}}}{n_{\text{I}_3^{-}} + n_{\text{I}^{-}}} \quad (9)$$

Nel resto del capitolo e nei successivi i composti saranno definiti dal valore X indicante il numero di gruppi funzionali S1 attaccati al silicio e il fattore ρ percentuale:

$$\rho(\%) = \frac{n_{\text{I}_3^{-}}}{n_{\text{I}_3^{-}} + n_{\text{I}^{-}}} * 100. \quad (10)$$

3.3 DETERMINAZIONE RAPPORTO ρ

La determinazione esatta del valore ρ viene effettuata attraverso titolazione iodometrica con una soluzione di tiosolfato standardizzata fruttando la reazione quantitativa:



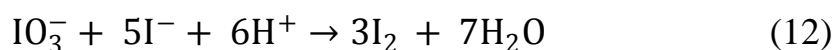
I reagenti utilizzati e le loro principali caratteristiche utilizzati per la determinazione di ρ sono riportati in tabella 3.9.

Tabella 3.9 : Sostanze utilizzate nelle titolazioni iodometriche.

composto	formula	produttore	MM (g/mol)	purezza
salda d'amido 0.1% in H ₂ O		Fluka		
potassio ioduro	KI	Aldrich	166	≥99%
potassio iodato	KIO ₃	Aldrich	214	≥99.5%
potassio tiosolfato	K ₂ S ₂ O ₆	Aldrich	158.11	99%

È stata preparata una soluzione madre sciogliendo 15.8 g di tiosolfato di potassio in 100 ml di acqua deionizzata. La soluzione ottenuta risulta essere circa 0.1 M. Una soluzione diluita di titolante è ottenuta diluendo con acqua bidistillata 12.5 ml di soluzione madre nel volume di un matraccio tarato da 500 ml. Il titolo esatto della soluzione diluita è stato determinato attraverso standardizzazione con KIO₃.

Piccole aliquote esattamente pesate vengono trasferite quantitativamente in un bicchiere. Nel bicchiere si aggiungono in seguito alcuni millilitri di acqua, eccesso di KI, alcuni ml di soluzione acida di H₂SO₄ 0.1 M e alcune gocce di salda d'amido in soluzione acquosa. Lo ione iodato reagisce con lo ioduro liberando tre molecole di iodio secondo la reazione:



Si esegue la titolazione fino a scomparsa della colorazione viola dell'indicatore salda d'amido. la standardizzazione viene effettuata tre volte successive ottenendo una molarità di 0.04898 ± 0.00006 M.

La soluzione di tiosolfato a titolo noto è stata utilizzata per titolare aliquote di materiale elettrolita prelevato dal dry-box in boccette ermetiche e pesate. L'elettrolita viene disciolto con una soluzione acida in H₂SO₄ contenente ioni ioduro. Utilizzando come indicatore salda d'amido si titola fino scomparsa della colorazione viola. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.10. Gli errori sul valore medio di ρ (in grassetto) sono calcolati secondo le procedure di trattamento del dato riportati in letteratura.

Tabella 1.10 : quantità di sostanze utilizzate e risultati ottenuti dalla titolazione iodometrica.

composto	massa (g)	S ₂ O ₆ ²⁻ (eq)	moli I ₂	moli I ⁻	mol I ₃ ⁻	ρ (%)	
X = 1	a	0.03990	8.21E-06	4.10E-06	1.343E-04	4.10E-06	0.0305
		0.04576	1.02E-05	5.10E-06	1.537E-04	5.10E-06	0.0332
							3.2 ± 0.1
	b	0.03374	9.20E-06	4.60E-06	1.126E-04	4.60E-06	0.0409
		0.02692	7.21E-06	3.61E-06	8.990E-05	3.61E-06	0.0401
							4.0 ± 0.1
	c	0.02588	1.32E-05	6.59E-06	8.369E-05	6.59E-06	0.0788
		0.02500	1.39E-05	6.96E-06	8.032E-05	6.96E-06	0.0867
							8.3 ± 0.4
X = 2	a	0.04878	1.14E-05	5.72E-06	1.931E-04	5.72E-06	0.0296
		0.05393	1.42E-05	7.09E-06	2.127E-04	7.09E-06	0.0333
							3.1 ± 0.2
	b	0.05253	1.77E-05	8.83E-06	2.051E-04	8.83E-06	0.0430
		0.05577	2.06E-05	1.03E-05	2.168E-04	1.03E-05	0.0476
							4.5 ± 0.3
	c	0.04216	2.36E-05	1.18E-05	1.597E-04	1.18E-05	0.0740
		0.03519	1.89E-05	9.45E-06	1.338E-04	9.45E-06	0.0707
							7.2 ± 0.2
X = 3	a	0.06576	1.47E-05	7.34E-06	2.773E-04	7.34E-06	0.0265
		0.03354	7.21E-06	3.61E-06	1.416E-04	3.61E-06	0.0255
							2.6 ± 0.1
	b	0.05460	1.89E-05	9.45E-06	2.265E-04	9.45E-06	0.0417
		0.02442	7.21E-06	3.61E-06	1.020E-04	3.61E-06	0.0354
		0.02710	8.70E-06	4.35E-06	1.128E-04	4.35E-06	0.0386
							3.8 ± 0.2
	c	0.07005	3.83E-05	1.92E-05	2.829E-04	1.92E-05	0.0677
		0.02198	1.09E-05	5.47E-06	8.935E-05	5.47E-06	0.0612
0.03569		1.84E-05	9.20E-06	1.447E-04	9.20E-06	0.0636	
						6.4 ± 0.2	
X = 4	a	0.06139	1.49E-05	7.46E-06	2.667E-04	7.46E-06	0.0280
		0.03101	7.09E-06	3.54E-06	1.350E-04	3.54E-06	0.0263
							2.7 ± 0.1
	b	0.04017	1.44E-05	7.21E-06	1.719E-04	7.21E-06	0.0420
		0.05280	1.89E-05	9.45E-06	2.259E-04	9.45E-06	0.0418
							4.2 ± 0.1
	c	0.03884	1.96E-05	9.82E-06	1.629E-04	9.82E-06	0.0603
		0.06471	3.56E-05	1.78E-05	2.698E-04	1.78E-05	0.0659
							6.3 ± 0.3

3.4 ASSEMBLAGGIO FINALE DEI DISPOSITIVI

I dispositivi finali vengono assemblati saldando il fotoanodo al catodo utilizzando una resina ionomera che garantisce un'ottima sigillatura operando a temperatura non eccessivamente elevate. La resina ionomera agisce da distanziatore fra l'anodo e il catodo della cella di Graetzel e definisce quindi lo spessore elettrochimicamente attivo del dispositivo.

Si ritaglia una cornice di sigillante larga 0.5 cm e si adagia sul fotoanodo. Si appoggia sopra il controlettrodo forato, lasciando uno spazio adeguato per i contatti elettrici. Si tengono saldamente uniti i due elettrodi e si sigilla la cella applicando calore esclusivamente lungo i lati della cornice. I supporti conduttori utilizzati hanno spessore elevato (4 mm) e pertanto la temperatura superficiale dello scaldatore, atta a garantire la saldatura all'interfaccia, deve essere almeno di 130°C. La metodologia seguita trova spiegazione dal fatto che il colorante metallorganico ottenuto combinando N3 con guanidina ha molecole molto grandi che possono degradare a temperature sopra 100°C, causando la perdita delle ottime proprietà di fotosensibilizzazione desiderate.

Dopo la saldatura, si attende che il sistema ritorni a temperatura ambiente e si introducono poche gocce di elettrolita dal foro al controlettrodo. La cella viene posta in un essiccatore nel quale viene fatto il vuoto con una pompa a membrana per 10-15 secondi, fin quando si notano piccole bolle fuoriuscire dal foro. La nuova immissione di aria dall'ambiente esterno spinge l'elettrolita a diffondere in tutta l'intercapedine interna creata con la saldatura. Per ottenere una distribuzione omogenea e uniforme della soluzione elettrolitica è possibile ripetere l'operazione. La sigillatura è molto delicata perché se la resina si piega o non si fonde completamente, lascia aperti dei piccoli canali in cui l'elettrolita penetra per capillarità, fuoriuscendo nel tempo dalla cella. Una tale evenienza limita la durata di vita del dispositivo a non più di qualche giorno. Il foro del controlettrodo viene tappato con un piccolo tondino in teflon e una goccia di colla a caldo.

Per quanto riguarda i dispositivi con i nuovi materiali, l'assemblaggio viene effettuato in dry-box utilizzando contro elettrodi non forati. Una quantità di elettrolita viene fusa sul fotoanodo adagiato su una piastra riscaldante a 100-120°C. A questo punto si adagia

nella corretta sede una maschera di sigillante e si sovrappone il catodo. Si applica una lieve pressione fino a congiungere le due parti.

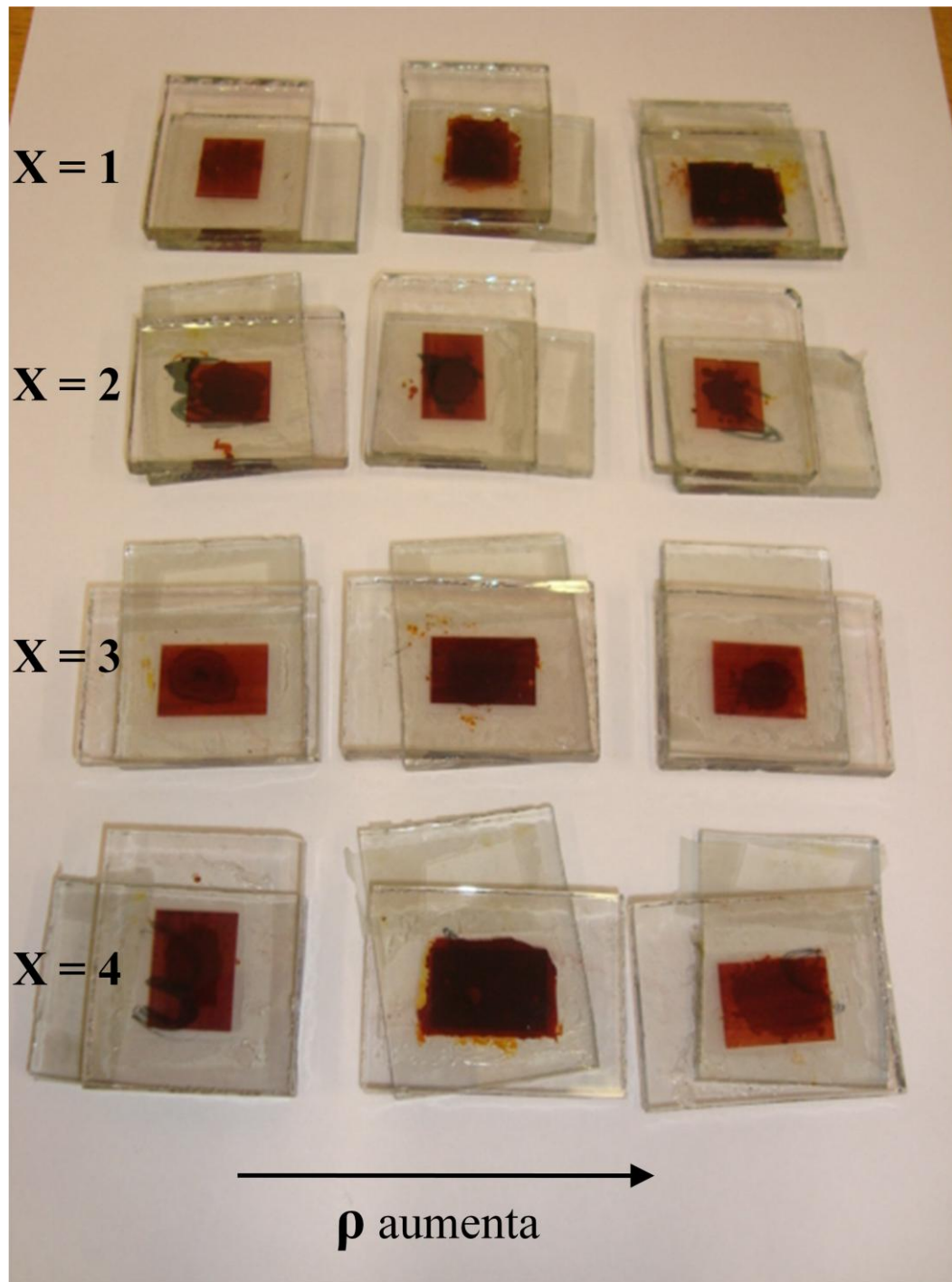


Figura 3.8 : immagine celle assemblate utilizzando i nuovi materiali elettrolitici. Dal alto verso il basso aumenta X; da sinistra a destra aumenta ρ .

CAPITOLO 4

Risultati e discussione

In questo capitolo si riportano i risultati ottenuti attraverso le analisi effettuate sugli elettroliti sintetizzati. In particolare si vuole valutare come cambiano le proprietà dei materiali al variare del numero di funzioni ioniche attaccate al silicio e quantità di iodio drogante gli elettroliti. Nei paragrafi seguenti la stabilità termica, le proprietà calorimetriche, strutturali ed elettriche saranno affrontate prima per i composti a diverso numero di sostituzioni sul silicio e, poi per ognuno di essi, a diverso valore di p .

4.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

4.1.1 Analisi TGA dei composti al variare di X

In figura 4.1 sono riportati i profili termogravimetrici dei vari composti sintetizzati registrati in modalità alta risoluzione, da temperatura ambiente a 800°C. Il termogravigramma del composto con X uguale a uno presenta una perdita di massa a temperature inferiori a 30°C questo evento è dovuto esclusivamente alla parziale idrolisi del composto in fase di caricamento nello strumento. A causa dell'esposizione all'umidità atmosferica l'elettrolita degrada e si formano composti volatili.

Il composto bisostituito presenta allo stesso modo eventi a basse temperature riconducibili alla formazione di composti di idrolisi. Nella gestione dei composti in fase di caricamento, si è osservata notevole tendenza all'idrolisi dei composti in particolare quelli con basso valore di X.

Analizzando i profili termogravimetrici possiamo apprezzare la presenza di due eventi degradativi. Il principale evento è centrato a circa 260 gradi e si estende da 220 a 300°C. Un secondo evento è presente a temperature superiori di 400°gradi e si sviluppa per alcune centinaia di gradi centigradi. A temperature comprese tra 50 e 150°C non è presente alcun evento; ciò esclude la presenza di: a) acqua adsorbita dal materiale, b) residui di solvente, c) reagenti non consumati.

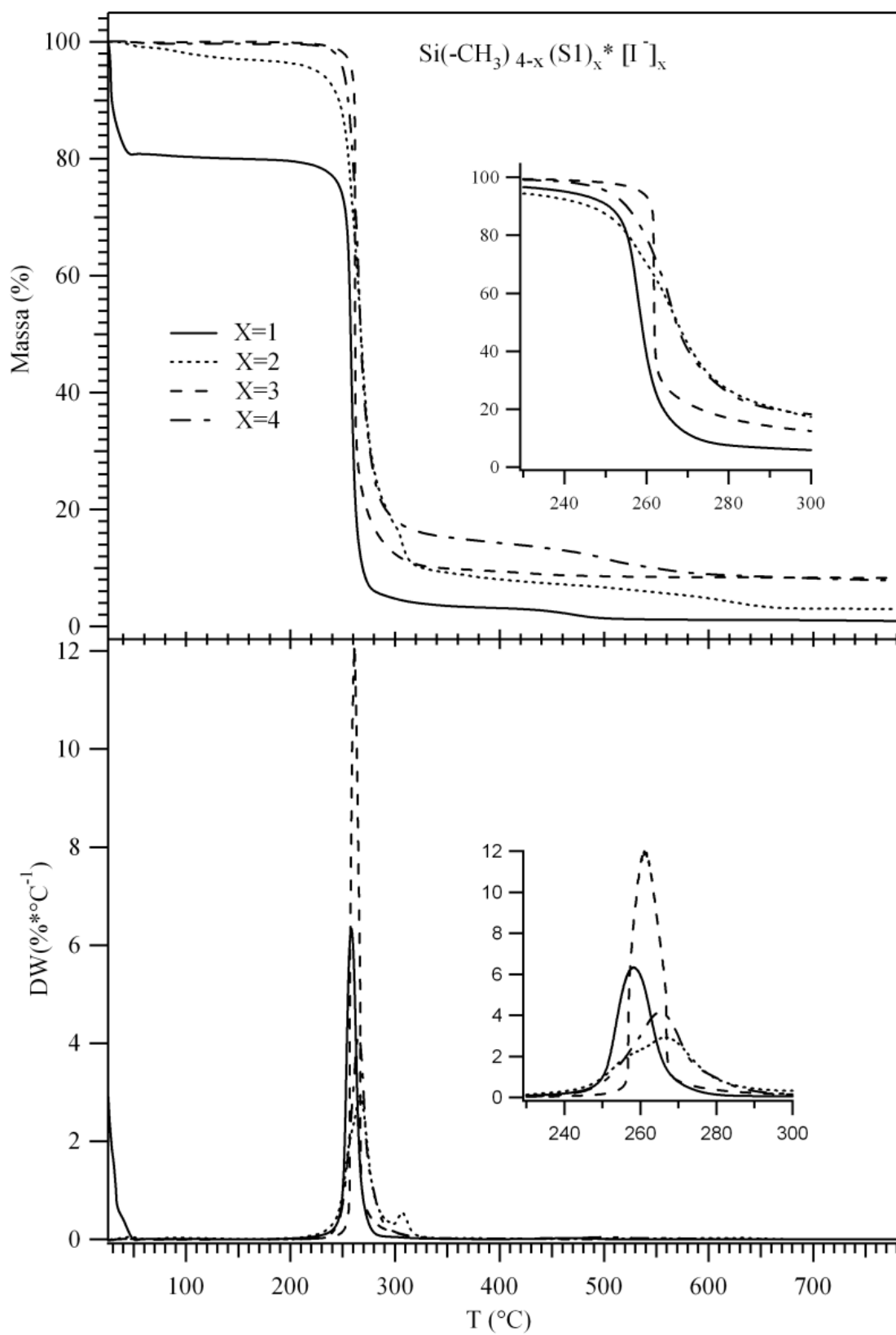


Figura 4.1 : Termogravimetria dei composti salificati con iodio a diverso valore di X .

Le caratteristiche della decomposizione principale sono riportate in tabella 4.1.

Tabella 4.1 : Caratteristiche principali dei profili termogravimetrici dei composti sali di iodio al variare di X.

composto	T picco (°C)	Massa eliminata (%)	Derivata (%/°C)	Residuo a 800°C (%)
X = 1	257	93.3	6.3	1.13
X = 2	265	85.9	12	2.95
X = 3	261	89.8	2.9	4.95
X = 4	265	83.6	4.1	5.35

La velocità delle decomposizioni, quantificata dalla derivata delle perdite di peso in temperatura, non ha un andamento lineare con X. Si può comunque osservare che nel composto bisostituito (X = 2) la decomposizione avviene più velocemente rispetto agli altri composti. Al contrario il composto che mostra la minore velocità di decomposizione termica è quello con X uguale a tre. Gli elettroliti con X pari a 1 e 4 mostrano valori di derivata intermedi.

La decomposizione principale è dovuta alla perdita delle catene funzionalizzanti mentre la seconda all'eliminazione dei gruppi metilici sul silicio. Il residuo è dovuto per la maggior parte a ossidi di silicio. Infatti, il residuo di massa a 800°C è maggiore per i composti con valori di X di 3 e 4 dove il rapporto tra gli atomi di ossigeno e silicio è alto (4 e 3 rispettivamente) e consente la formazione di strutture tridimensionali silicee. Per contro nei composti X uguale a 1 e 2 il rapporto silicio ossigeno basso consente solo la formazione di composti di silicio a basso peso molecolare che si allontanano sotto forma gassosa.

4.1.2 Analisi TGA degli elettroliti al variare di ρ .

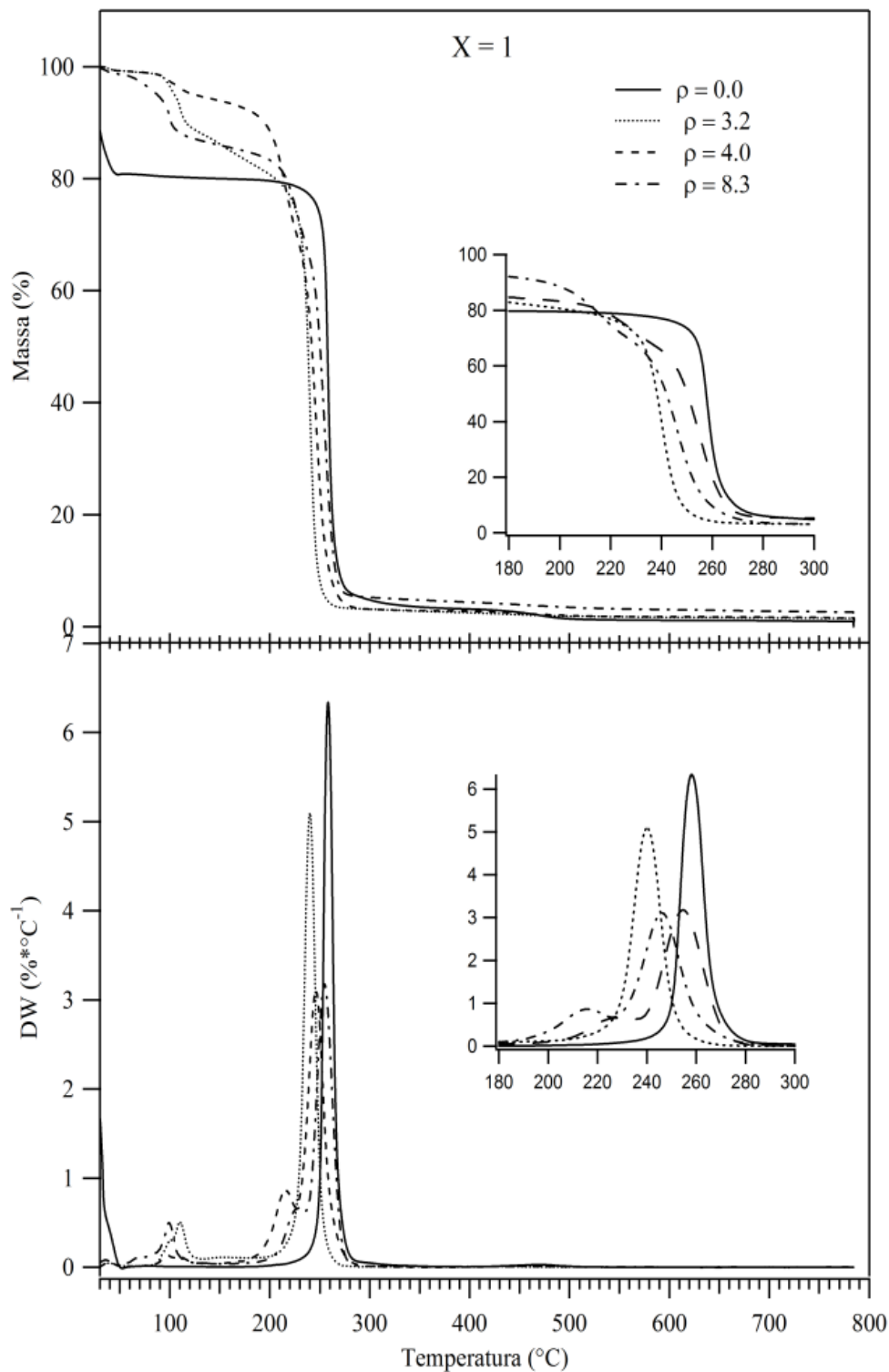


Figura 3.2 : Termo gravimetria del composto con X pari a 1 a diversi valori di ρ .

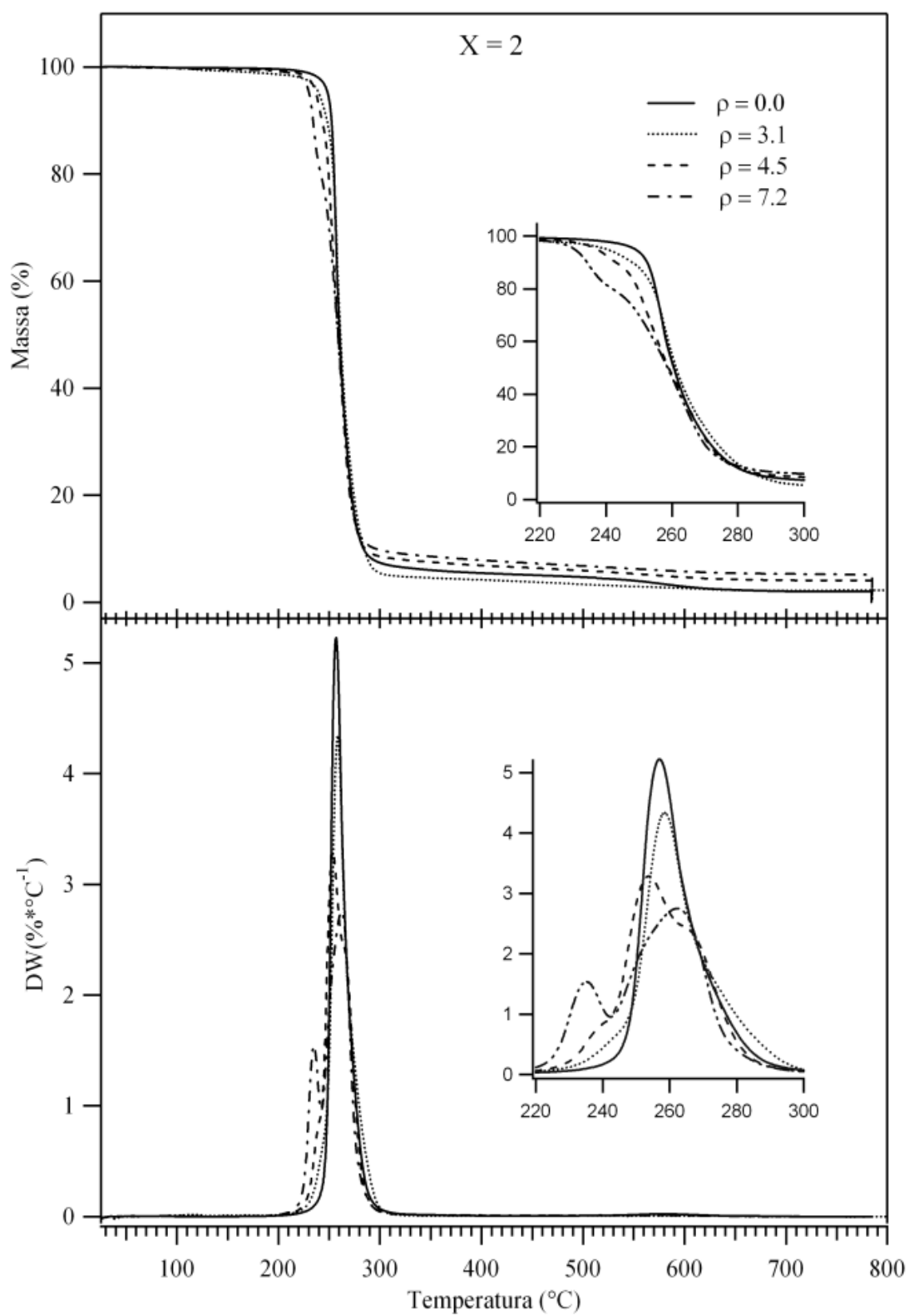


Figura 4.3 : Termogravimetria del composto con X pari a 2 a diversi valori di ρ .

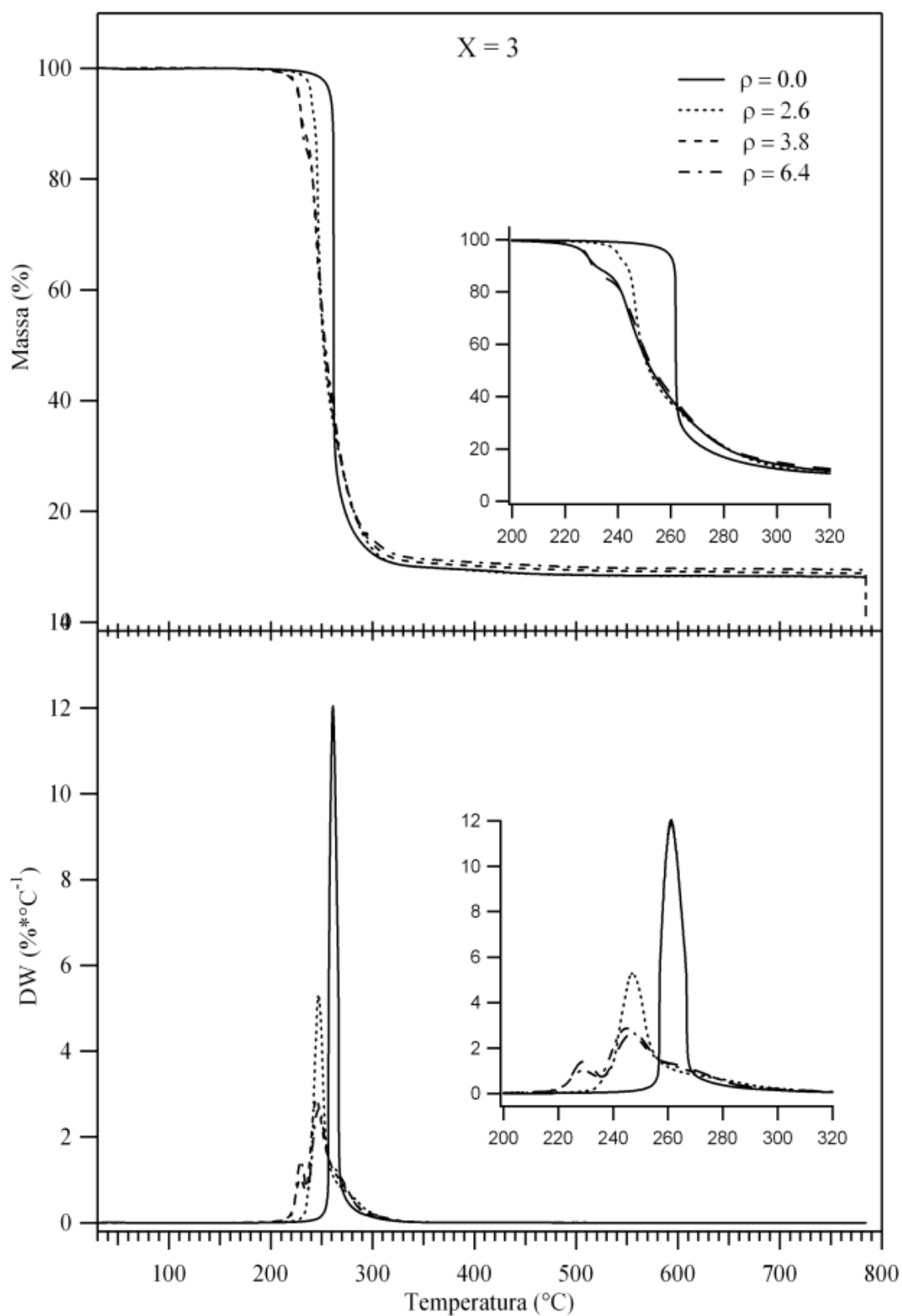


Figura 4.4 : Termogravimetria del composto con X pari a 3 a diversi valori di ρ .

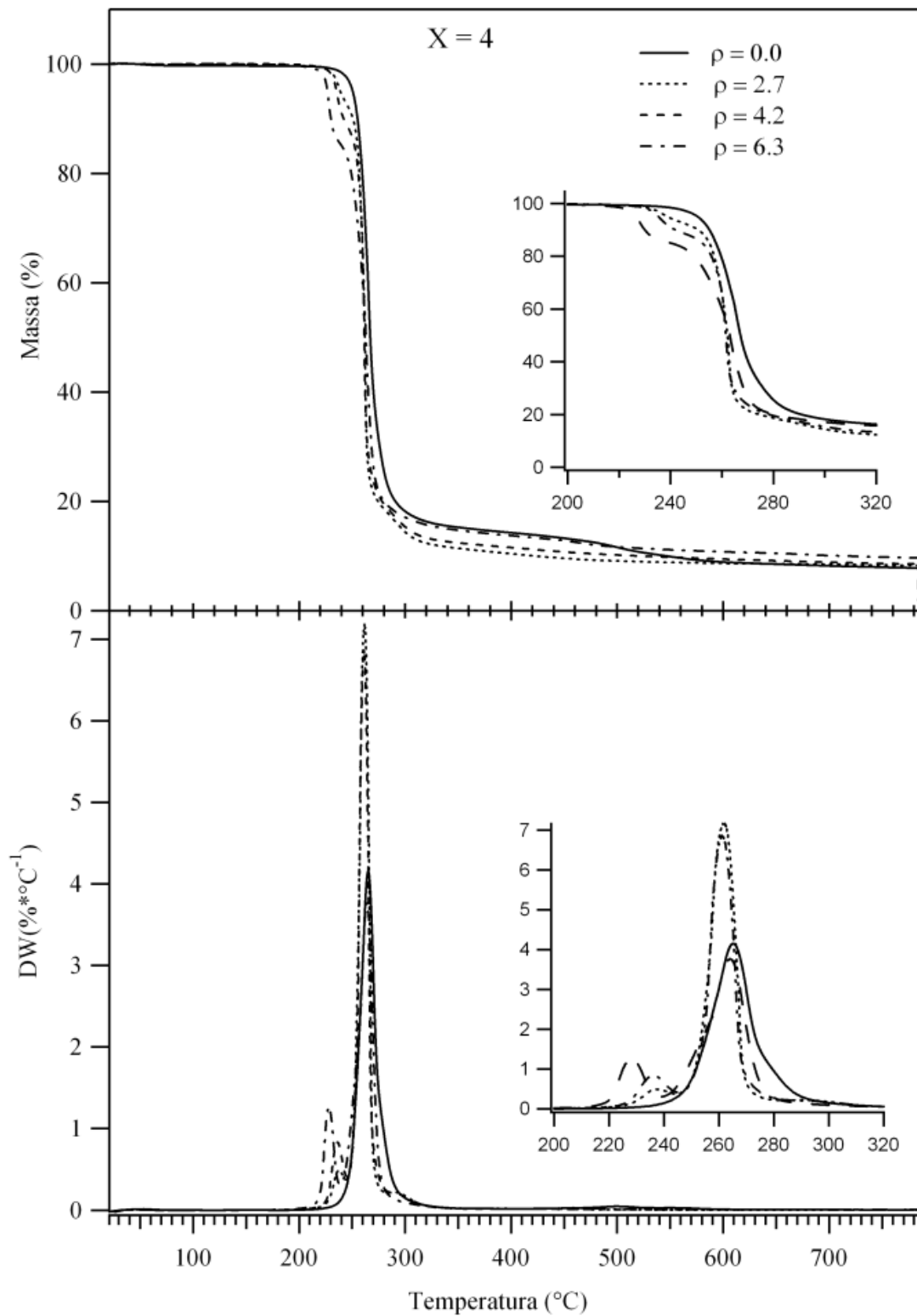


Figura 4.5: Termogravimetria del composto con X pari a 4 a diversi valori di ρ .

Nella figura 4.2 relativa all'elettrolita monosostituito si può notare la presenza nei vari profili di perdite di massa a temperature inferiori a 200°C. Come già detto questi eventi sono dovuti a prodotti di idrolisi dei campioni formati al momento del caricamento dei campioni sulla termobilancia.

Nei profili termogravimetrici dei composti con diverso valore di X e di ρ è visibile la decomposizione della specie triioduro con eliminazione dello iodio a temperature poco inferiori alla decomposizione principale. L'assegnazione di questa perdita di massa è stata attribuita alla decomposizione del triioduro in base alla letteratura ^[9].

Sul picco di eliminazione dello iodio, si può osservare in generale, che l'aumento di ρ produce tre significativi effetti: a) la perdita di massa percentuale legata all'evento aumenta; b) la derivata cresce in valore; c) la posizione del picco di derivata si sposta a valori di temperatura minori. Questi effetti sono legati alla diversa frazione di anioni ioduro sostituiti con triioduro. L'aggiunta di iodio al materiale elettrolitico ha effetto anche sui picchi in derivata delle decomposizioni principali. I valori di derivata al massimo del picco risultano, per i composti con iodio, di valore minore indicando una cinetica degradativa più lenta.

Come si è visto dalle analisi termogravimetriche i composti sintetizzati godono di una elevata stabilità termica. L'impiego degli elettroliti contenenti iodio è quindi possibile in dispositivi che lavorano fino a temperature di 200°C.

4.2 ANALISI CALORIMETRICA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)

4.2.1 Analisi DSC dei composti al variare di X

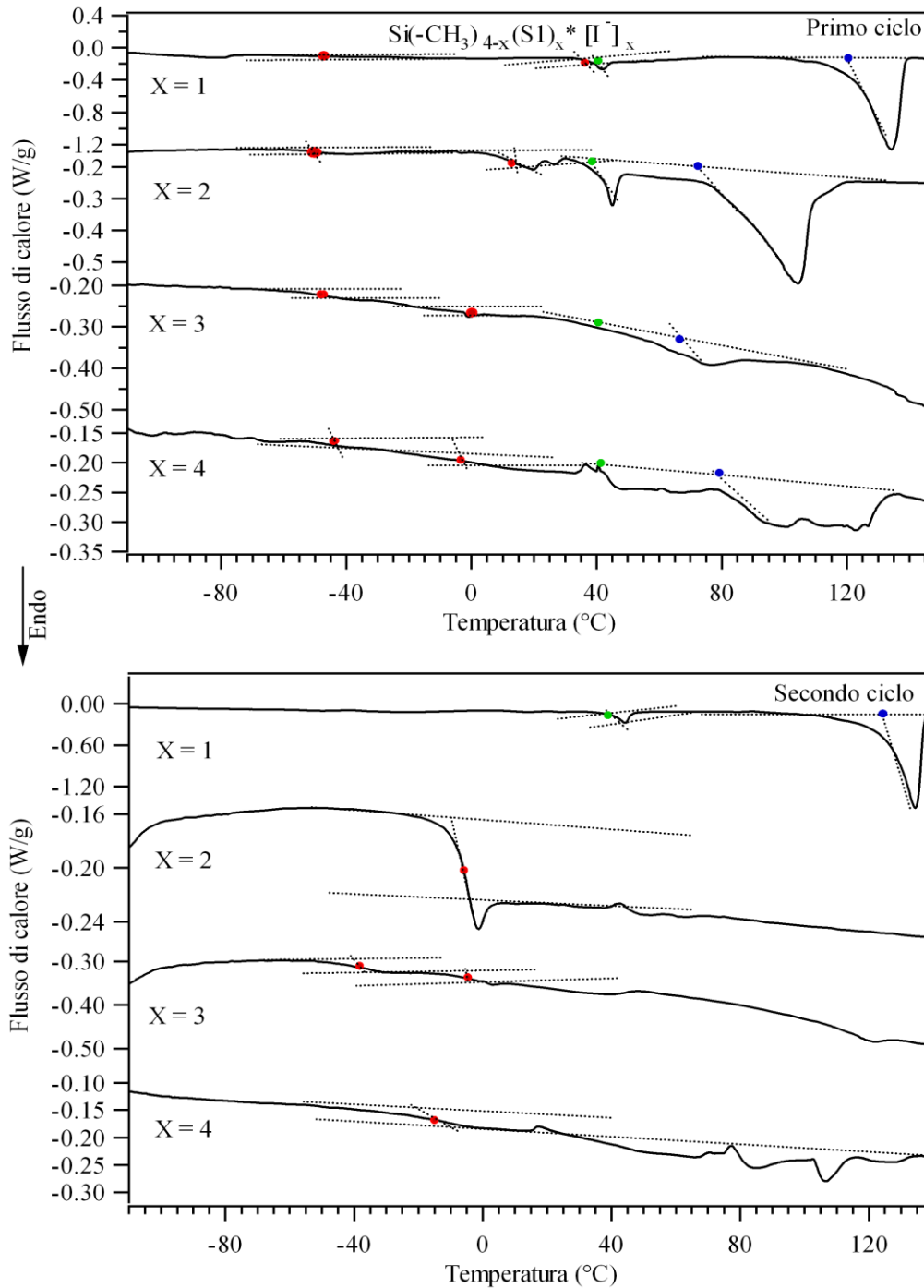


Figura 4.6 : Primo e secondo ciclo DSC dei composti con diverso valore di X. In evidenza le transizioni vetrose (punti rossi), le gli inizi delle transizioni di stato solido (punti verdi) e delle fusioni (punti blu).

Le figure 4.6 riportano il primo e il secondo ciclo in riscaldamento dell'analisi calorimetrica differenziale ciclica da -130°C a 150°C . Sono inoltre evidenziate con pallini di colore rosso le posizioni delle transizioni vetrose (T_g), con pallino verde le transizioni tra fasi cristalline e con pallini blu le posizioni in cui si ha l'inizio del processo di fusione del materiale. Questi punti sono stati ottenuti attraverso l'interpolazione descritta dalle linee tratteggiate.

Nei grafici si può osservare per quanto riguarda il composto con X pari a 1, un intenso evento endotermico a 134°C con on-set a 122°C , un piccolo picco con massimo a 42.2°C e due transizioni vetrose centrate a 35.6°C e -49.3°C . L'evento a 42.2°C è attribuito alla transizione tra le fasi I e II mentre l'evento principale alla fusione del materiale. Nel secondo ciclo di riscaldamento le transizioni non subiscono variazioni di posizione e pertanto alla velocità di raffreddamento le transizioni sono reversibili e il composto cristallizza.

Il composto bisostituito mostra nel primo ciclo di riscaldamento la presenza di una transizione vetrosa a -49.9°C e una a 11.5°C . Sono inoltre visibili la transizione tra la fase I e la fase II a 37.7°C e il picco di fusione a 103°C con inizio a 74°C . Nel secondo ciclo di riscaldamento è ben visibile la presenza di una transizione vetrosa a -5.5°C . Si può concludere che alla velocità di raffreddamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ il composto non riesce a cristallizzare e solidifica come un materiale plastico in conformazione amorfa. La presenza di due transizioni vetrose ed una transizione di stato solido indicano la capacità delle molecole del materiale di organizzarsi in diverse strutture.

Il composto con X pari a 3 mostra nel primo ciclo di riscaldamento un evento endotermico a 75.8°C con on-set a 67.4°C associato alla fusione del materiale. Questo composto mostra inoltre la presenza di due transizioni vetrose centrate rispettivamente a -49.6°C e -1.85°C e di una transizione tra la fase I e II con inizio a 37.2°C . Nel secondo ciclo sono ancora presenti le transizioni vetrose spostate però a -36.84 e 1.53°C .

Il composto tetrasostituito mostra eventi endotermici multipli. Si considera il picco con inizio a 40.5°C transizione tra la fase I e II del materiale mentre il picco con on-set a 68.0°C fusione del materiale. Anche questo composto mostra la presenza di due transizioni vetrose rispettivamente a -44.4°C e -4.9°C .

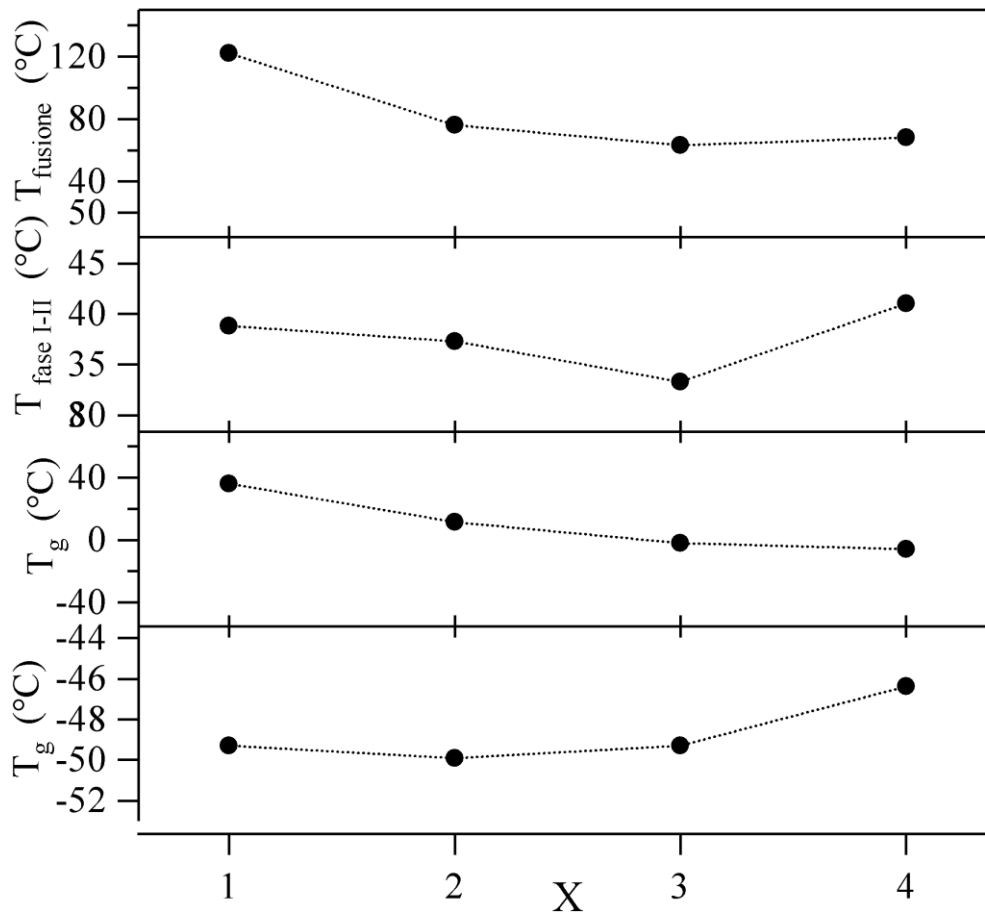


Figura 4.7 : Parametri curve DSC dei composti secondo X.

Valutando la forma e l'intensità dei picchi endotermici delle fusioni dei vari composti possiamo affermare che la cristallinità dei composti diminuisce quante più funzioni ioniche sono presenti. All'aumentare del numero di funzionalizzazioni diminuisce la capacità dei materiali di organizzarsi in strutture cristalline ordinate. Possiamo affermare che i composti con X uguale a 2, 3 e 4 sono anche classificabili come liquidi ionici essendo caratterizzati da un punto di fusione inferiore a 100°C.

La figura 4.7 riporta graficamente i valori di temperatura di fusione, di transizione tra la fase I e II e di transizione vetrosa dei composti a diversi valori di X. Possiamo vedere che gli andamenti della temperatura di fusione e della transizione vetrosa a temperatura maggiore mostrano un andamento decrescente all'aumentare di X. Allo stesso modo

anche la transizione vetrosa a bassa temperatura e la transizione di fase mostrano andamento analogo e crescente.

Queste correlazioni tra gli andamenti indicano la possibilità del materiale di presentarsi in diverse organizzazioni molecolari.

Il materiale a basse temperature si trova in uno stato ordinato. Alla prima transizione vetrosa avviene un aumento di entropia presumibilmente legato al disordine rotazionale delle molecole o delle funzioni laterali. Aumentando ulteriormente la temperatura viene resa possibile la riorientazione molecolare. Questo secondo aumento di entropia del sistema, riscontrato con la presenza della seconda T_g , rende possibile riorganizzazione delle molecole in strutture molecolari ordinate. La transizione di fase solita è legata alla riorganizzazione delle strutture formate in altre. Si ipotizza che con la transizione di fase si formano nel materiale domini strutturalmente ordinati con organizzazione supramolecolare analoga ai tensioattivi. Con la fusione le molecole acquistano anche i gradi di libertà traslazionali tipici dello stato liquido.

I comportamenti descritti sono, in accordo con la letteratura^[10], tipici dei cristalli ionici plastici. Infatti, essi ne mostrano le caratteristiche transizioni. I materiali sono costituiti da un reticolo tridimensionale cristallino regolare in cui la posizione delle specie è ben definita ma coesiste con il disordine orientazionale e/o rotazionale delle specie. Questi due aspetti entropici sono legati alle transizioni vetrose mostrate dai materiali sintetizzati.

4.2.2 Analisi DSC dei composti al variare di ρ

Si vuole ora valutare come l'aggiunta di iodio e quindi la formazione della coppia ossido riduttiva ioduro/triioduro modifica la proprietà calorimetriche dei materiali. Per questo studio si considerano esclusivamente i primi cicli in riscaldamento delle analisi DSC cicliche.

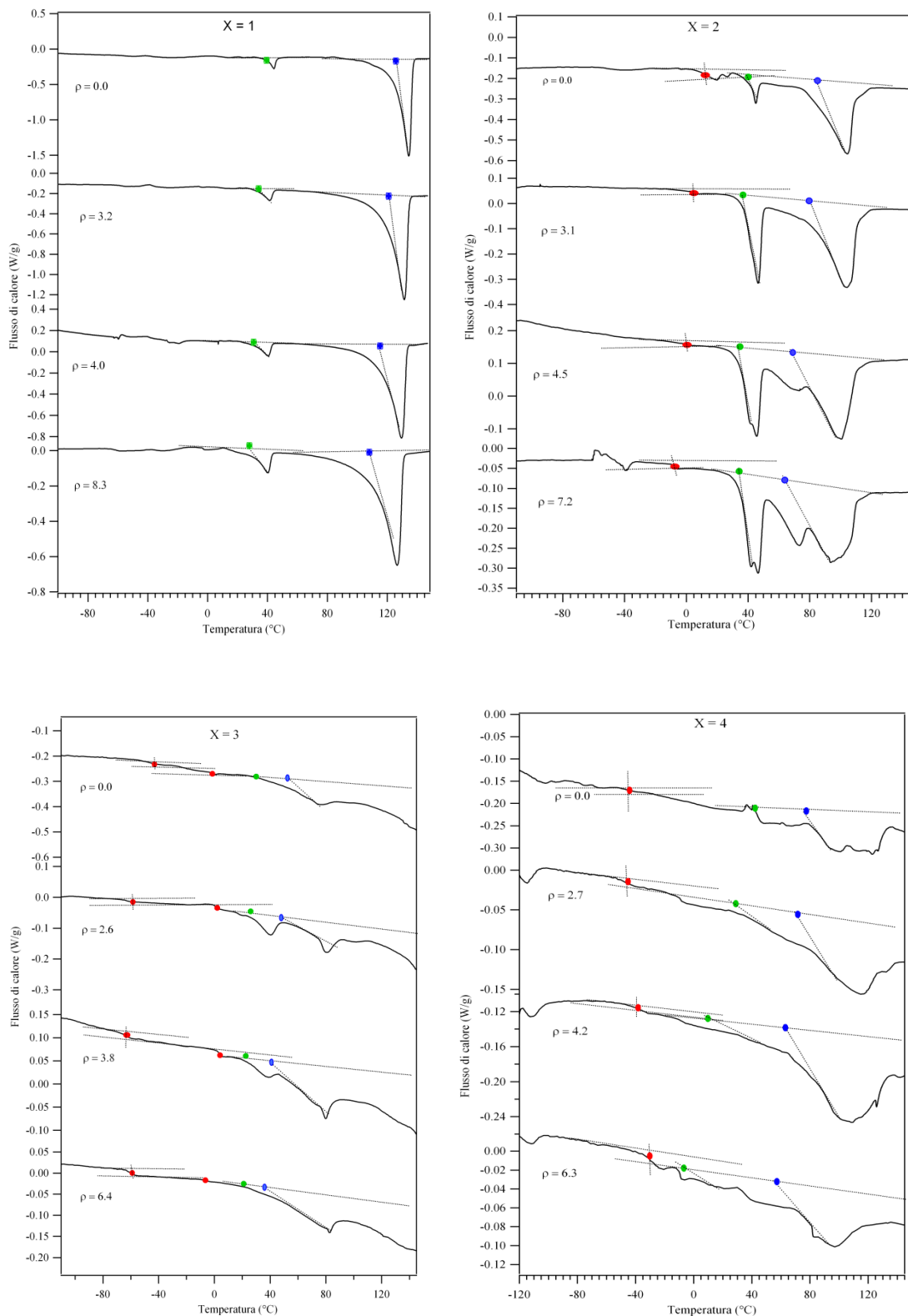


Figura 4.8 : Prima curva di riscaldamento dei composti con X da 1 a 4 a diverso valore di ρ . In evidenza le transizioni vetrose (punti rossi), le gli inizi delle transizioni di stato solido (punti verdi) e delle fusioni (punti blu).

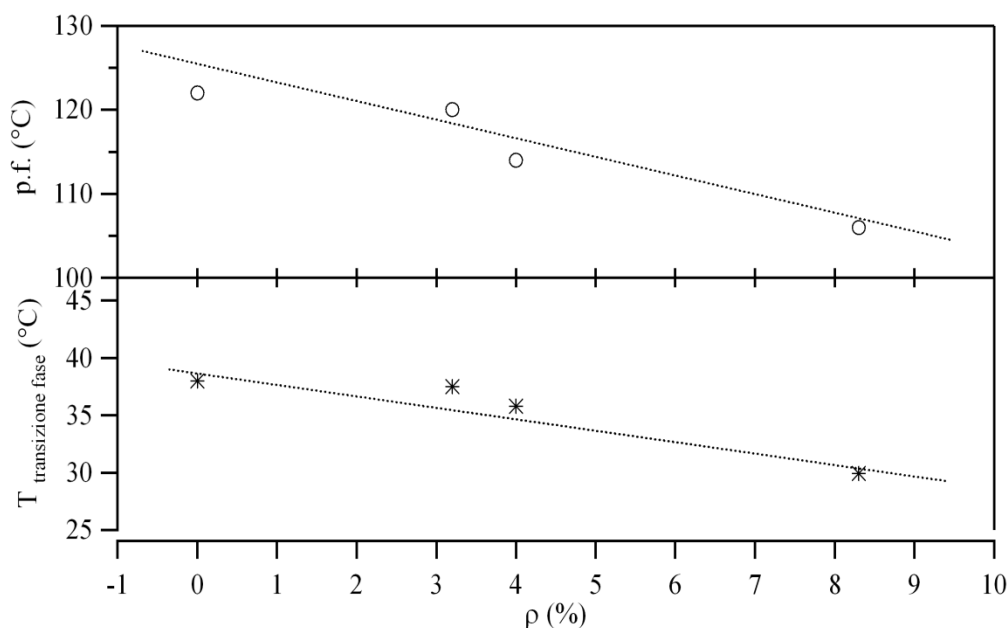
Composto con X uguale a uno.

Figura 4.9 : Temperature caratteristiche del composto con $X = 1$ al variare di ρ .

La figura 4.8, in alto a sinistra, mostra le curve del primo ciclo di riscaldamento dei composti monosostituiti ($X = 1$) con diversa percentuale di ioni triioduro. Possiamo vedere aiutandoci con la figura 4.9 che all'aumentare del valore ρ gli on-set del picco di fusione si spostano a temperature inferiori. Ciò è dovuto sia allo spostamento del massimo del picco sia a un allargamento del picco. Anche la transizione tra la fase I e la fase II viene allo stesso modo spostata a temperature inferiori all'aumentare della concentrazione degli anioni triioduro. La presenza di ioni triioduro vicarianti agli ioni ioduro introducono nel materiale difetti. La coesione tra le molecole presumibilmente legata ad una rete di interazioni ioniche è quindi indebolita dalla presenza di una frazione di anioni di dimensioni maggiori. Ciò si traduce nell'allargamento dei picchi presenti e nello spostamento a temperature minori delle temperature caratteristiche.

Composto con X uguale a due.

L'aggiunta di iodio al composto con $X = 2$ porta nelle curve del primo riscaldamento allo sdoppiamento dei picchi endotermici. Si può notare che all'aumentare di ρ abbiamo

uno spostamento dell'on-set sia del picco di transizione dalla fase I alla fase II sia del picco di fusione a temperature inferiori. Questo spostamento avviene sia per allargamento dei picchi di quest'ultimo sia per la comparsa del secondo picco.

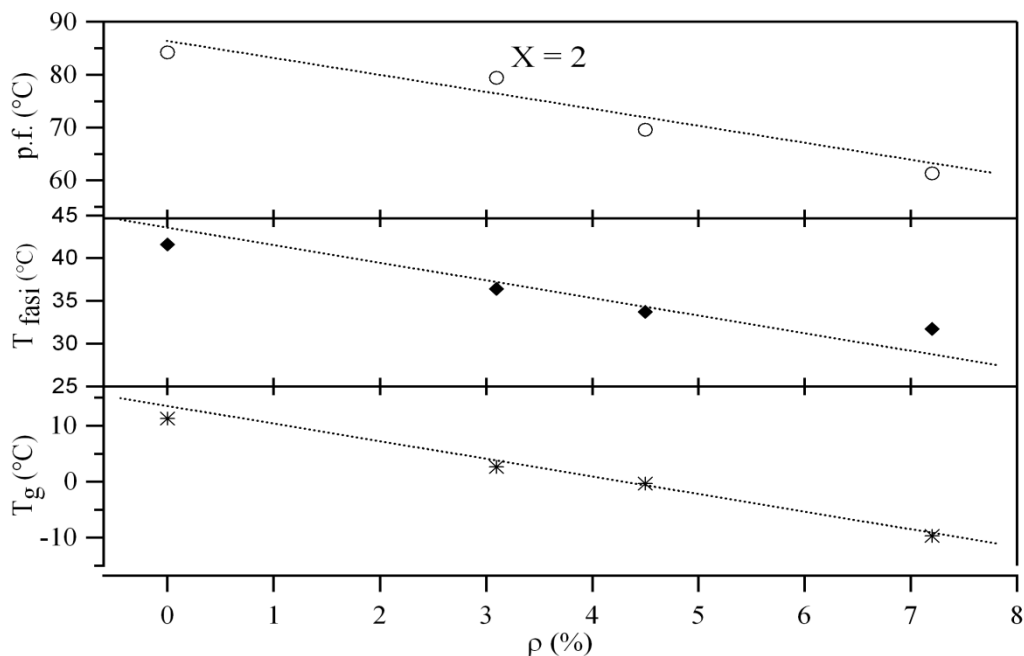


Figura 4.10 : Temperature caratteristiche del composto con $X = 2$ al variare di ρ .

Il primo fattore è dovuto a difettualità introdotta con la vicarianza anionica da parte del triioduro mentre il secondo alla formazione di nuovi modi di organizzazione molecolare. In figura 4.10. Sono riportati gli andamenti delle temperature di fusione, transizione tra fasi e transizione vetrosa con il valore di ρ . Si nota che l'abbassamento delle temperature caratteristiche delle transizioni variano linearmente con l'aumento della concentrazione di triioduro.

Composto con X uguale a tre.

Analizzando le curve DSC del composto con X uguale a tre a diversi valori di ρ (figura 4.8, in basso a sinistra) si osserva l'aumento di intensità del picco legato alla transizione di fase solida e lo spostamento delle temperature caratteristiche verso valori inferiori con relazione pressoché lineare. Gli andamenti delle temperature delle transizioni sono mostrati in figura 4.11. Anche in questo caso la presenza di iodio modifica l'organizzazione molecolare introducendo difetti, punti di discontinuità.

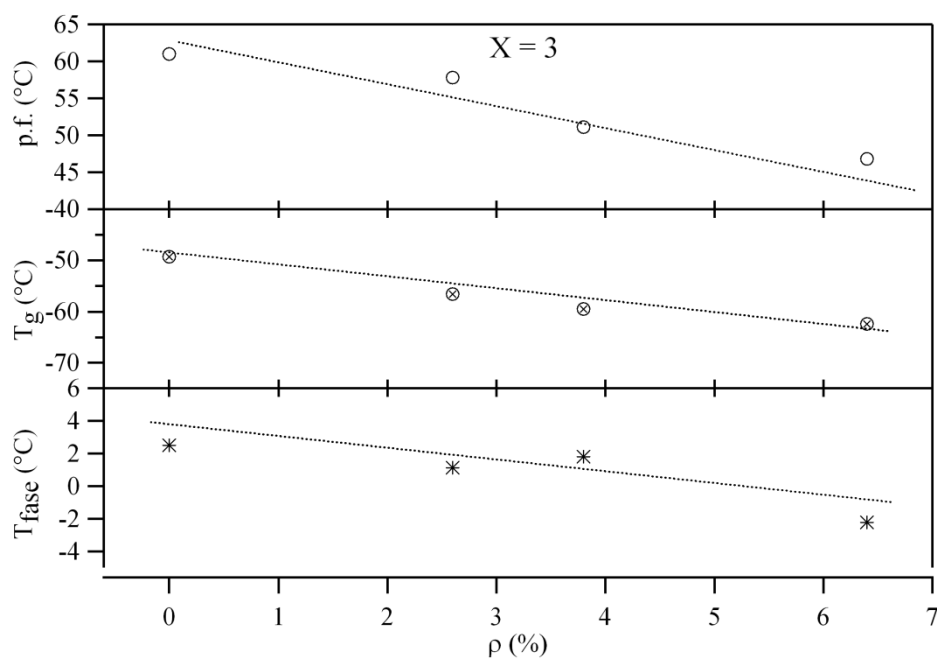


Figura 4.11 : Temperature caratteristiche del composto con $X = 3$ al variare di ρ .

Composto con X uguale a quattro

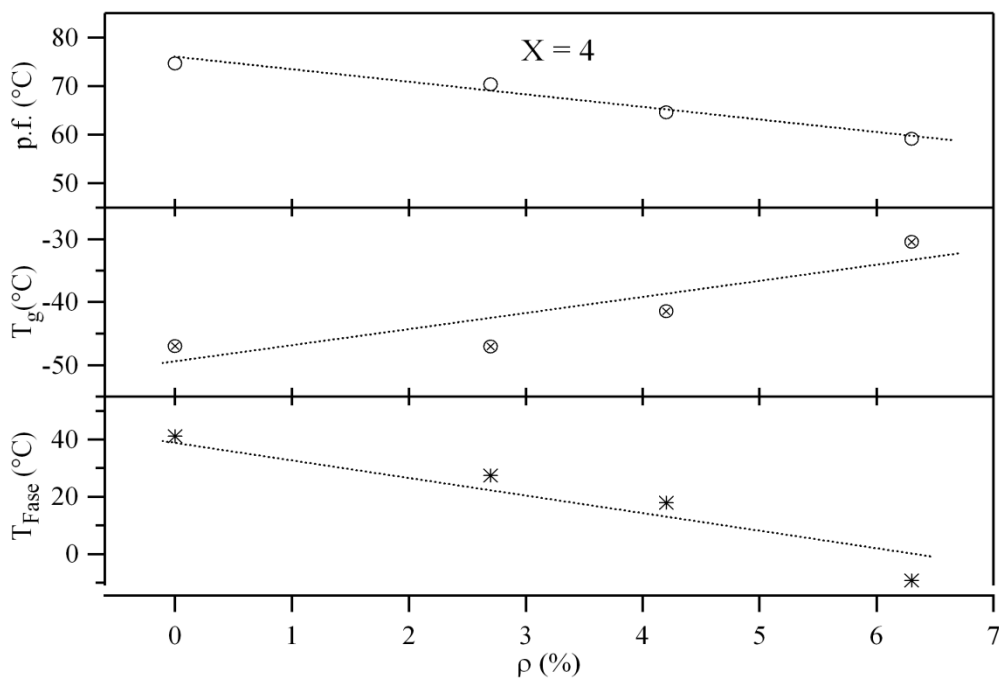


Figura 4.12 : Temperature caratteristiche del composto con $X = 4$ al variare di ρ .

Per il composto con X uguale a 4 la determinazione dell'inizio della fusione è difficile a causa di eventi multipli endotermici. Come picco di fusione si è scelto quello di maggiore intensità. Come negli altri composti anche in questo l'aumento percentuale degli ioni triioduro fa spostare linearmente la temperatura di fusione e di transizione tra la fase I e II a valori inferiori. Ciò è ben visibile nella figura 4.12 Per la transizione vetrosa presente abbiamo in questo caso un andamento opposto rispetto agli altri composti. Infatti, per il composto tetrasostituito l'aggiunta di iodio provoca uno spostamento della T_g a temperature maggiori. Ciò è dovuto ad una ridotta capacità di riorientazione molecolare legata all'estensione della rete di interazione elettrostatica indotta dall'introduzione di anioni più grandi in questo elettrolita.

In generale l'aggiunta di iodio e la formazione della coppia ioduro/triioduro negli elettroliti ha un effetto plasticizzante in quanto diminuisce la temperatura di transizione vetrosa. Ciò è dovuto al maggiore disordine strutturale che si crea avendo due anioni di dimensioni diverse contemporaneamente presenti nella struttura molecolare. Lo spostamento delle transizioni vetrose del materiale indicano che la vicarianza anionica modifica la l'energia rotazionale e orientazionale delle molecole. Inoltre, lo spostamento delle transizioni di fase solida e di fusione indica che anche i modi di organizzarsi delle molecole e quindi le geometrie vengono modificate.

3.2 ANALISI DI SPETTROSCOPIA INFRAROSSA (FT-IR)

In questa sezione saranno discussi i risultati ottenuti attraverso la spettroscopia infrarossa. Si focalizzerà l'attenzione sui segnali attribuiti allo stretching del legame N⁺-H del sale di ammonio che si trovano nella regione di spettro compresa tra 2600 e 2300cm⁻¹. Infatti questa vibrazione è presente in tutti gli elettroliti sintetizzati e la posizione è influenzata dall'effetto di interazione elettrostatica con anione e dalla presenza di legami idrogeno. Entrambi i contributi generalmente dipendono da come le molecole si dispongono in fase solida. Dall'analisi di questi segnali è possibile quindi ottenere importanti informazioni sul comportamento del materiale.

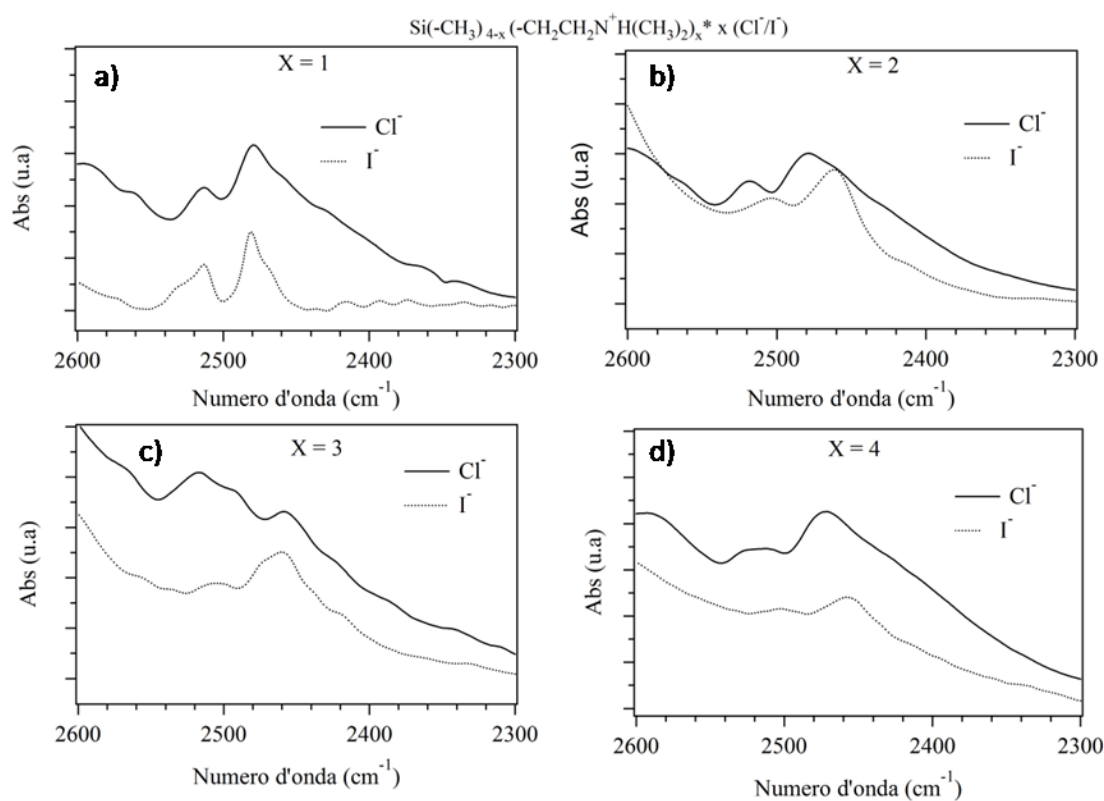


Figura 4.13 : Spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm⁻¹ dei composti con X da 1 (a); 2(b); 3(c); 4(d) e salificati con cloro (linea solida) e iodio (linea tratteggiata)

Iniziamo vedendo l'effetto dell'anione sul picco in esame analizzando gli spettri riportati in figura 4.13 e relativi ai composti sintetizzati con diverso numero di catene

lateralmente (X) e aventi come anione del sale il cloruro (linea continua) e lo ione ioduro (linea tratteggiata). Si può notare molto bene che negli spettri di figura 4.13 sono presenti due picchi di stretching del legame N⁺-H corrispondenti a due modi di vibrazione di questo legame. Questo è dovuto alla presenza di due ambienti differenti percepiti dal legame N-H, per diverse combinazioni di interazioni con l'anione e legami idrogeno.

Questi segnali vengono, come si vede per i composti con X pari a 2, 3 e 4, spostati a numeri d'onda inferiori passando dal sale cloruro al sale ioduro. Aumentando la dimensione dell'anione viene aumentata l'interazione tra il legame N-H e l'anione con conseguente indebolimento del legame N-H in esame. Ciò non è visibile per il composto monosostituito. In questo composto sono presenti effetti dovuti al reticolo cristallino che aumentano l'energia del legame N-H annullando l'effetto dell'anione appena discusso.

Consideriamo ora l'effetto del numero di funzionalizzazioni sui sali di iodio sintetizzati.

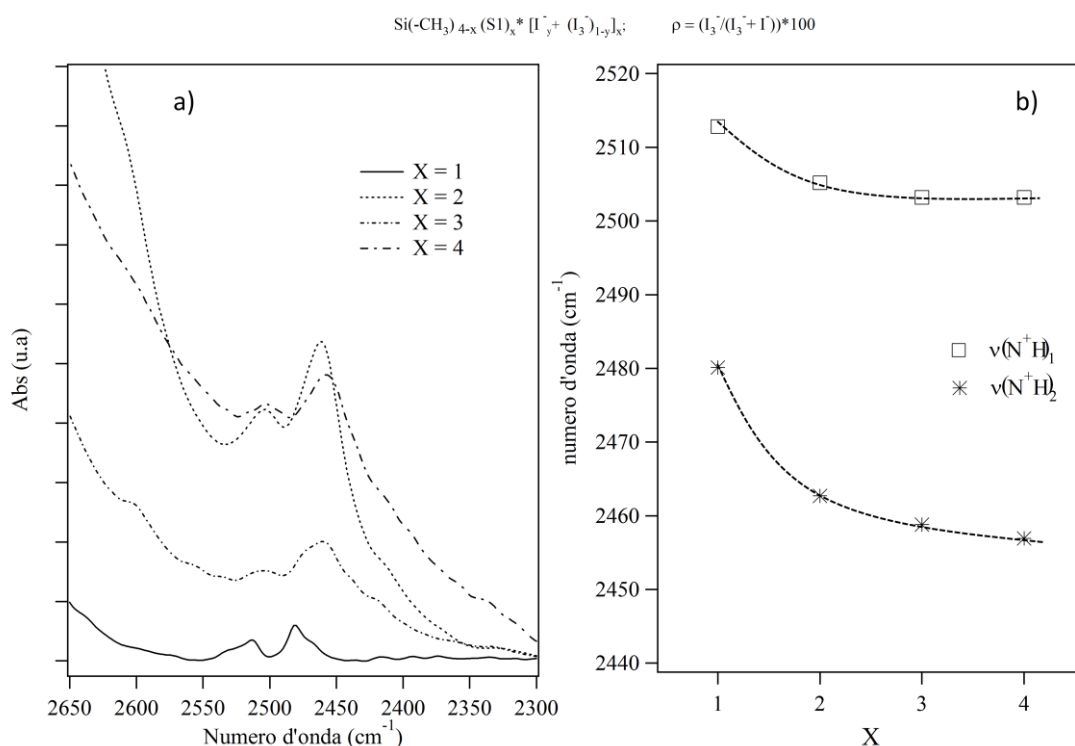


Figura 4.14 : spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm⁻¹ dei composti con X da 1 a 4 e salificati iodio (a) ; andamenti delle frequenze di stretching dei legami N-H.

Nella figura 4.14 sono mostrati gli ingrandimenti della regione spettrale in esame dove si possono vedere i due modi di vibrazione del legame e l'andamento delle posizioni di tali segnali con il valore di X. All'aumentare di numero di funzioni ioniche per atomo di silicio le frequenze di risonanza diminuiscono. Nella serie dei composti, aumentando X, aumenta il numero di anioni per molecola di elettrolita, la distanza media tra cationi e anioni è minore e, di conseguenza, la densità di interazioni elettrostatiche risulta più elevata. Le risonanze $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ si spostano a frequenze minori in quanto l'energia dei legami N-H è ridotta dalla maggiore interazione.

Notiamo inoltre che la posizione dello stretching del legame a frequenze maggiori è influenzata meno dalla sostituzione dell'anione. Questo legame ha un'energia maggiore poiché interagisce poco con gli anioni e di conseguenza l'influenza è bassa.

Analizziamo ora l'effetto dell'aggiunta di iodio agli elettroliti.

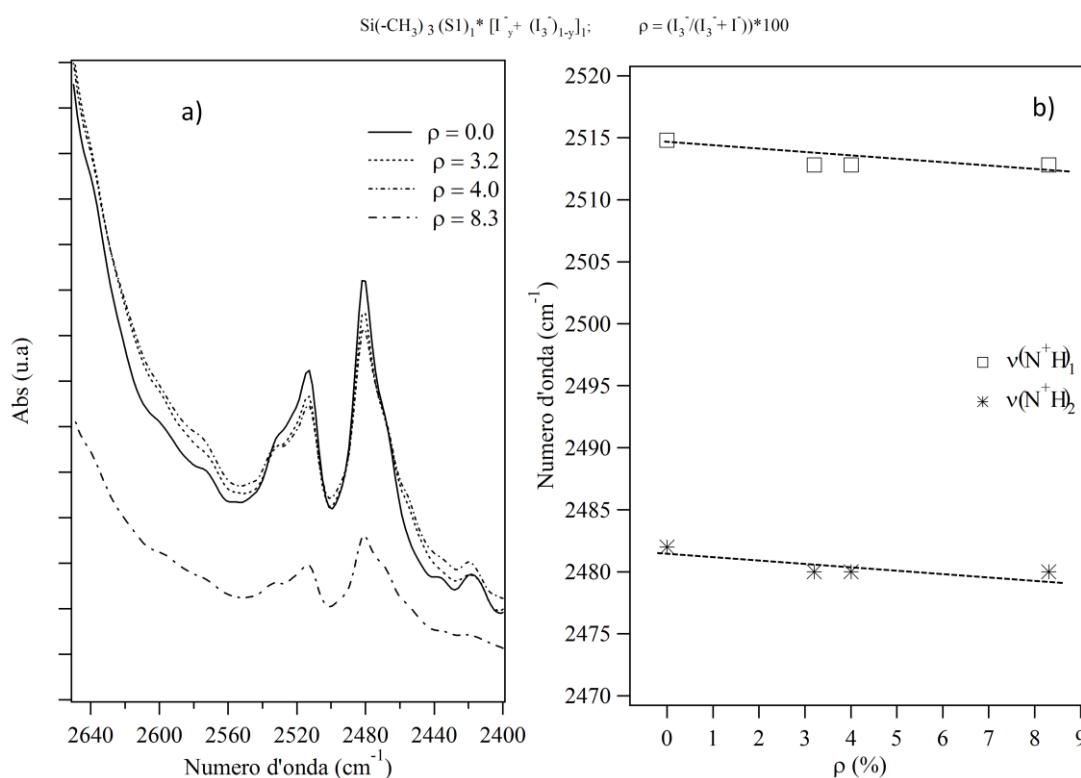


Figura 4.15 : Spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm^{-1} del composto con X uguale a uno e diversi valori di ρ (a); andamenti delle posizioni degli stretching dei legami N-H (b).

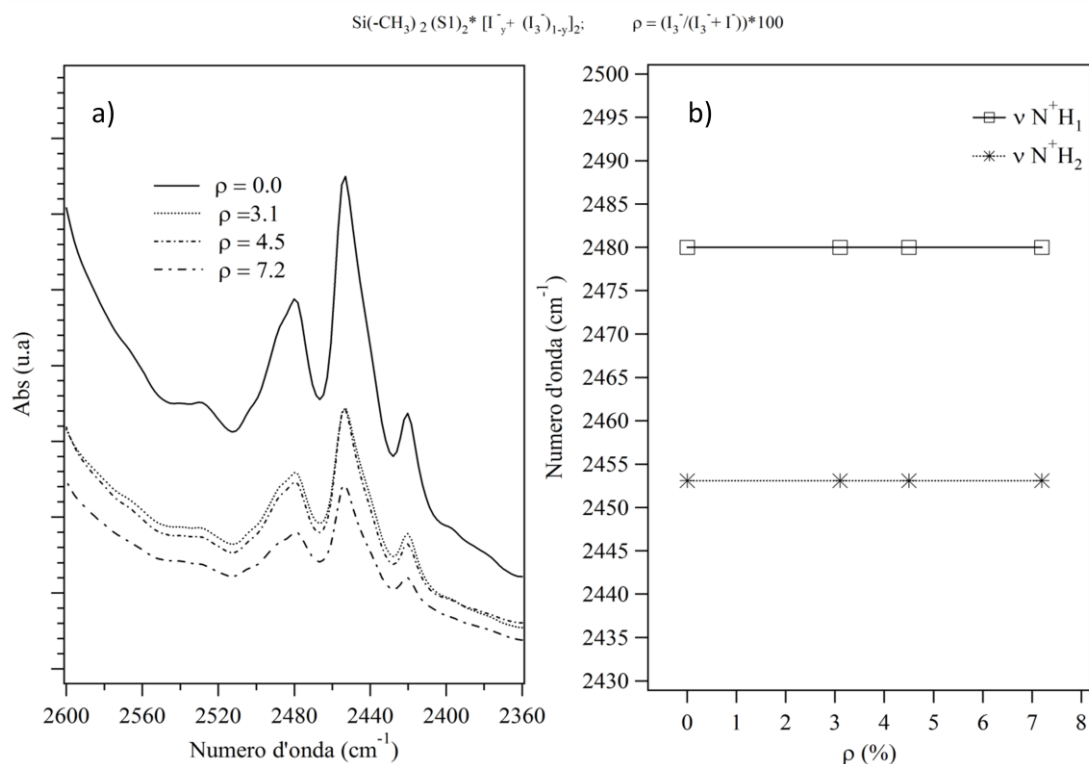


Figura 4.16 : Spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm^{-1} del composto con X uguale a 2 e diversi valori di ρ (a); andamenti delle posizioni degli stretching dei legami N-H (b).

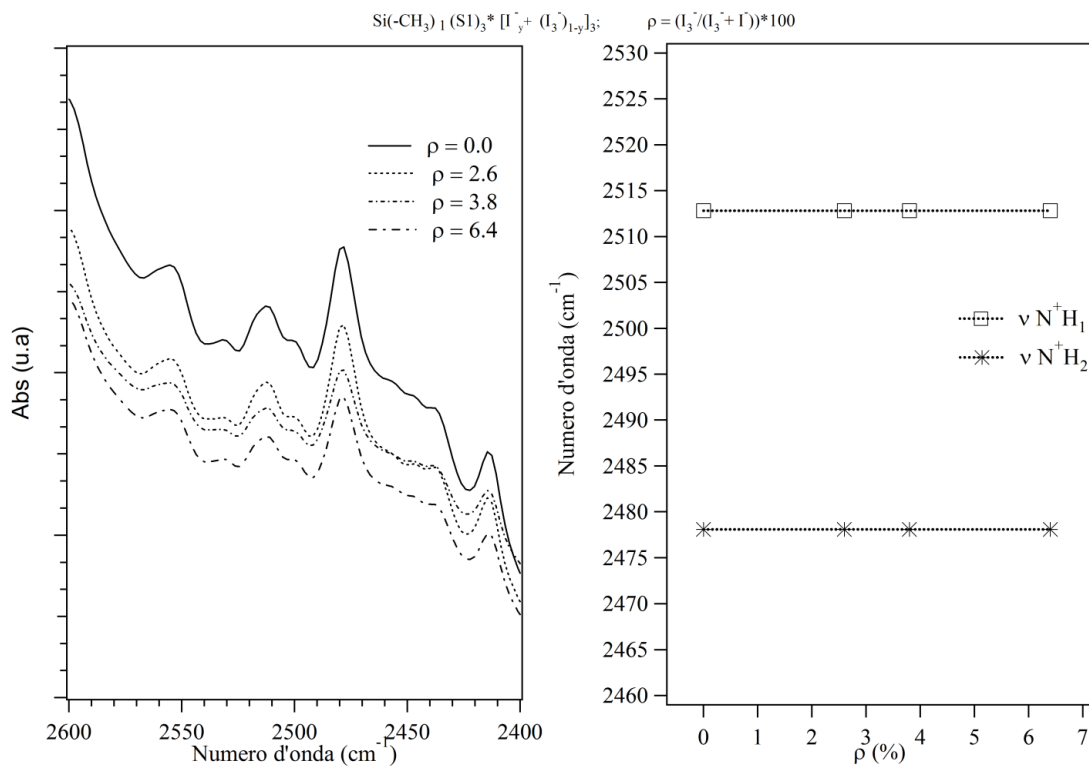


Figura 4.17 : Spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm^{-1} del composto con X uguale a 3 e diversi valori di ρ (a); andamenti delle posizioni degli stretching dei legami N-H (b).

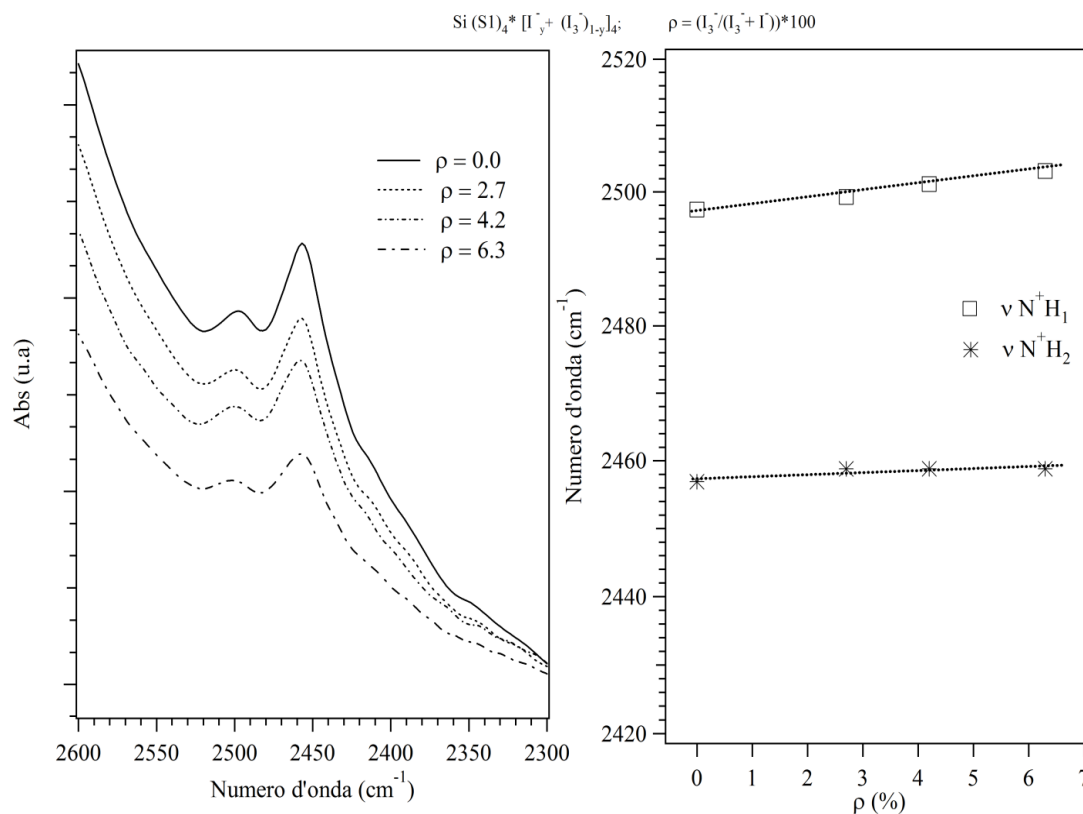


Figura 4.18 : Spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm^{-1} del composto con X uguale a 4 e diversi valori di ρ (a); andamenti delle posizioni degli stretching dei legami N-H (b).

Gli spettri utilizzati nell'analisi dell'effetto dell'aggiunta di iodio ai composti sono stati registrati tutti lo stesso giorno a circa un mese di distanza dalla sintesi dei precursori. Si Nota dalle figure 4.16 e 4.17 che gli spettri corrispondenti ai composti con X 2 e 3 senza iodio sono diversi da quelli precedentemente utilizzati nell'analisi dell'effetto del numero di funzionalizzazioni. Questa evidenza varrà discussa in seguito. Analizzando gli spettri a diverso valore ρ non si notano variazioni nelle posizioni dei picchi per i composti con X uguale a due e tre mentre si notano spostamenti a valori inferiori per il composto monosostituito e a valori maggiori per il composto tetrasostituito. Per quanto riguarda il composto con X uguale a 4, l'anione di dimensioni maggiori introdotto riesce a interagire meglio con i cationi di diverse molecole molto voluminose di elettrolita. Il contributo derivante dall'interazione elettrostatica è quindi distribuito tra più cationi e l'energia di risonanza del legame N-H aumenta. Viceversa, per il composto monosostituito l'anione non risulta condiviso ed aumentando le dimensioni dell'anione l'interazione si rinforza spostando la risonanza a frequenze inferiori. Le variazioni di

posizione sono in generale molto piccole, sotto la sensibilità strumentale, sia perché il valore ρ è limitato a poche unità percentuali sia perché, anticipando il prossimo paragrafo, i contributi dovuti alla struttura cristallina prevalgono.

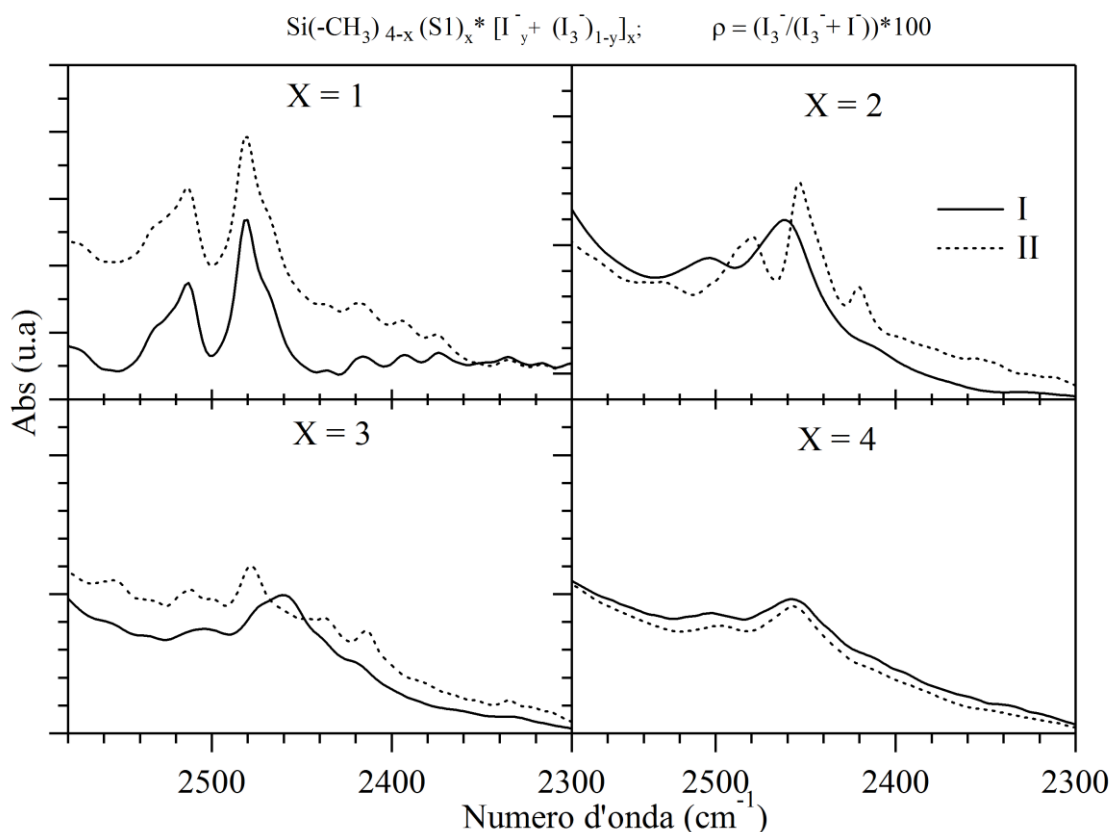


Figura 4.19 : Spettri FT-IR della regione tra 2300 e 2600 cm^{-1} dei composti con X da 1 a 4 registrati dopo la sintesi (I) e dopo circa un mese (II).

Nella figura 4.19 sono riportati gli spettri delle regioni dei segnali dovuti allo stretching $\text{N}^+\text{-H}$ dei composti senza iodio con diverso numero di gruppi laterali registrati poco dopo la sintesi (linea solida) e dopo circa un mese (linea tratteggiata). Notiamo subito la differente forma tra i profili dei composti con X uguale a due e tre mentre per gli altri composti rimangono uguali. Queste anomalie sono dovute alla organizzazione delle molecole del materiale in strutture ordinate. In particolare il composto monosostituito è una molecola piccola e l'organizzazione è molto veloce e favorita; esso non modifica la morfologia di aggregazione col tempo. Il composto tetrasostituito al contrario, è poco tendente alla cristallizzazione preferendo strutture essenzialmente amorfe. Nei composti con grado di sostituzione intermedio, con il tempo, le molecole di elettrolita tendono a organizzarsi per formare una struttura a energia minore. Con la spettroscopia infrarossa vediamo l'organizzazione spaziale ordinata delle molecole di elettrolita con il

restringimento dei picchi e lo spostamento degli stessi a lunghezza d'onda inferiori. La forza trainante le riorganizzazioni strutturali è principalmente l'estensione del network di interazione elettrostatica e di forze di Van der Waals.

4.4 ANALISI DI SPETTROSCOPIA ELETTRICA A BANDA LARGA (BDS)

4.4.1 Analisi spettri in temperatura a frequenze fisse dei composti al variare di X

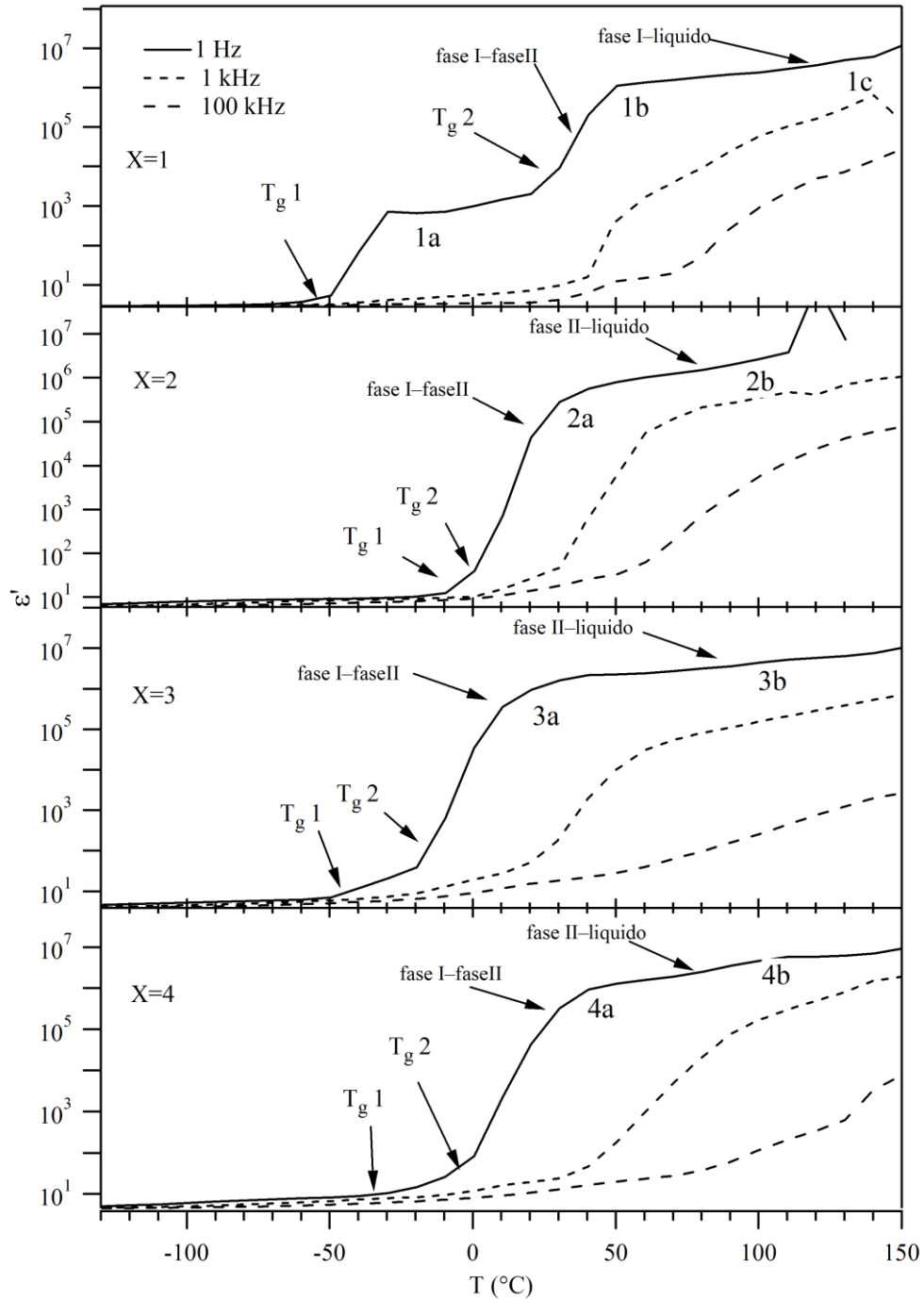


Figura 4.20 : Profili di permittività reale a 1Hz, 1 kHz e 100 kHz dei composti con X da 1 a 4.

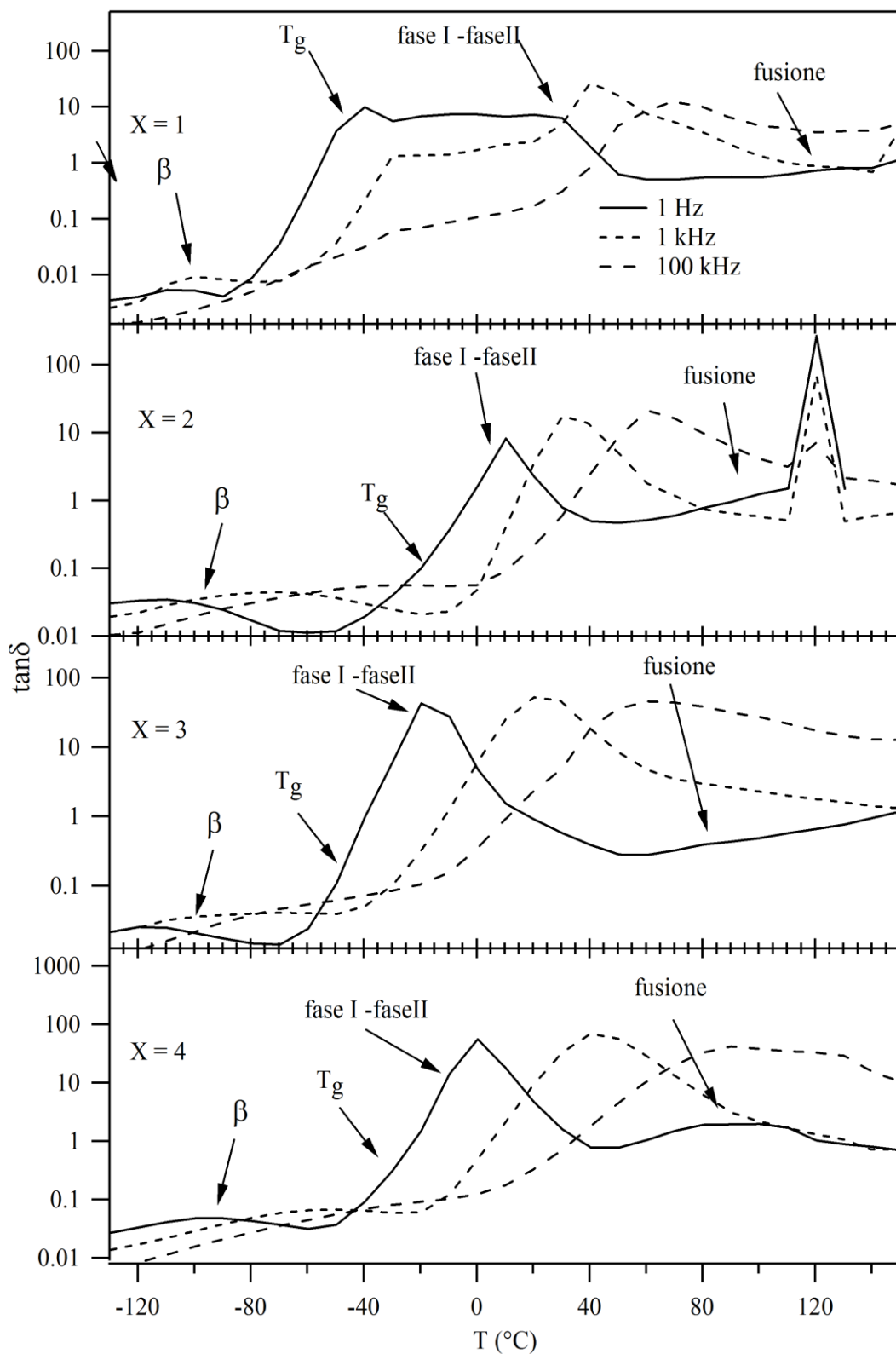


Figura 4.21 : Profili di $\tan\delta$ a 1 Hz, 1 kHz e 100 kHz dei composti con X da 1 a 4.

Eventi o dinamiche molecolari poco visibili attraverso altre tecniche di indagine possono, se influenzano la polarizzazione del materiale, essere indagate attraverso la spettroscopia dielettrica. Gli eventi elettrici sono correlati, nel campo di frequenze analizzato, al moto delle cariche e alle dinamiche molecolari che portano ad una variazione di momenti dipolari. La figura 4.20 mostra le curve di permittività reale in funzione della temperatura a tre diverse frequenze. In questa figura si può notare una zona a bassa temperatura caratterizzata da valori di permittività inferiore a 10. In questa zona sono presenti i picchi dovuti a rilassamenti dielettrici che non apportano un incremento apprezzabile in scala logaritmica di permittività. L'energia assorbita da questi rilassamenti è invece visibile in figura 4.21 come picco di $\tan\delta$. L'evento correlato a questo picco è il rilassamento β , associato a dinamiche rotazionali sulla catena funzionalizzante. Infatti, esso è presente a basse temperature e coinvolge piccole variazioni di dipolo.

Nella curva del composto monosostituito ($X = 1$) sono visibili gli eventi **1a**, **1b** e **1c**. Questi aumenti repentini di permittività sono associati a transizioni che avvengono nel materiale. La transizione associata all'evento **1a** è una T_g a -50°C . Le catene laterali possono, rotando, allineare i dipoli creando polarizzazione del materiale. L'evento **1b** è invece associato alla seconda T_g e alla transizione dalla fase I alla fase II (41.3°C). Le molecole si riorganizzano, formando strutture ordinate caratterizzate dalla presenza di momenti di dipolo allineati. L'organizzazione molecolare comporta una elevata polarizzazione del materiale. La fusione del materiale a 122°C è altresì visibile come evento **1c** ma il contributo che apporta all'aumento di permittività è limitato. Nella figura 4.21 relativa alle curve di $\tan\delta$ sono visibili i picchi associati alle transizioni precedentemente valutate attraverso l'analisi DSC.

Per il composto con X uguale a 2 sono visibili in figura 4.20 gli eventi **2a** e **2b**. L'evento **2a** inizia attorno a 0°C ed è promosso dalla transizione vetrosa presente a 4.4°C . Questo picco raccoglie anche il contributo apportato dalla transizione dalla fase I alla fase II. Anche per questo composto possiamo dire che la transizione vetrosa e il cambiamento di fase cristallina porta alla formazione di un materiale non omogeneo dotato di grandi vettori polarizzazione alle interfacce dei domini. Questi eventi sono legati ai picchi nelle curve $\tan\delta$ che ne rappresentano le energie assorbite. Le transizioni

tra la fase II la fase liquida presente nei profili DSC sono visibili nelle curve a 1 Hz di figura 4.21 e iniziano a circa 70 °C.

Per il composto trisostituito sono visibili gli eventi **3a** e **3b**. Il primo raccoglie i contributi dalle transizioni vetrose a -49.9°C e -4.4°C e della transizione dalla fase I alla fase II il cui inizio avviene a -2.2°C. L'evento **3b** con inizio a circa 65°C è invece causato dalla fusione del materiale.

Anche per il composto tetrasostituito sono presenti due eventi (**4a** e **4b**). Il primo è promosso dalle transizioni vetrose a -49.6°C e -1.1°C che ne permettono i moti molecolari responsabili. Il picco **4a** è inoltre causato dalla transizione di fase a 40.5°C. In particolare la fase che si forma è caratterizzata da elevati momenti dipolari dovuti a polarizzazioni interfacciali tra domini diversi. Il picco **4b** è invece correlato alla fusione del materiale e quindi a moti traslazionali molecolari.

4.4.2 Analisi degli spettri in frequenza per i composti al variare di X

Gli spettri elettrici a banda larga sono stati analizzati utilizzando l'equazione [1]. Quest'equazione è utilizzata per interpolare le misure di permittività e conducibilità reali ($\epsilon^*(\omega)$ e $\sigma^*(\omega)$) nei domini delle frequenze^{[11][42][43][44]}.

$$\epsilon_m^*(\omega) = \frac{\sigma_{EP}(i\omega\tau_{EP})^{\gamma_{EP}}}{i\omega[1 + (i\omega\tau_{EP})^{\gamma_{EP}}]} + \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{IP}(i\omega\tau_{IP})^{\gamma_{IP}}}{i\omega[1 + (i\omega\tau_{IP})^{\gamma_{IP}}]} + \sum_k \frac{\Delta\epsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_k)^{a_k}]^{b_k}} + \epsilon_\infty \quad [1]$$

Nell'equazione σ_{EP} e σ_{IP} sono le conducibilità che provocano polarizzazione agli elettrodi e alle interface e γ_{EP} e γ_{IP} fattori esponenziali delle polarizzazioni tipicamente di valore nel campo da 0.5 a 1. I tempi associati alle dette conducibilità e ai modi di rilassamento dielettrici sono rispettivamente τ_{EP} , τ_{IP} e τ_k . $\Delta\epsilon$ è l'intensità dielettrica. I parametri di simmetria ad asimmetria di forma dei picchi di rilassamento dielettrici sono rispettivamente a_k e b_k .

I termini presenti nell'equazione 1 sono associati ai fenomeni che occorrono nella sostanza alla presenza di un campo elettrico oscillante. In particolare il primo e il secondo termine dell'equazione descrivono i fenomeni di polarizzazione rispettivamente agli elettrodi e alle interface, il terzo termine tiene conto invece dei processi di rilassamento dielettrici. l'ultimo termine dell'equazione ϵ_∞ rappresenta il contributo elettronico alla permittività del materiale. La conducibilità complessa è ottenuta dall'equazione 1 e la relazione tra le componenti di permittività e conducibilità è: $\sigma_m^*(\omega) = i\omega\epsilon_m^*(\omega)$. L'andamento della conducibilità ionica ottenuta con la temperatura è generalmente di tipo Arrhenius. Nei sistemi da noi studiati è possibile e probabile una curvatura convessa della dipendenza di cui sopra, interpolabile con l'equazione secondo Vogel-Fulcher-Tamman [2]

$$\sigma = A_\sigma T^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{VTF}}{k_B(T-T_0)}} \quad [2]$$

dove σ è la conducibilità, E_{VTF} la pseudo energia di attivazione per il processo di conduzione, A_σ è una costante proporzionale alla concentrazione di portatori di carica, k_B la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta (Kelvin) e T_0 la temperatura ideale di transizione vetrosa (Kelvin). T_0 è correlato alla temperatura di transizione vetrosa vera misurata attraverso DSC e assume solitamente un valore di 30-50°C in meno di quest'ultima.

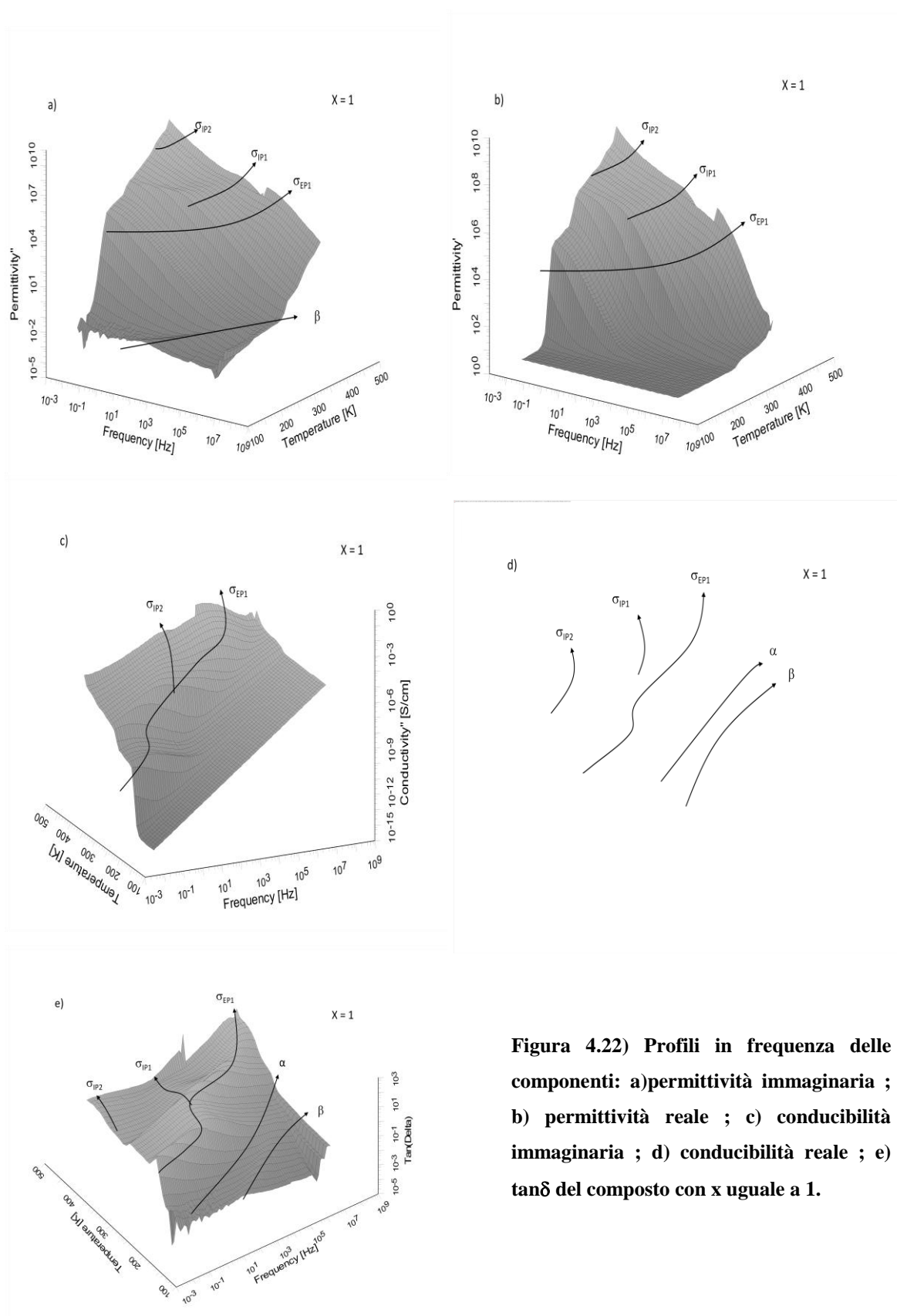


Figura 4.22) Profili in frequenza delle componenti: a) permittività immaginaria ; b) permittività reale ; c) conducibilità immaginaria ; d) conducibilità reale ; e) $\tan\delta$ del composto con x uguale a 1.

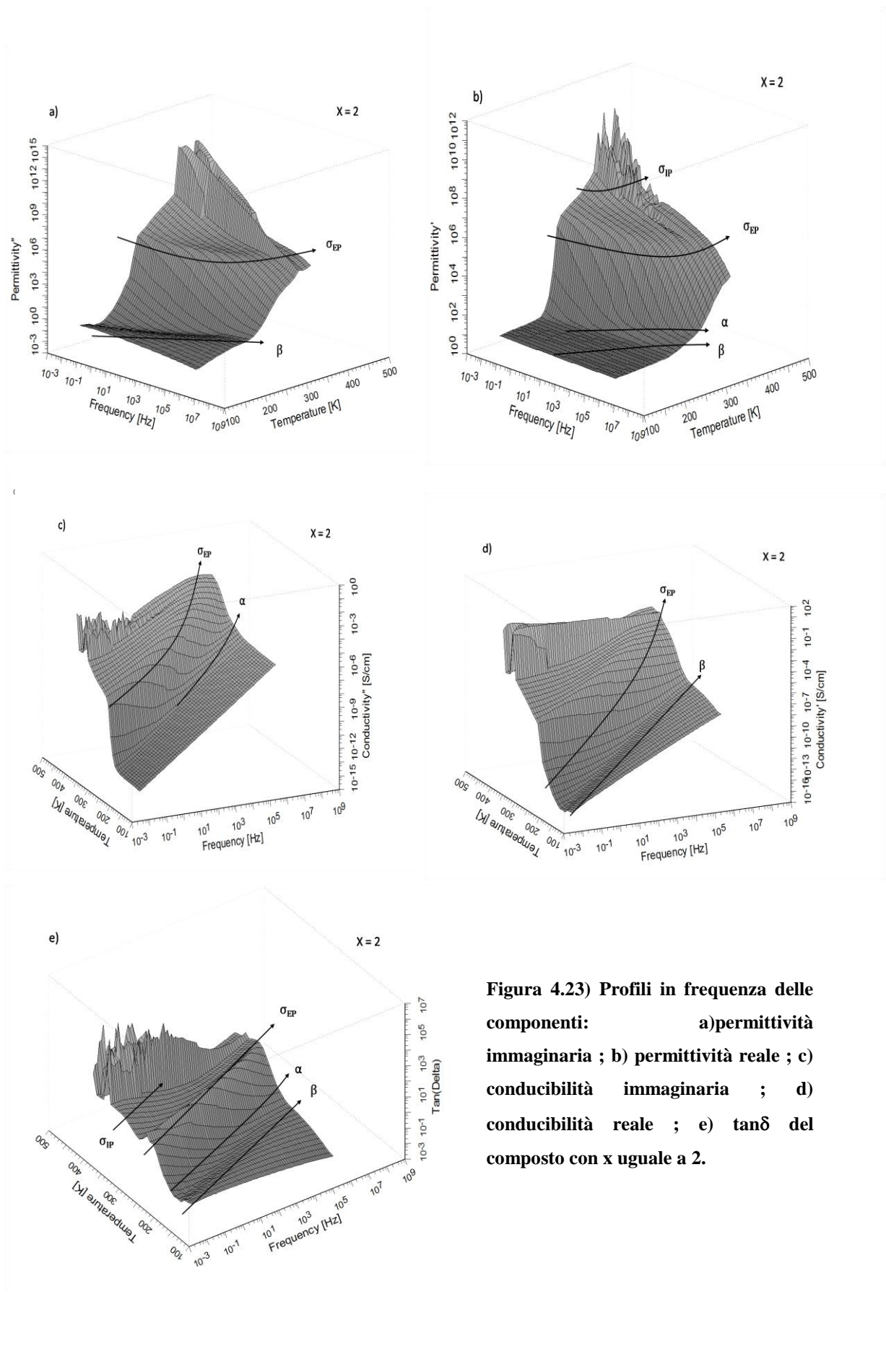


Figura 4.23) Profili in frequenza delle componenti: a) permittività immaginaria ; b) permittività reale ; c) conducibilità immaginaria ; d) conducibilità reale ; e) $\tan\delta$ del composto con x uguale a 2.

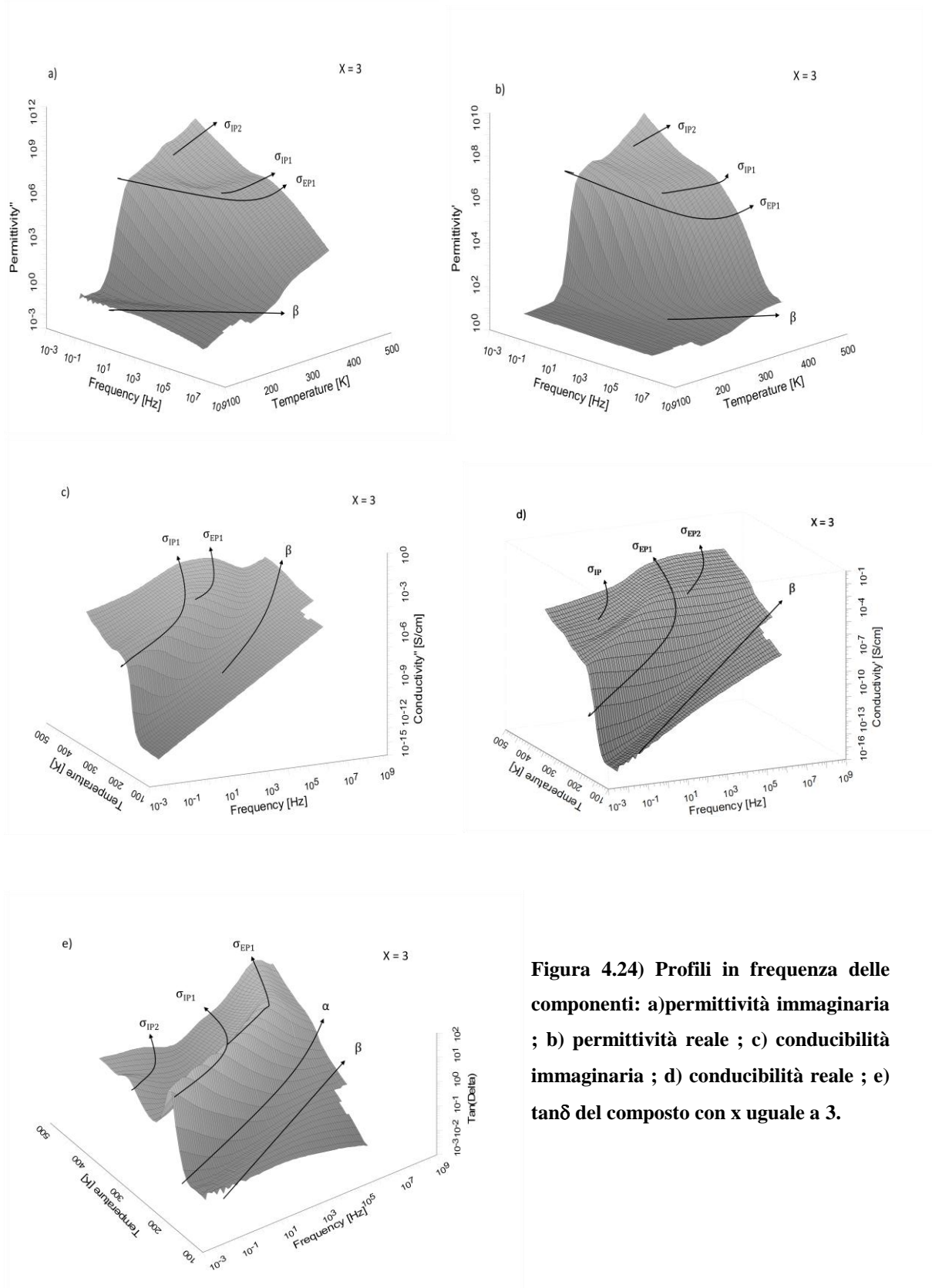


Figura 4.24) Profili in frequenza delle componenti: a) permittività immaginaria ; b) permittività reale ; c) conducibilità immaginaria ; d) conducibilità reale ; e) $\tan\delta$ del composto con x uguale a 3.

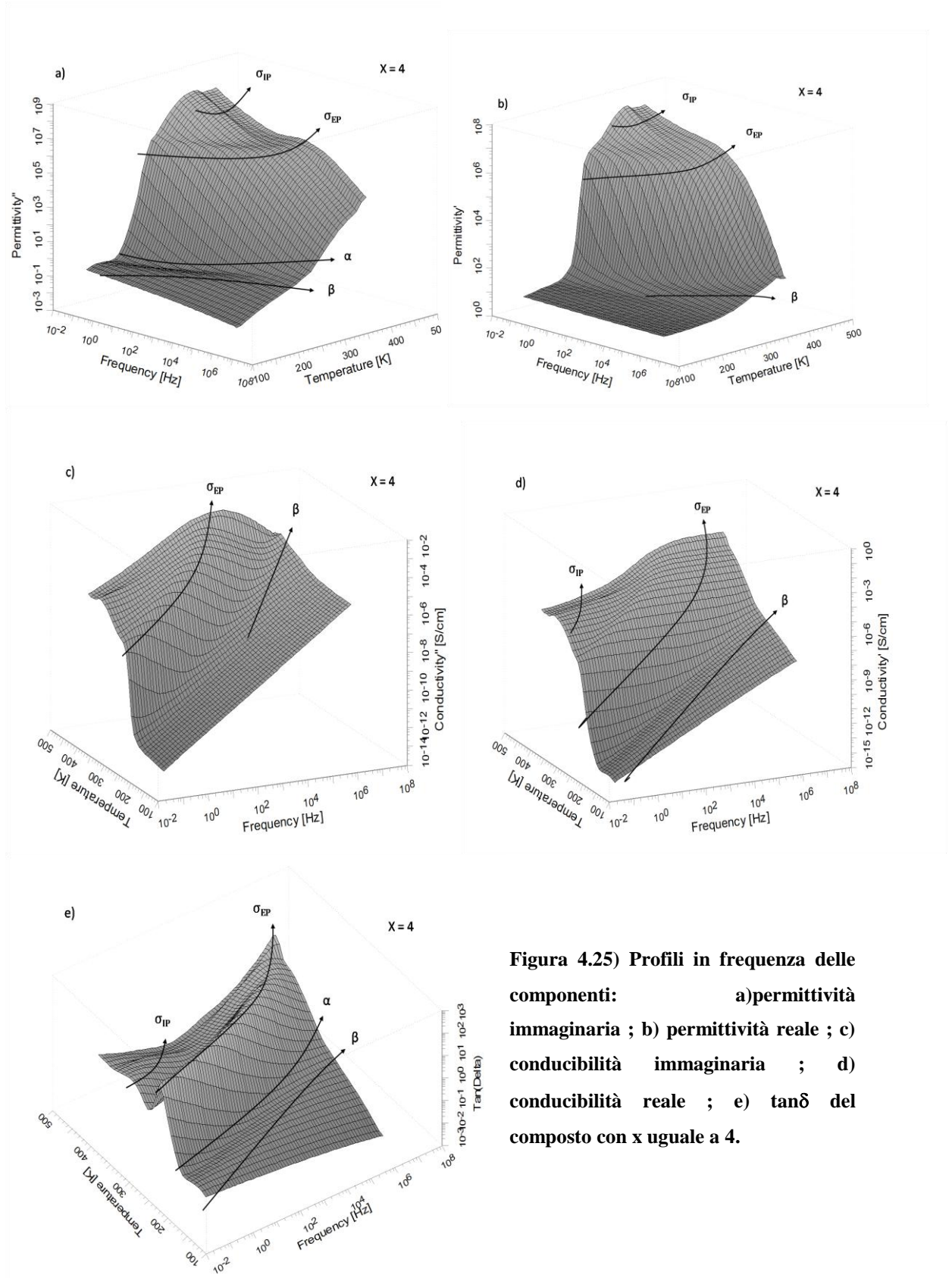


Figura 4.25) Profili in frequenza delle componenti: a) permittività immaginaria ; b) permittività reale ; c) conducibilità immaginaria ; d) conducibilità reale ; e) $\tan\delta$ del composto con x uguale a 4.

Composto con X uguale a uno.

Analizzando qualitativamente gli andamenti delle varie componenti elettriche in frequenza e in temperatura vogliamo valutare gli eventi presenti che andremo a quantificare con l'interpolazione dei dati.

Nella figura 4.22 (a) è presente un picco con valori di ϵ'' tra 10^5 e 10^7 . All'aumentare della temperatura a questo picco si affianca un secondo picco con valori di permittività leggermente superiori. Il picco che si estende in tutto il campo delle temperature è associato alla polarizzazione elettrodica (σ_{EP1}) mentre il secondo a polarizzazione interfacciale (σ_{IP1}). Nello stesso grafico appare a -130°C un picco con basso valore in permittività che si sposta a frequenze maggiori all'aumentare della temperatura; questo picco è dovuto a rilassamenti di tipo dielettrico (β). Sempre in figura (a) si nota ad alte temperature un inflessione delle curve di permittività dovute ad una seconda polarizzazione interfacciale (σ_{IP2}). Il grafico (d) riporta i profili della componente di conducibilità reale. In questo grafico sono ben visibili gli eventi di polarizzazione elettrodica e interfacciale sopra citati ed è visibile un secondo evento di rilassamento dielettrico (α) come inflessione del picco di polarizzazione elettrodica verso alte frequenze. La presenza dei rilassamenti α e β è confermata analizzando il grafico (e) relativo ai profili di $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ dove i picchi di tutti gli eventi sono presenti. Da questo grafico possiamo inoltre valutare l'andamento dei picchi di polarizzazione presenti con la temperatura. Vediamo il picco σ_{EP1} inizialmente spostarsi a frequenze maggiori con l'aumento della temperatura fino 0°C , poi rimanere a frequenza circa costante fino 50°C e quindi riprendere l'andamento verso alte frequenze. Sempre a 50°C abbiamo la comparsa dell'evento di polarizzazione interfacciale che all'aumentare della temperatura varia poco in frequenza. Gli spettri delle componenti elettriche di questo composto saranno interpolati utilizzando due contributi elettrici e tre di conducibilità.

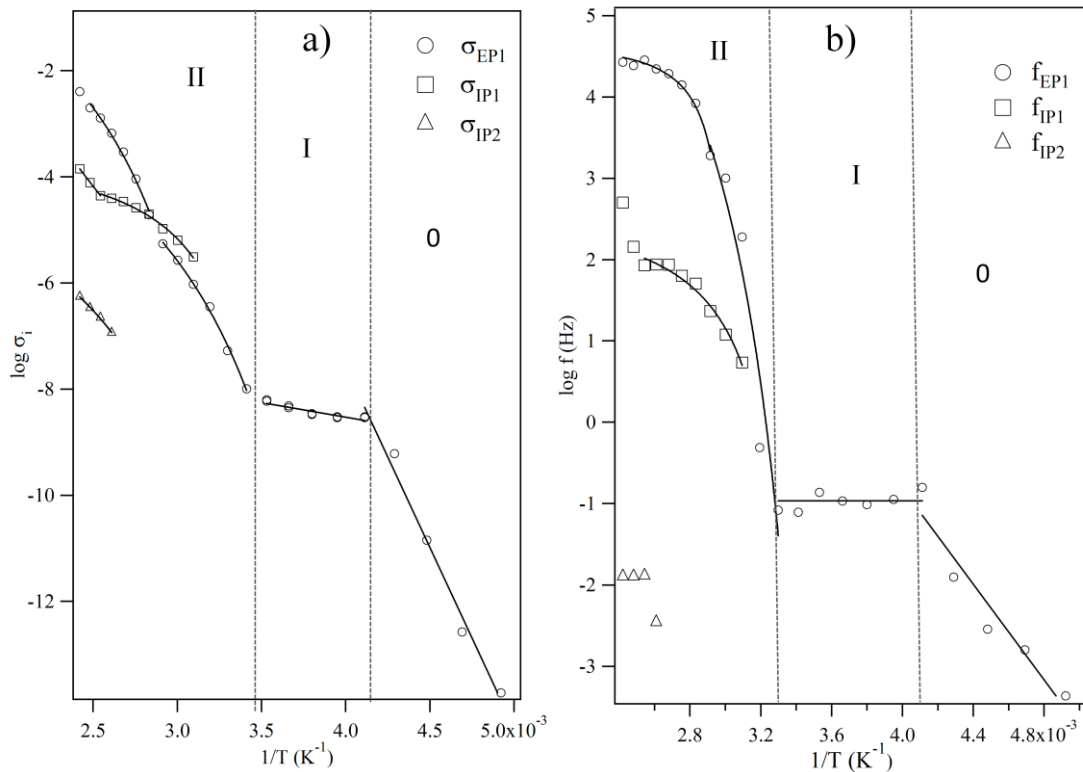


Figura 4.26 : Profili dei logaritmi della conducibilità (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per il composto con X uguale a 1.

La figura 4.26 mostra i valori dei logaritmi delle conducibilità (a) e delle frequenze (b) degli eventi di polarizzazioni. E' possibile suddividere i grafici in tre regioni come mostrato nella figura 4.26. Nella regione 0 è presente solo la conducibilità σ_{EP1} che segue un andamento lineare di tipo Arrhenius con energia di attivazione di 24.6 ± 1.6 kJ/mol. Le frequenze corrispondenti allo stesso modo crescono linearmente e assumono valori compresi tra 0.001 e 0.1 Hz. La regione I ha inizio a -50°C in corrispondenza della transizione vetrosa e fine a 30°C in corrispondenza con la seconda transizione vetrosa e la transizione tra fase I e fase II. In questa regione l'andamento di $\log\sigma$ è ancora lineare con energia di attivazione bassa pari a 2.0 ± 0.4 kJ/mol. Le frequenze associate all'evento in questa regione mantengono valore costante di 0.1 Hz. Nella regione II gli andamenti dei logaritmi delle conducibilità presenti hanno una dipendenza di tipo Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) ovvero gli eventi dipendono dai moti segmentali del materiale. Per la polarizzazione σ_{EP1} otteniamo fino 80°C un pseudo energia di attivazione ($E_{a,VTF}$) e una $T_{0,VTF}$ di 8.8 ± 0.2 kJ/mol e 224 K rispettivamente

mentre oltre gli 80°C questi parametri cambiano valori e otteniamo 9.34 ± 0.34 kJ/mol e 266 K. Le frequenze corrispondenti dell'evento σ_{EP1} seguono analogo andamento VTF. L'evento σ_{IP1} , legato a polarizzazioni interfacciali, risulta avere anch'esso un andamento di tipo VTF. Questo meccanismo di conduzione ha energia di attivazione di 2.0 ± 0.5 kJ/mol e T_0 di 274 K. Anche in questo caso le $\log f$ varia con $1/T$ con andamento analogo. Ad alte temperature è apprezzabile una seconda conduzione legata a polarizzazione interfacciale (σ_{IP2}) che mostra nel complesso valori inferiori di conducibilità ed ha, in accordo con un andamento di tipo VTF, energia di pseudo-attivazione di 7.5 ± 0.3 kJ/mol e T_0 di 266 K. σ_{IP2} apporta un contributo molto piccolo alla conduzione totale in quanto essa, come mostrato in figura 4.26 b, avviene con velocità molto basse. Le temperature di transizione vetrosa ottenute, sono in accordo con il modello Vogel-Tammann-Fulcher utilizzato e sono circa 40°C più basse rispetto alla T_g di 35.6°C misurata con DSC.

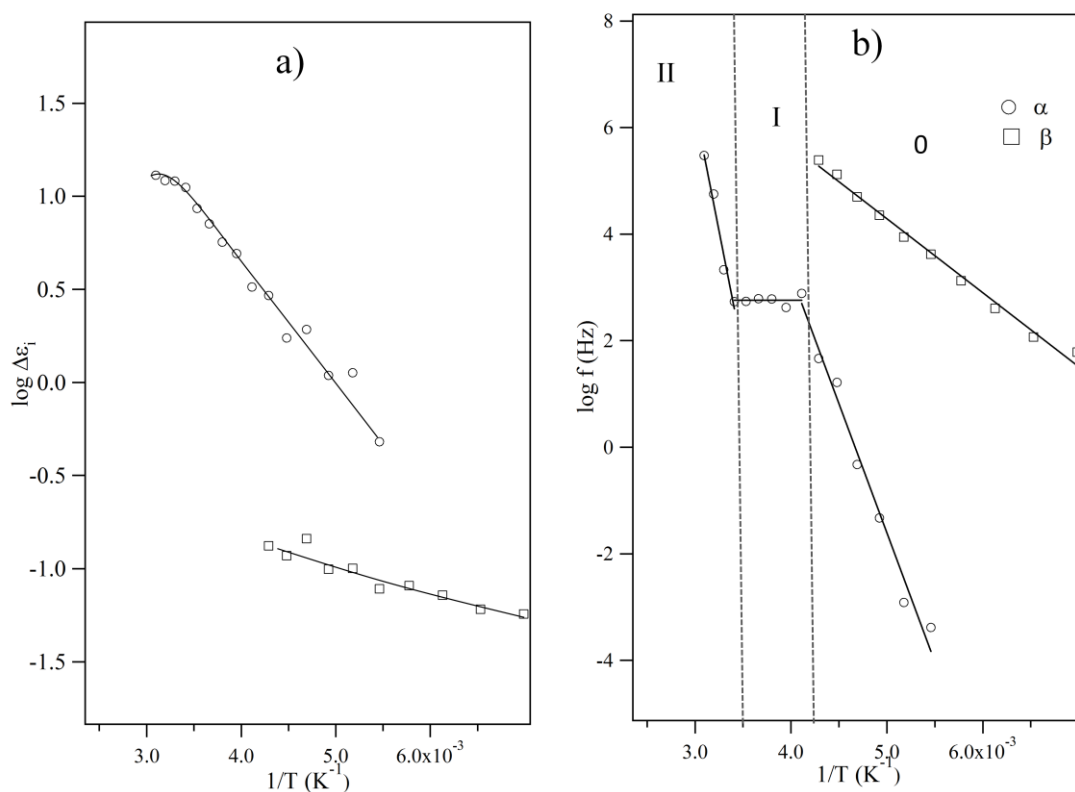


Figura 4.27 : Profili dei logaritmi della forza dielettrica (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per i rilassamenti dielettrici del composto con X uguale a 1.

La Figura 4.27 riporta gli andamenti dell'intensità dielettrica (a) degli eventi di rilassamento dielettrico α e β e delle frequenze associate a essi (b). L'evento β ha valori di $\Delta\epsilon$ bassi e l'intensità cresce poco con la temperatura. Entrambi questi fattori indicano che il rilassamento β è legato ad un dipolo singolo che risente poco della presenza di altri dipoli nel materiale. Questo evento si estende fino alla temperatura di transizione vetrosa ed ha frequenze associate che variano da 10^2 a 10^6 Hz. Questo evento molto veloce con energia di attivazione di 5 kJ/mol è associato a variazione di momento di dipolo associate a rotazioni della catena amminica funzionalizzante il silicio. Infatti l'energia coinvolta in questo processo è tipica della rotazione di legami.

L'evento α si estende oltre la temperatura di transizione vetrosa. La dipendenza dell'intensità dielettrica con la temperatura è grande indicando una elevata interazione con l'ambiente circostante. Valutando le frequenze associate all'evento dielettrico, notiamo tre diversi andamenti. Fino alla temperatura di transizione vetrosa del materiale (-50°C) l'andamento è di tipo Arrhenius con energia di attivazione di 17.5 kJ/mol. Tra la prima e la seconda transizione vetrosa non è osservata alcuna variazione di frequenza con la temperatura mentre ad alte temperature l'andamento è crescente con E_a di 32.9 kJ/mol. Il rilassamento α è legato alla propagazione nel materiale di difetti. Questo movimento è assistito dai moti segmentali del materiale e pertanto dipende dall'organizzazione spaziale della molecole nei domini a diverse temperature. Le energie coinvolte sono tipiche delle forze elettrostatiche nei liquidi ionici ed è quindi ipotizzabile che l'organizzazione molecolare sia guidata dalla capacità delle molecole di estendere un network di interazioni ioniche.

Composto con X uguale a due

Analizzando il grafico di permittività immaginaria di figura 4.23 a) possiamo notare la presenza di una polarizzazione elettrodica (σ_{EP}) come picco con valori attorno a 10^7 . A basse temperature ed alte frequenze è invece visibile il picco di rilassamento dielettrico β come inflessione dei profili di permittività. Nel grafico di permittività reale (ϵ') è inoltre visibile il contributo ad alte temperature e basse frequenze di polarizzazione interfacciale (σ_{IP}). Gli andamenti dei profili di permittività e conducibilità dell'evento di polarizzazione agli elettrodi, verso alta frequenza, presentano un debole fenomeno

riconducibile alla presenza di un evento dielettrico di tipo α . Tale evento è facilmente visibile nel grafico dei profili di permittività reale, conducibilità immaginaria e $\tan\delta$.

L'equazione utilizzata per quantificare i rilassamenti sopra descritti dai profili ε^* , σ^* e $\tan\delta$ tiene quindi conto di due termini dielettrici associati agli eventi α e β e due termini di conducibilità per le polarizzazioni elettrodica e interfacciale.

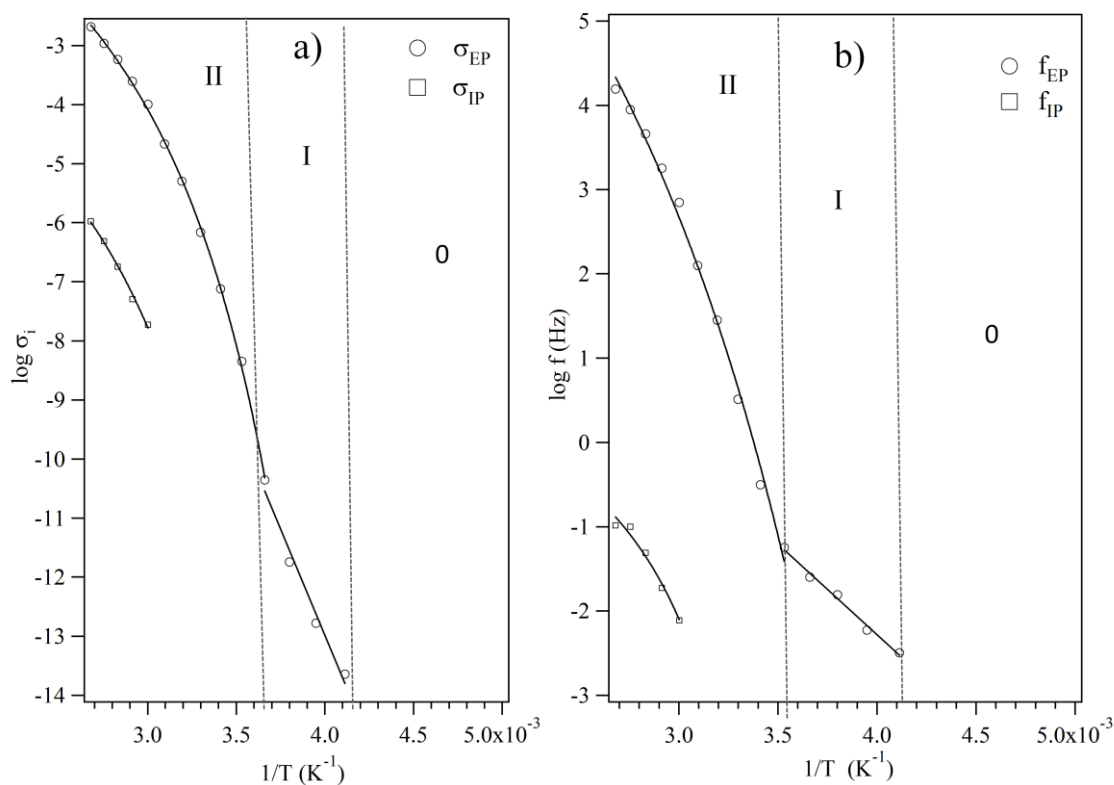


Figura 4.28 : Profili dei logaritmi della conducibilità (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per il composto con X uguale a 2.

La figura 2.28 mostra gli andamenti di $\log \sigma$ (a) e $\log f$ (b) delle polarizzazioni elettrodiche e interfacciali. Possiamo dividere il grafico in tre zone distinte. Nella porzione a basse temperatura (0) non è osservata conduzione. La zona I ha inizio dalla T_g a $-50^\circ C$ e limite superiore $10^\circ C$ in corrispondenza della seconda T_g del materiale. In questa regione la conducibilità mostra valori tra 10^{-14} e 10^{-10} S/cm e l'incremento con la temperatura ha andamento di tipo Arrhenius con energia di attivazione di 26 ± 1 kJ/mol. Le frequenze associate a questo evento aumentano da 0.001 a 0.1 Hz con andamento lineare.

Sopra la seconda transizione vetrosa, nella zona II, le conducibilità e le frequenze seguono il modello VTF. Il processo di conduzione legato all'evento di polarizzazione elettrodica mostra un'energia di pseudo-attivazione di 12 ± 1 kJ/mol e una T_0 di 219K. Le temperature T_0 ottenute dall'interpolazione dei dati risultano 50-60°C inferiori rispetto alle transizioni vetrose del materiale. Questo risultato è in accordo con la teoria del moto segmentale. A temperature maggiori di 40°C abbiamo transizione del materiale dalla fase I alla fase II e la comparsa di una polarizzazione interfacciale (σ_{IP}). Questo evento ha un andamento VTF con energia di attivazione di 11.9 kJ/mol e una T_0 di 234 K. Il materiale si riorganizza in strutture supramolecolari tipo, ad esempio, micelle, che introducono punti di interfaccia interni al materiale. Come si può vedere nel grafico relativo alle frequenze (figura 4.28 b) questo processo di conduzione avviene in tempi molto più lunghi.

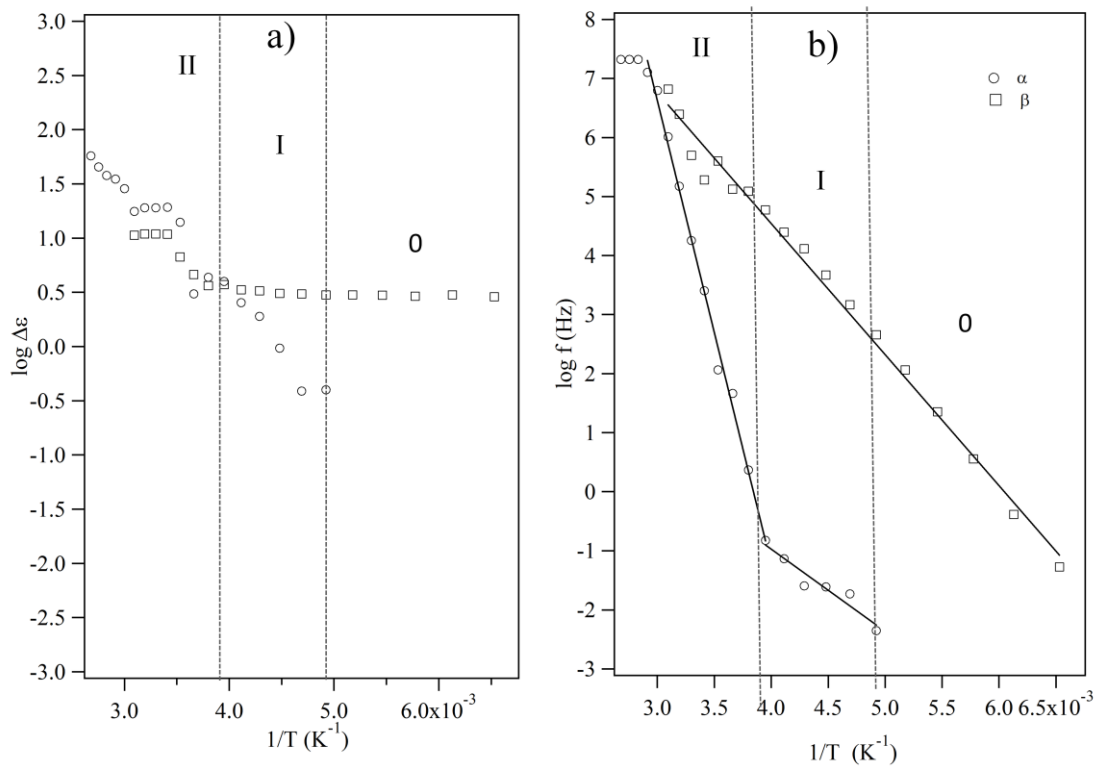


Figura 4.29 : Profili dei logaritmi della forza dielettrica (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per i rilassamenti dielettrici α e β del composto con X uguale a 2.

Le intensità dielettriche e le frequenze associate agli eventi di rilassamento dielettrico α e β sono riportati in figura 4.29 a) e b) . Notiamo che le frequenze associate al rilassamento α ha due andamenti di tipo Arrhenius con punto di discontinuità in prossimità della transizione vetrosa del materiale a -49.9 K. Per questo rilassamento otteniamo un'energia di attivazione di 5.0 kJ/mol sotto la T_g e di 28 kJ/mol dalla T_g in poi. Il rilassamento di tipo β non risente invece della presenza della transizione vetrosa del materiale e si estende in tutto il campo di temperature. La sua energia di attivazione è di 8 kJ/mol. Ad alte temperature gli eventi dielettrici raggiungono frequenze molto elevate nell'ordine di 10^7 Hz e verosimilmente si accoppiano in un unico rilassamento. Il rilassamento β è dovuto a variazioni di dipolo localizzate nella struttura molecolare come rotazioni del gruppo amminico. Il rilassamento α è invece legato alle transizioni ordine disordine del materiale ed è associato alla fluttuazioni della struttura del materiale su lungo raggio.

Composto con X uguale a tre.

Dal grafico di figura 4.24 a) relativo alla componente di permittività immaginaria possiamo vedere la presenza di un picco con valori di permittività molto elevati che compare a temperature intermedie e all'aumentare della temperatura si sposta a frequenze maggiori. Questo picco è associato alla polarizzazione elettrodica (σ_{EP1}). A temperature elevate possiamo inoltre apprezzare la presenza di una spalla a permittività poco più elevata dovuta a un meccanismo di conduzione interfacciale (σ_{IP1}) e una flessione dei profili a basse frequenze dovuta una seconda polarizzazione interfacciale (σ_{IP2}). Nelle componenti reali e immaginarie di permittività e conducibilità è anche visibile un picco associato a rilassamenti dielettrici (β). Infine, nel grafico di $\tan\delta$ si vede anche la presenza di un secondo picco di rilassamento dielettrico che crea una flessione del profilo σ_{EP1} . I vari profili vengono dunque interpolati utilizzando due termini dielettrici e tre di conducibilità.

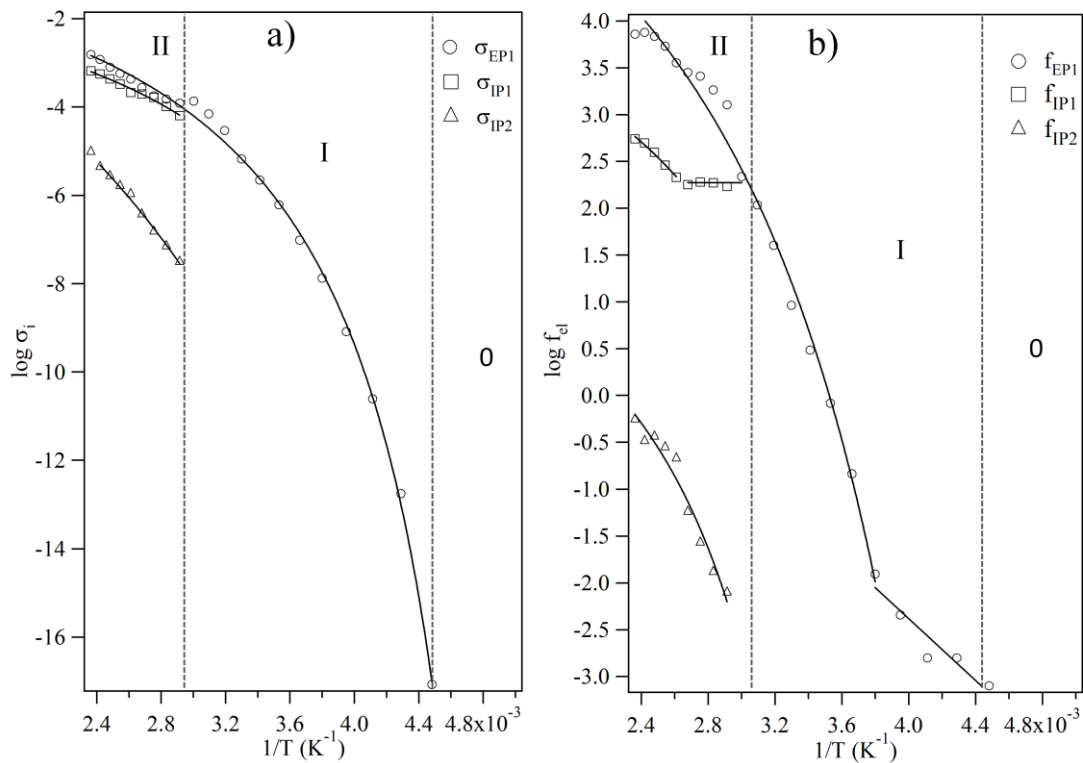


Figura 4.30 : Profili dei logaritmi della conducibilità (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per il composto con X uguale a 3.

Anche per questo composto i grafici degli andamenti dei logaritmi delle conducibilità e frequenze possono essere suddivisi in differenti porzioni. Nella zona I e II è esteso un meccanismo di conduzione (σ_{EP1}) con classico andamento di tipo VTF. Per questo profilo si ottiene una pseudo energia di attivazione di 9.9 ± 0.4 kJ/mol e una T_0 di 192 K. Le frequenze associate a questo evento mostrano andamento discontinuo alla temperatura di transizione vetrosa del materiale. Sotto la T_g a -50°C l'andamento delle frequenze associate a σ_{EP1} è di tipo Arrhenius mentre sopra di tipo VTF. La zona II inizia con la fusione del materiale. Con la fusione del materiale sono resi possibili altri due meccanismi di conduzione alle interfacce interne del materiale (σ_{IP1} e σ_{IP2}). La presenza di polarizzazioni interfacciali indica la formazione nel materiale di domini con ordine strutturale.

Il fenomeno σ_{IP1} mostra valori di conducibilità poco inferiori σ_{EP1} ed il suo andamento è di tipo VTF con $E_{a,VTF}$ di 8.0 ± 1 kJ/mol e T_0 207 K. L'andamento particolare di questo meccanismo è discontinuo a causa della formazione di fasi metastabili dopo fusione del

materiale. La seconda conducibilità legata alle interfacce (σ_{IP2}) ha valori di conducibilità e frequenze associate al processo molto inferiori e dall'interpolazione un'energia di attivazione di 27 ± 21 kJ/mol e T_0 di 164 K.

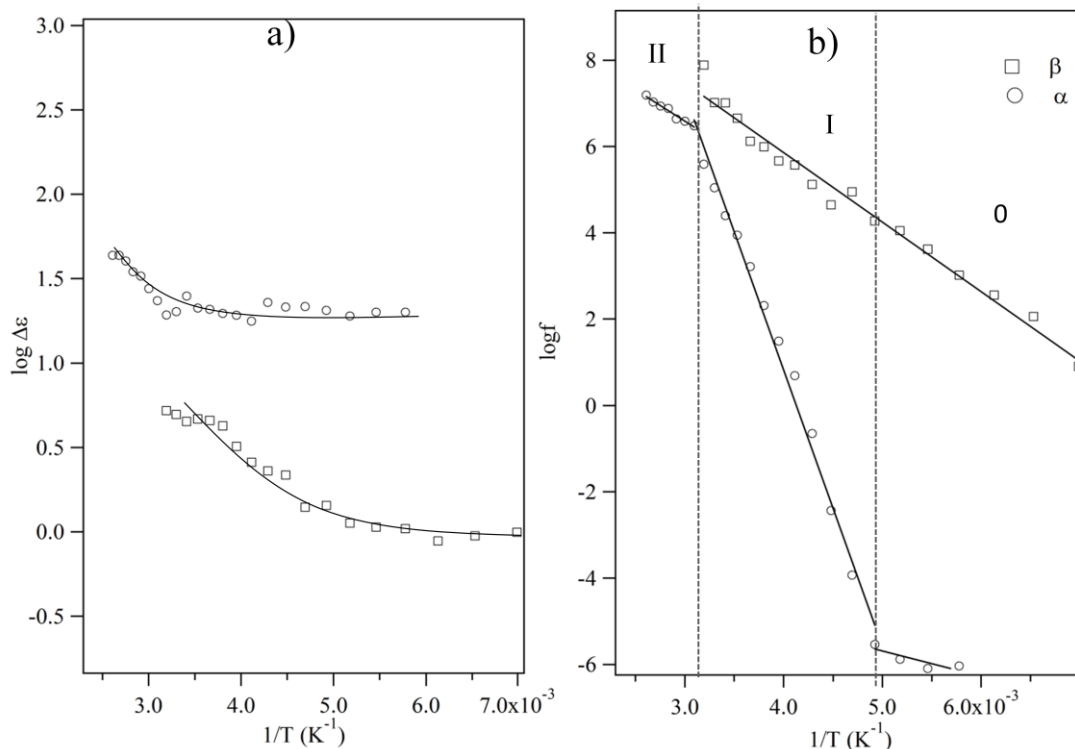


Figura 4.31 Profili dei logaritmi della forza dielettrica (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per i rilassamenti dielettrici del composto con X uguale a 3

La Figura 4.31 riporta gli andamenti dell'intensità dielettrica (a) degli eventi di rilassamento dielettrico α e β e delle frequenze associate ad essi (b). Vediamo che l'evento β ha valori di $\Delta\epsilon$ bassi rispetto al rilassamento α . Questo evento si estende fino alla temperatura di fusione del materiale ed ha frequenze associate che variano da 10 a 10^7 Hz. L'andamento di $\log f$ di questo evento è di tipo Arrhenius con energia di attivazione di 8 kJ/mol. Le energie e le frequenze di questo rilassamento sono tipiche per variazioni di dipolo associate a rotazioni attorno ad un legame. L'evento α mostra dei valori di $\Delta\epsilon$ più elevati e frequenze associate minori. Inoltre $\log f$ ha andamento discontinuo in corrispondenza della transizione vetrosa (confine regione 0 e I) e della fusione del materiale (zona II). Questo evento è associabile al moto di difetti su lungo raggio nella struttura del materiale. Questo evento è sensibile al modo di aggregazione molecolare. Nella zona compresa tra T_g e fusione l'energia di attivazione del

rilassamento α e di 23.1 ± 0.6 kJ/mol e in seguito a fusione diventa 5.3 ± 0.4 kJ/mol. Questi valori di energia di attivazione, tipici per i liquidi ionici, indicano che in fase solida le molecole di elettrolita sono aggregate attraverso interazioni elettrostatiche.

Composto con X uguale a quattro

Valutando qualitativamente gli spettri tridimensionale delle varie componenti elettriche (figura 4.25) vediamo che per questo composto i profili possono essere interpolati utilizzando due termini dielettrici e due termini di conducibilità. In particolare, nelle rappresentazioni di permittività e conducibilità, è chiara la presenza di una polarizzazione elettrodica (σ_{EP}) e una interfacciale (σ_{IP}). Dai grafici di permittività immaginaria e $\tan\delta$ sono invece visibili due inflessioni dovute a rilassamenti dielettrici (α, β).

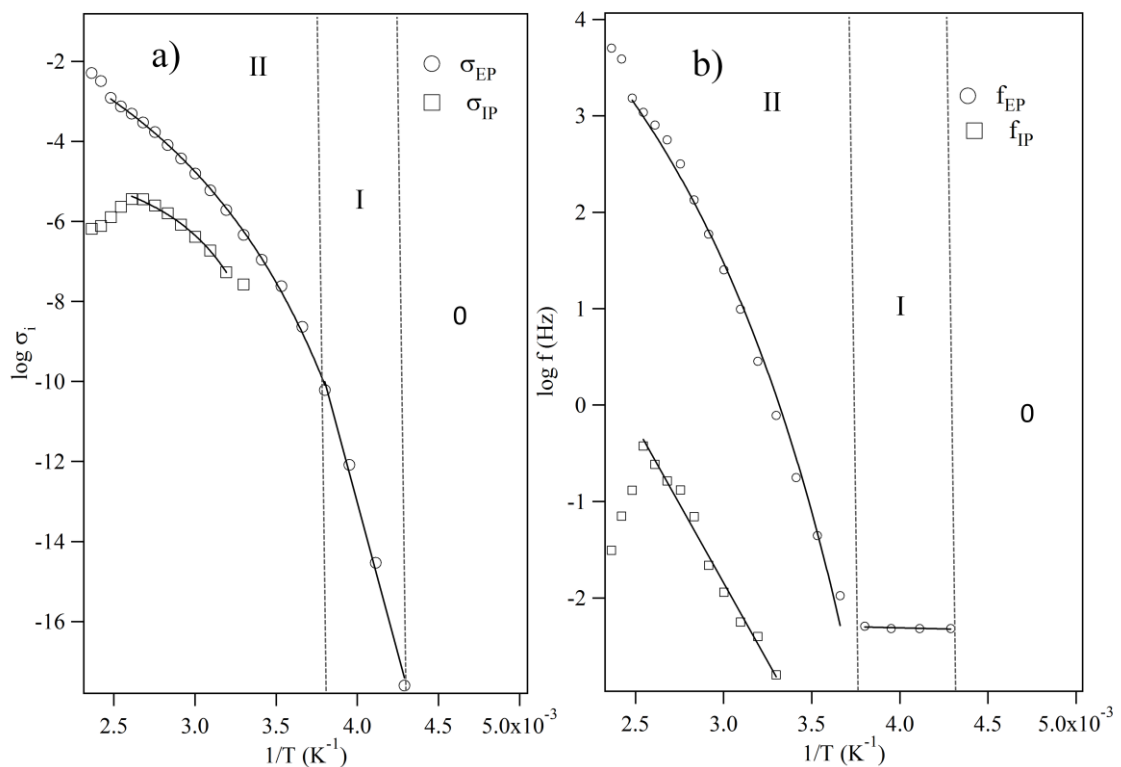


Figura 4.32 : Profili dei logaritmi della conducibilità (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per il composto con X uguale a 4.

La figura 4.32 mostra l'andamento dei logaritmi di conducibilità (a) e frequenze (b) associati alle polarizzazioni del materiale. I grafici possono essere suddivisi anche in questo caso in tre distinte regioni. Nella zona a basse temperature (0) fino a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di transizione vetrosa, la conducibilità è assente. La regione I, compresa tra le due transizioni vetrose (da -50 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), è caratterizzata da un andamento della conducibilità σ_{EP} di tipo Arrhenius con energia di attivazione del processo di 54 ± 3 kJ/mol. La frequenza associata a questo processo rimane costante e di valore $5 \cdot 10^{-3}$ Hz all'interno della regione I.

La regione II è caratterizzata da andamenti di $\log\sigma$ con la temperatura secondo il modello VTF. Interpolando i valori ottenuti per il processo di polarizzazione agli elettrodi, otteniamo una pseudo energia di attivazione di 15.8 ± 1 kJ/mol e una T_0 di 188 K. Le temperature T_0 sono in accordo con la teoria di moti segmentali essendo circa 35°C più basse rispetto alla transizione vetrosa nel materiale (-49°C). Con la transizione tra la fase I e II del materiale compare un fenomeno di polarizzazione interfacciale (σ_{IP}) indicando la formazione di una struttura disomogenea di domini strutturalmente ordinati. La conducibilità associata a questo processo ha andamento, fino alla temperatura di fusione del materiale, di tipo VTF. Dall'interpolazione dei dati si ottiene un'energia di attivazione 3.5 ± 0.8 kJ/mole T_0 di 260 K. Questo processo, pur avendo energia di attivazione molto bassa, avviene in tempi molto lunghi come si può vedere dalla figura 4.32b relativa alle frequenze associate al processo.

La conducibilità e le frequenze associate del processo σ_{IP} dopo fusione del materiale diminuisce in valore. Quest'anomalia è associata alla progressiva disgregazione dei domini che formano una fase metastabile nel materiale.

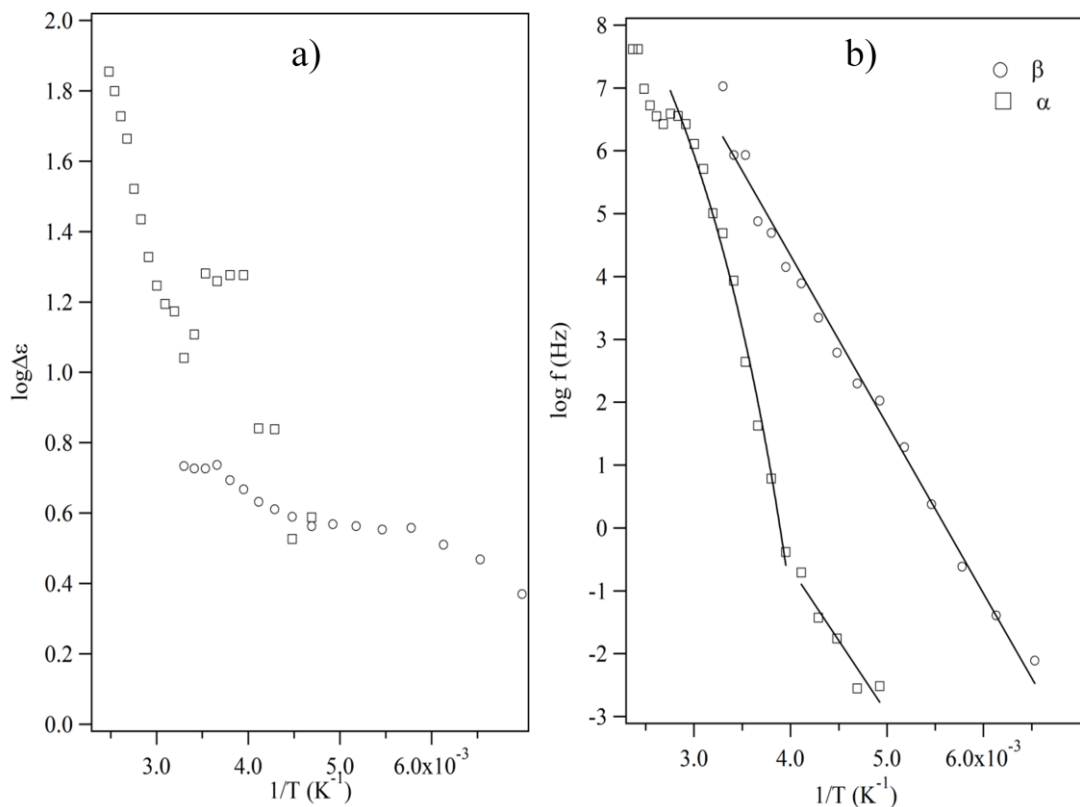


Figura 4.33 : Profili dei logaritmi della forza dielettrica (a) e logaritmi di frequenza (b) contro $1/T$ per i rilassamenti dielettrici del composto con X uguale a 4.

Nell'immagine 4.33 vediamo gli andamenti di $\Delta \epsilon$ (a) e delle frequenze (b) associate ai fenomeni di rilassamento dielettrici. Il rilassamento β mantiene, come i precedenti composti, un profilo di forza dielettrica basso e un andamento delle frequenze associate lineare e non influenzato dalle transizioni vetrose del materiale. Questo evento è quindi legato presumibilmente a una variazione di dipolo per rotazioni attorno ai legami della funzione ionica.

Il rilassamento di tipo α mostra invece maggiore intensità dielettrica ed una forte dipendenza di questa dalla temperatura. La natura di questo rilassamento è legato alla propagazione di difetti nel materiale ed è promosso dai moti segmentali del materiale. L'andamento delle frequenze associate al rilassamento α mostra un andamento tipo Arrhenius a temperature comprese tra le due T_g del materiale e un andamento tipo VTF a temperature maggiori. Per questo processo, nella prima regione, otteniamo un E_a di 8.4 kJ/mol mentre ad alte temperature una $E_{a,VTF}$ di 20 ± 5 kJ/mol con T_0 di 171 K. Il rilassamento α mostra valori di energia di attivazione tipici per le interazioni

elettrostatiche tra le cariche di liquidi. Le fluttuazioni coinvolgono dunque il network di interazioni tra gli ioni della struttura molecolare.

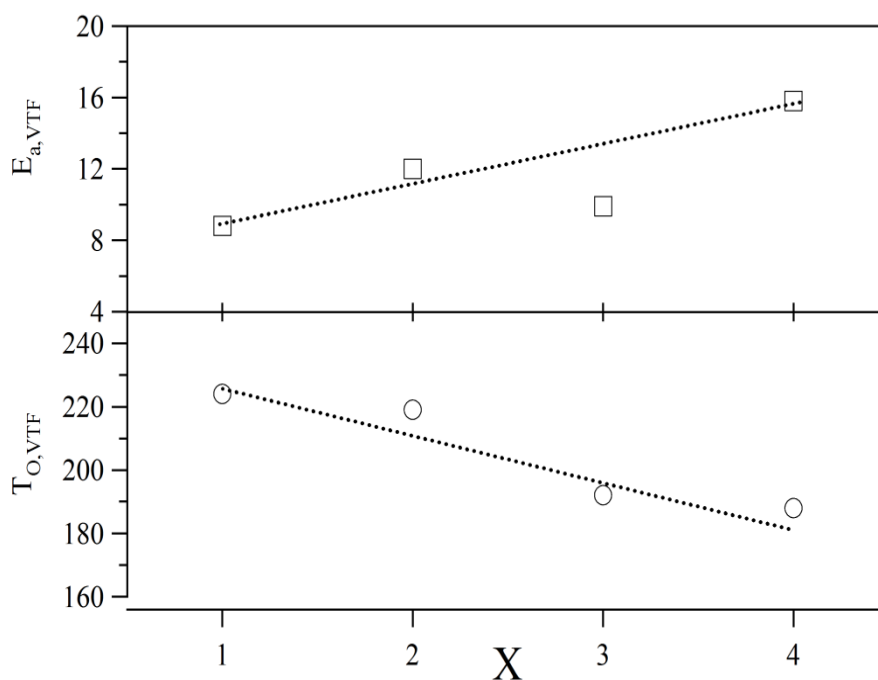


Figura 3.34 : Andamento di $E_{a,VTF}$ e $T_{o,VTF}$ per le polarizzazioni agli elettrodi al variare di X.

Come possiamo apprezzare nel grafico di figura 3.34 all'aumentare del numero di funzioni ioniche ancorate al silicio l'energia di attivazione del processo di conduzione legato alla polarizzazione elettrodica del materiale tende ad aumentare. Al contrario sempre con l'incremento di X vediamo una progressiva diminuzione di T_o . L'aumento di energia di attivazione è spiegabile, in accordo con i risultati dell'analisi FT-IR ad un aumento dell'interazione tra cationi e anioni. Questi ultimi per muoversi richiedono quindi più energia.

La diminuzione della temperatura $T_{o,VTF}$ è invece, in accordo con l'analisi DSC, legata alla transizione vetrosa del materiale ed all'aumentare di X tende a diminuire. Il moto segmentale è promosso dalla presenza di un numero maggiore di funzioni laterali.

4.4.3 Analisi BDS degli elettroliti a differente valore di ρ

In questo paragrafo si riporta lo studio dell'effetto che l'aggiunta di iodio e quindi la formazione della coppia redox nell'elettrolita ha sulle proprietà elettriche. In particolare si focalizzerà l'attenzione la conducibilità totale del materiale. La conducibilità totale (σ_{Tot} o σ_{DC}) è somma delle conducibilità presenti nel materiale (3). Assumendo che la conducibilità che produce la polarizzazione agli elettrodi (σ_{EP}) sia ordini di grandezza più grande delle altre presenti la conducibilità totale del materiale è approssimabile a quest'ultima come mostrato nell'equazione 3. σ_{Tot} può essere facilmente determinabile graficamente con un errore piccolo dalle zone piane presenti nei profili di conducibilità reale in funzione della temperatura.

$$\sigma_{Tot} = \sum_{i=1}^n \sigma_i \approx \sigma_{EP1} \quad (3)$$

Composto con X uguale a uno.

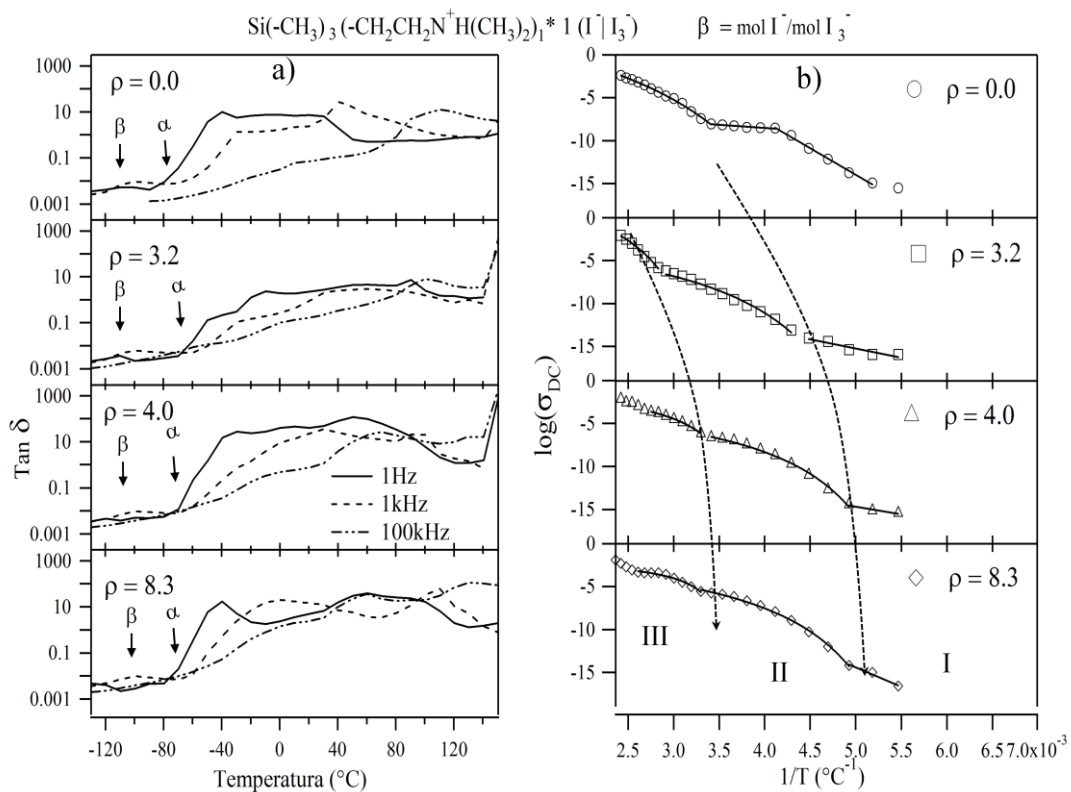


Figura 4.35 : Profilo di $\tan \delta$ contro temperatura (a) e andamenti di $\log \sigma_{Tot}$ contro $1/T$ (b) per il composto con X uguale a uno e diversi valori di ρ .

Dall'immagine 4.35 (a) relativa ai profili di $\tan\delta$ a frequenza di 1 Hz possiamo vedere come i picchi degli eventi presenti nel composto senza iodio sono sdoppiati in seguito all'aggiunta di quest'ultimo. Il picco relativo al rilassamento dielettrico β ben visibile nella curva di $\tan\delta$ a 1 kHz rimane nella stessa posizione all'aumentare del valore ρ . Ciò indica che questo rilassamento è legato a moti della molecola non influenzati dall'anione o dalla presenza di legami idrogeno. L'evento è legato a variazioni di dipolo per rotazione della catena funzionalizzante.

Le polarizzazioni elettrodeiche e il rilassamento α sono invece legati alla polimorfia del materiale e al moto segmentale. Queste due caratteristiche sono invece modificate dalla vicarianza anionica. Lo sdoppiamento dei picchi è imputato alla formazione di una seconda fase cristallina descritta da diverse geometrie. Nell'analisi DSC questo era visibile come allargamento dei picchi endotermici e la traslazione delle transizioni vetrose a temperature inferiori.

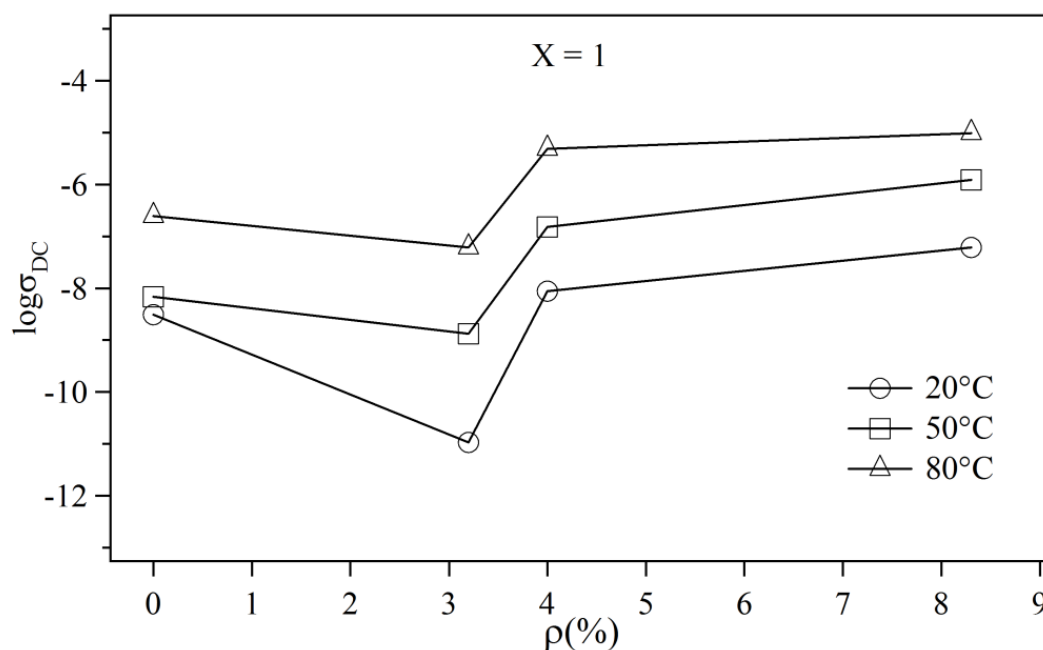


Figura 4.36 : Valori di conducibilità al variare di ρ per il composto con X pari a uno a tre temperature diverse.

La figura 4.36 (b) mostra l'andamento della conducibilità totale con la concentrazione di ione triioduro a diverse temperature. La tendenza del materiale con l'aggiunta di iodio è di aumentare la conducibilità. Il composto con valore ρ di 3.2 mostra valori circa

un ordine di grandezza inferiori rispetto alla tendenza crescente. Ciò è dovuto alla formazione di fasi cristalline in cui gli anioni sono poco mobili. Gli elettroliti con ρ pari a 4.0 e 8.3 % mostrano conducibilità tra 10^{-8} e 10^{-7} S/cm a temperatura ambiente attorno a 10^{-5} S/cm a 80°C .

Analizzando i profili di $\log\sigma_{\text{DC}}$ di figura 3.35 (b), possiamo considerare, per i composti con lo iodio, la presenza di tre zone. La regione I è caratterizzata da andamenti di tipo Arrhenius, mentre nelle zone II e III gli andamenti seguono tipici profili VTF. I confini tra le diverse regioni si spostano progressivamente a temperature inferiori all'aumentare di ρ . Ciò è legato, in accordo all'analisi DSC, all'abbassamento delle temperature delle transizioni presenti nel materiale. Con la presenza di iodio compare un secondo andamento di tipo VTF ad alte temperature (regione III). Anche questo secondo evento viene spostato a temperature inferiori all'aumentare di ρ . La presenza di due andamenti di tipo VTF consecutivi nei profili di conducibilità totale è legata alla presenza di una transizione tra fasi con diversa organizzazione strutturale.

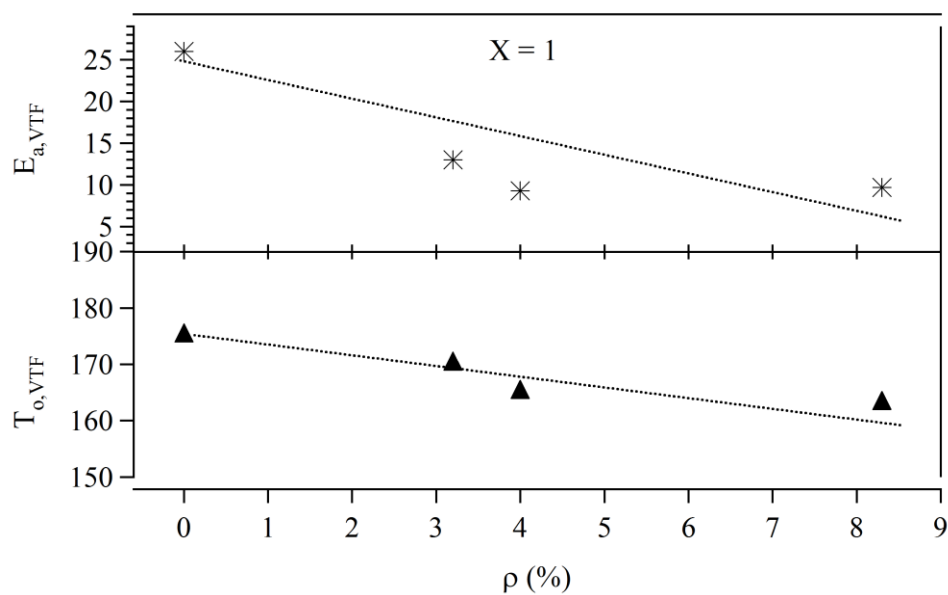


Figura 4.37 : Andamenti di energia di attivazione e temperatura di transizione vetrosa al variare di ρ per il composto con X uguale a 1.

Nella figura 4.37 sono riportati gli andamenti di energia di pseudo-attivazione e di $T_{o,VTF}$ del meccanismo di conduzione della regione II. Notiamo anche qui l'effetto

plasticizzante dell'aggiunta di iodio. In accordo con l'analisi DSC, la temperatura di transizione vetrosa T_0 ottenuta dall'interpolazione diminuisce in maniera lineare con ρ .

L'andamento delle energie di attivazione a valori minori all'aumentare di ρ è dovuto ad una diminuzione della densità di interazione elettrostatica a causa della vicinanza anionica. L'introduzione di anioni di dimensioni maggiori crea nel materiale difetti strutturali che facilitano i moti segmentali. Ciò ha effetto sul rilassamento di tipo α che è legato alla propagazione dei difetti e sulla conducibilità del materiale, come si è visto, con diminuzione dell'energia associata al processo e di T_0 .

Composto con X uguale a due.

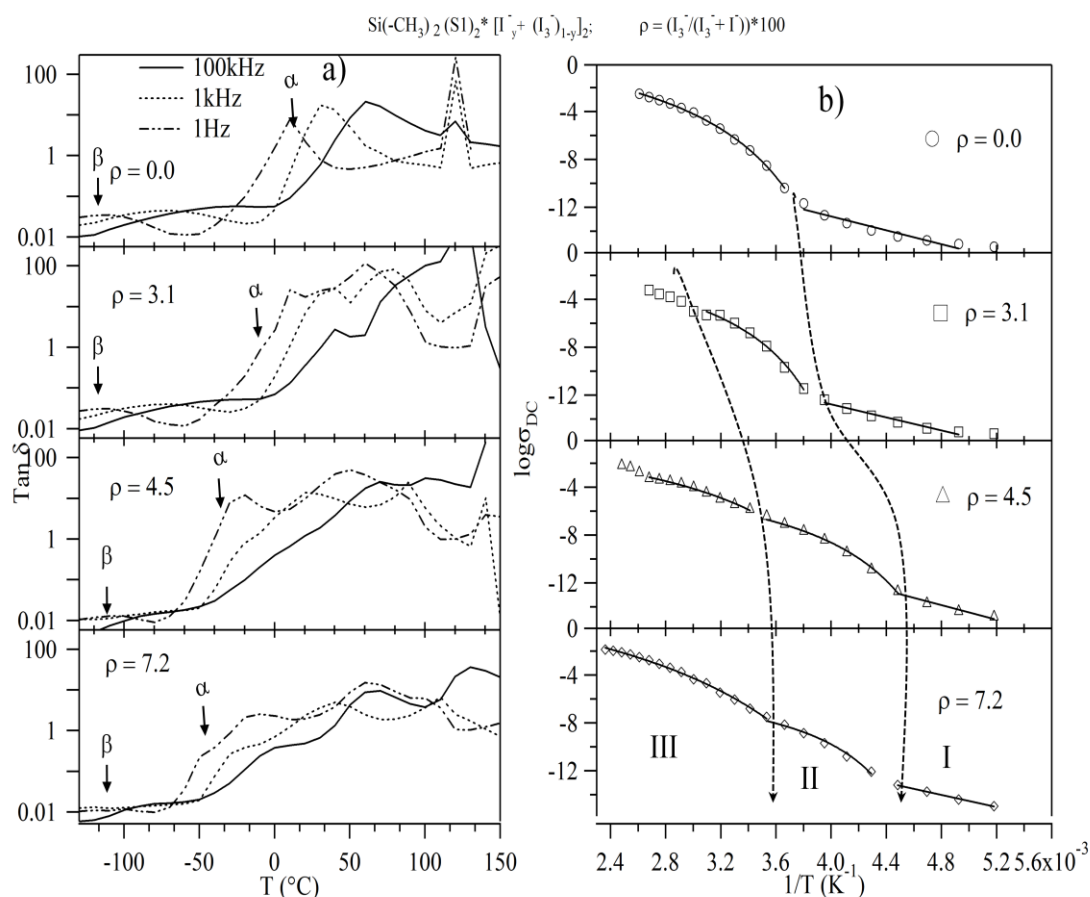


Figura 4.38 : Profilo di $\tan \delta$ contro temperatura (a) e andamenti di $\log \sigma_{\text{Tot}}$ contro $1/T$ (b) per il composto con X uguale a 2 e diversi valori di ρ .

Nel grafico di $\tan\delta$ contro la temperatura di figura 4.38 (a) possiamo vedere che l'aggiunta di iodio a questo composto provoca una sostanziale modificazione dei profili di $\tan\delta$. Mentre il picco associato al rilassamento β non cambia posizione e forma i picchi associati alle polarizzazioni elettrodiche e al rilassamento α aumentano in numero e si spostano tendenzialmente a temperature inferiori. L'introduzione di anioni più grandi modifica la struttura cristallina del composto e si vengono a formare domini con diverso ordine molecolare. Analizzando gli andamenti della conducibilità totale possiamo, anche in questo caso, apprezzare in seguito all'aggiunta dello iodio la formazione di tre regioni. A basse temperature (regione I) gli andamenti sono di tipo Arrhenius mentre nelle zone II e III le conducibilità seguono il modello VTF. La presenza di due andamenti VTF con diversi valori di energia di attivazione, è associata alla presenza di una transizione che modifica il meccanismo di conduzione. In accordo con l'analisi DSC quest'andamento rispecchia la transizione tra la fase I e II.

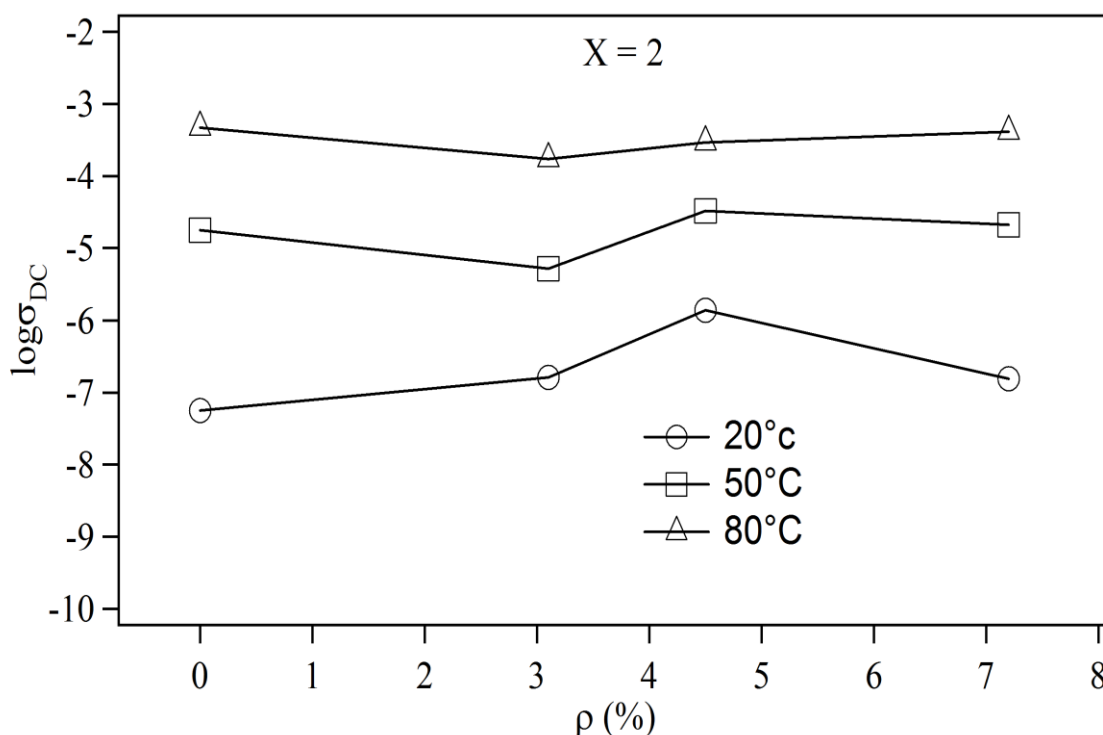


Figura 4.39 : Valori di conducibilità al variare di ρ per il composto con X pari a due a tre temperature diverse.

Possiamo vedere in figura 4.39 gli andamenti delle conducibilità degli elettroliti con il valore ρ a tre temperature. Vediamo che in generale all'aumentare della temperatura la conducibilità aumenta. Mentre all'aumentare della concentrazione di ioni triioduro la conducibilità non è modificata in maniera sostanziale. A temperatura ambiente la conducibilità è nell'ordine di 10^{-7} - 10^{-6} S/cm mentre a temperatura di 80 °C la conducibilità totale assume valori elevati nell'ordine 10^{-3} S/cm.

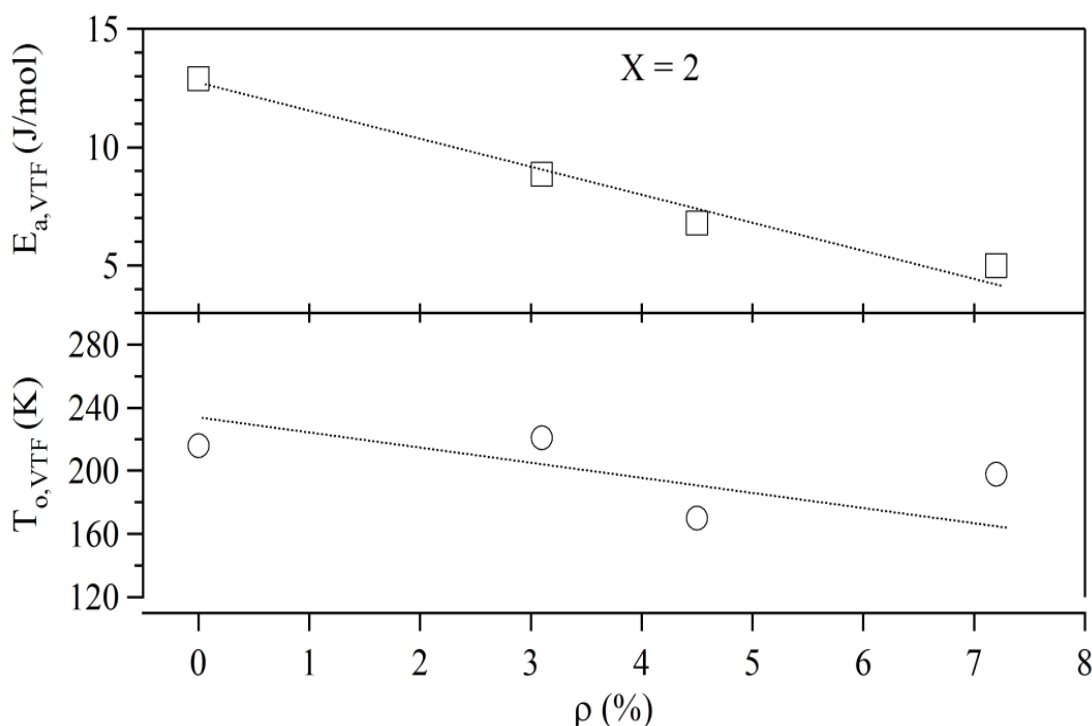


Figura 4.40 : Andamenti di energia di attivazione e temperatura di transizione vetrosa al variare di ρ per il composto con X uguale a 2.

Nella figura 4.40 sono riportati valori di energia di attivazione e di temperatura di transizione vetrosa ideale ottenuti per interpolazione dei valori di conducibilità. Vediamo che all'aumentare di ρ diminuisce l'energia di attivazione del processo di conduzione e la temperatura $T_{o,VTF}$ si sposta a temperature minori. L'introduzione di anioni più grandi ha effetto plasticizzante in accordo con l'analisi calorimetrica. La vicinanza anionica introduce difettualità nel materiale. I moti segmentali del materiale risultano quindi promossi e di conseguenza anche la conduzione delle specie ioniche, che da questi moti è assistita, può avvenire più facilmente.

Composto con X uguale a tre.

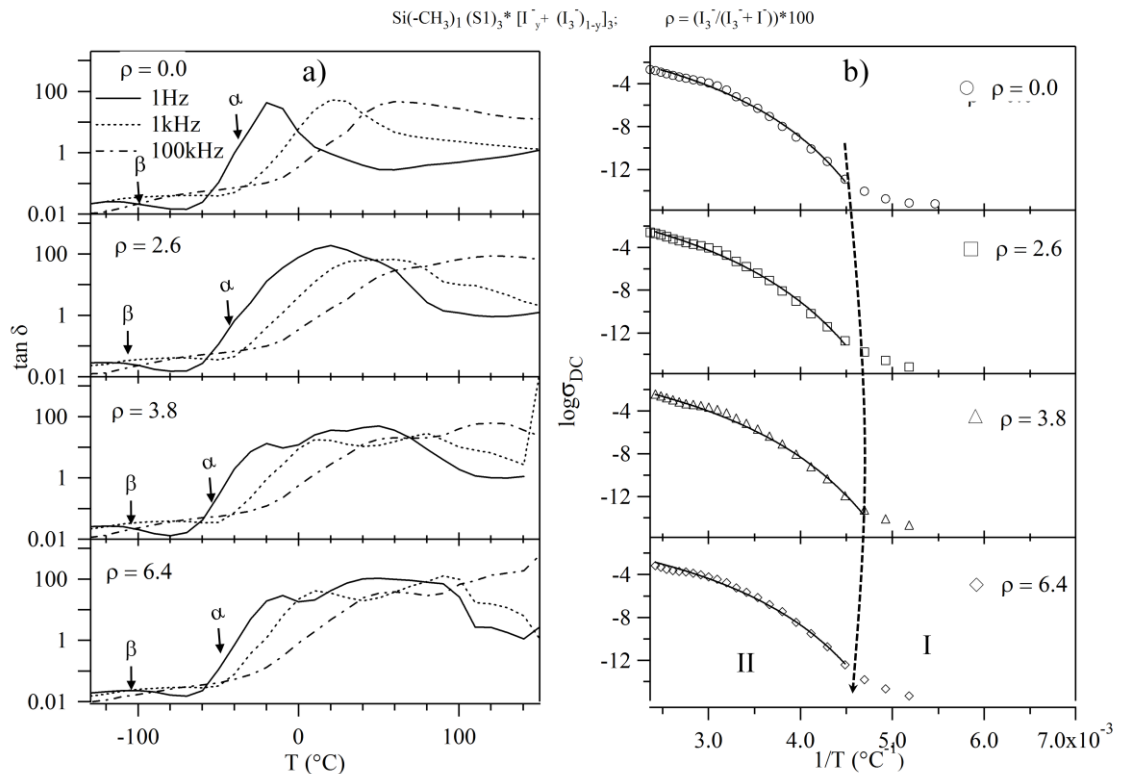


Figura 4.41 : Profilo di $\tan \delta$ contro temperatura (a) e andamenti di $\log \sigma_{Tot}$ contro $1/T$ (b) per il composto con X uguale a tre e diversi valori di ρ .

Per il composto con X pari a tre vediamo la comparsa di nuovi eventi come picchi nello spettro di $\tan \delta$ in temperatura. Questo evento è associato alla formazione di domini con differente modo di organizzazione spaziale delle molecole. Anche in questo caso il rilassamento β rimane inalterato essendo legato a rotazioni localizzate in zone della molecola, non impegnate nell'aggregazione con altre molecole.

Gli andamenti di conducibilità con la temperatura, mostrati in figura 4.41, sono interpolabili con un andamento di tipo VTF indicando un meccanismo di conduzione mediato dai moti segmentali del materiale.

Il grafico in figura 4.42 mostra gli andamenti dei valori logaritmici delle conducibilità in funzione del rapporto ρ . Notiamo che l'aggiunta di iodio modifica poco la conducibilità totale del materiale. Apparentemente la mobilità dei portatori di carica non è influenzata dalla presenza nel reticolo cristallino di anioni diversi.

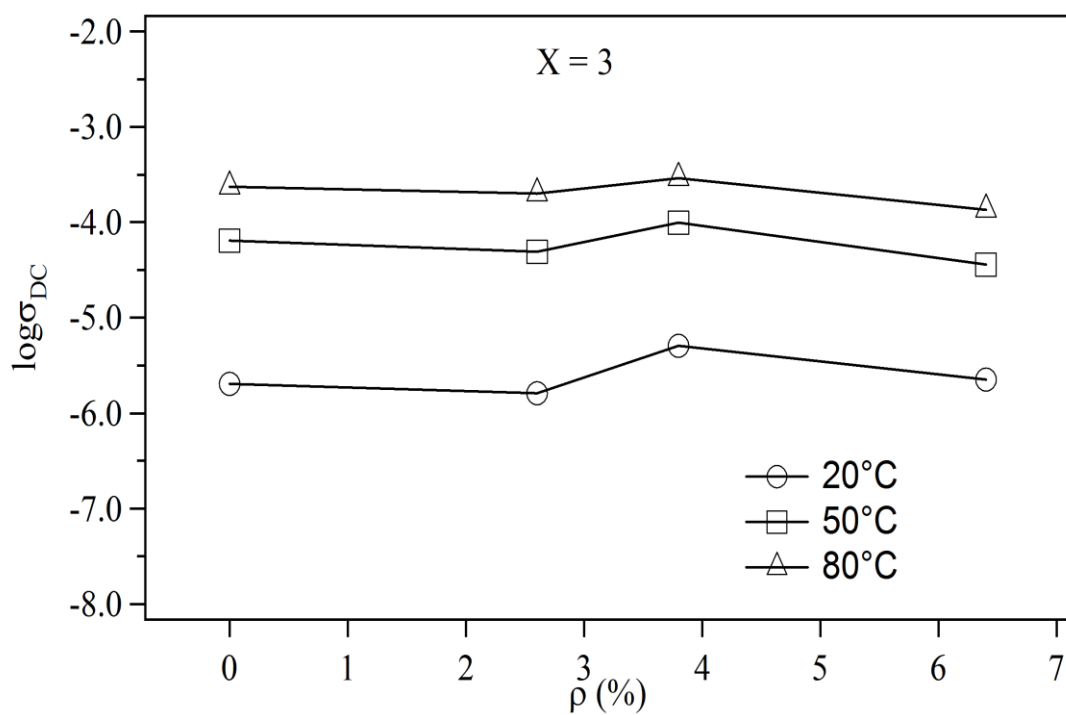


Figura 4.42 : Valori di conducibilità al variare di ρ per il composto con X pari a 3 a differenti temperature diverse.

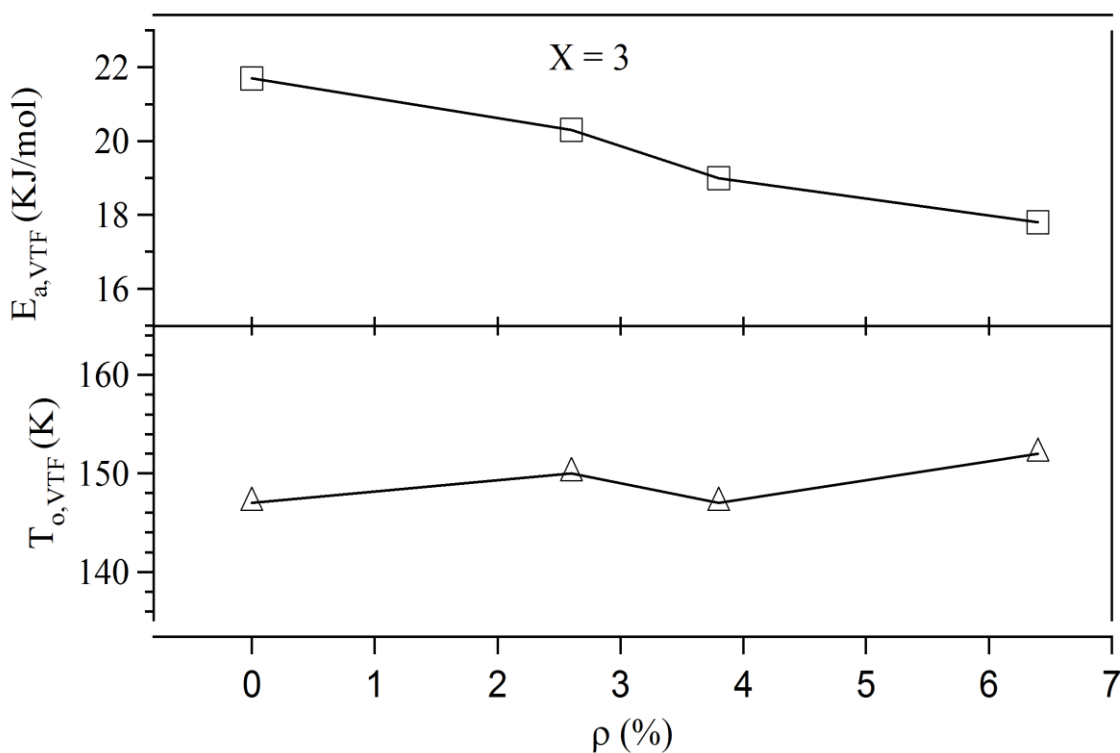


Figura 4.43 : Andamenti di energia di attivazione e temperatura di transizione vetrosa al variare di ρ per il composto con X uguale a 3.

Valutando invece le energie di attivazione e temperature T_0 ottenute interpolando i profili di conducibilità secondo il modello Vogel-Tamman-Fulcher possiamo vedere che l'energia di attivazione dei processi di conduzione si abbassa all'aumentare della concentrazione di iodio mentre la T_0 aumenta. L'energia di attivazione è legata in questo caso alla forza di legame ionico tra catione e anione; aumentando le dimensioni dell'anione, l'interazione con il catione è minore. D'altra parte l'anione più grande è in grado di stabilizzare la struttura cristallina su lungo raggio inibendo il moto segmentale. Questo irrigidimento apparente della struttura è visibile nell'andamento crescente della temperatura $T_{0,VTF}$ con la concentrazione di iodio.

Composto con X uguale a quattro.

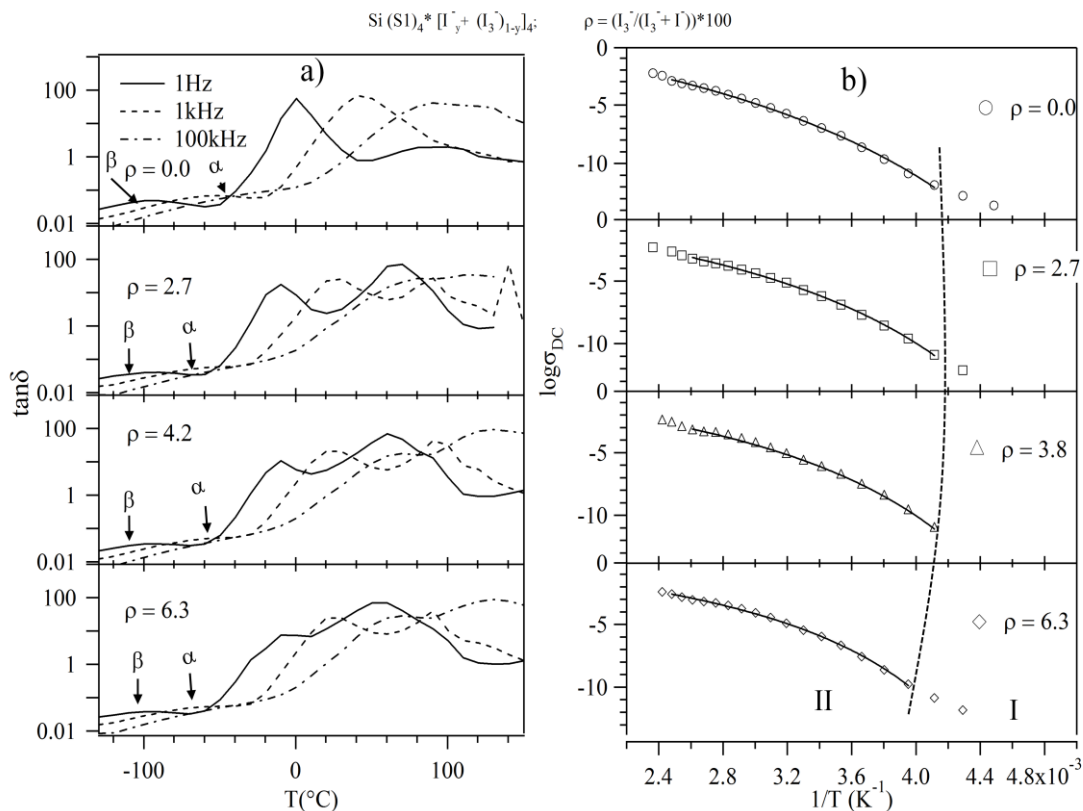


Figura 4.44 : Profilo di $\tan\delta$ contro temperatura (a) e andamenti di $\log\sigma_{Tot}$ contro $1/T$ (b) per il composto con X uguale a quattro e diversi valori di ρ .

Nel grafico di $\tan\delta$ (figura 4.44 a) in seguito all'aggiunta di iodio notiamo, in accordo con l'analisi DSC lo spostamento del picco promosso dalla fusione a temperature inferiori. Qualitativamente è inoltre visibile l'allargamento e lo spostamento a temperature inferiori dei picchi del rilassamento α e delle polarizzazioni presenti. Immutata rimane la posizione del picco associato al rilassamento di tipo β a basse temperature. Il grafico degli andamenti delle conducibilità con le temperature mostra nella regione due andamenti di tipo VTF indicando meccanismi di conduzione promossi dai moti segmentali delle molecole.

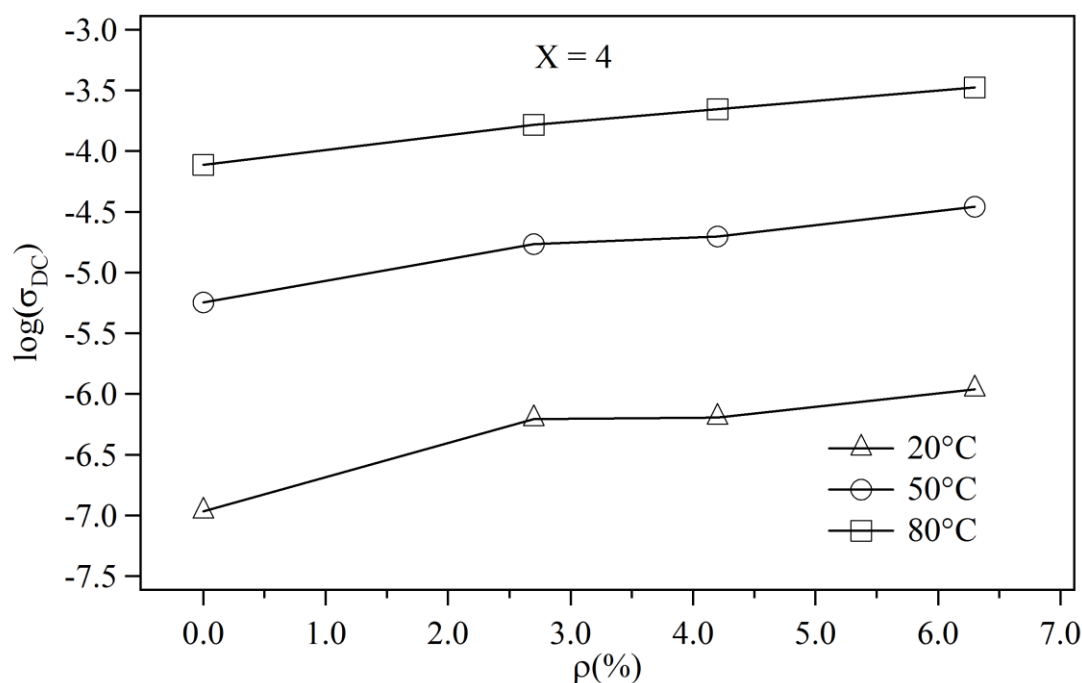


Figura 4.45 : Valori di conducibilità al variare di ρ per il composto con X pari a quattro a tre temperature diverse.

Vediamo dal grafico (figura 4.45) che la conducibilità totale del materiale aumenta con la concentrazione di iodio. Tanto più iodio è presente tanto più i portatori di carica sono mobili. A temperatura ambiente la conducibilità è di 10^{-7} S/cm per il composto senza iodio mentre aumenta di un ordine di grandezza per il composto con ρ di 6.3 %. Ad 80 °C, i composti mostrano ottima conducibilità ionica con valori tra 10^{-4} e 10^{-3} S/cm .

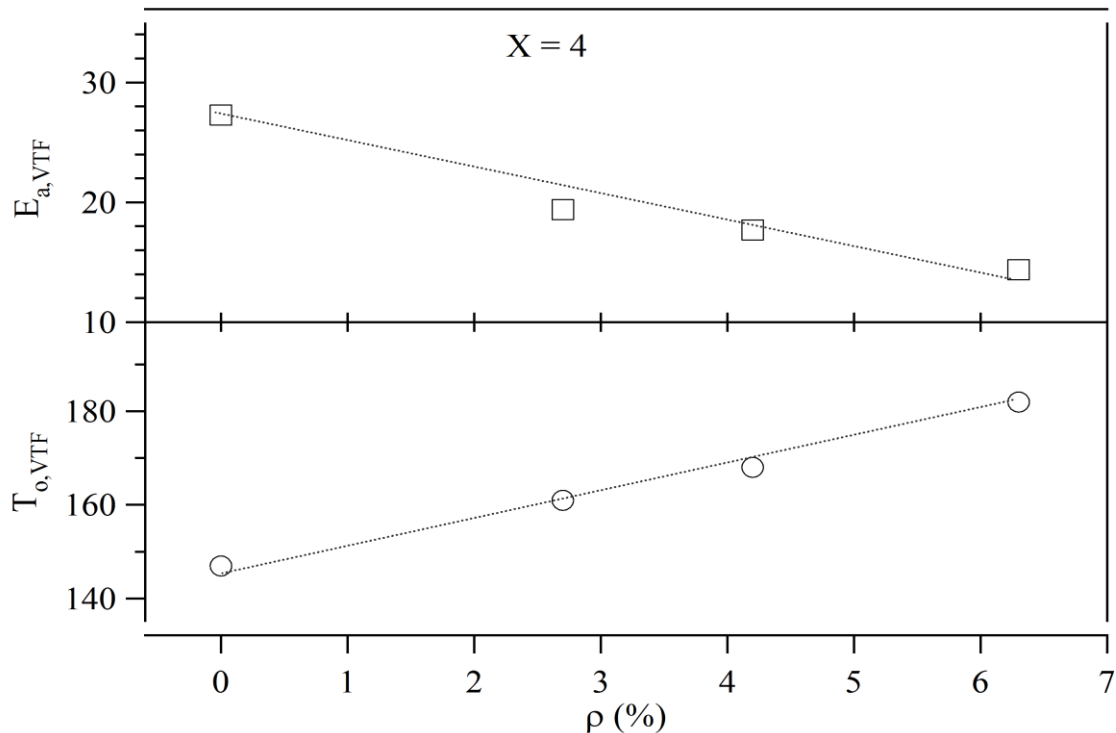


Figura 4.46 : Andamenti di energia di attivazione e temperatura di transizione vetrosa al variare di ρ per il composto con X uguale a 4.

Il grafico di figura 4.46 mostra gli andamenti di energia di pseudo-attivazione e transizione vetrosa ideale degli elettroliti a diverso valore di ρ . L'energia del meccanismo di conduzione è abbassata dalla presenza di ioni triioduro mentre l'ideale transizione vetrosa è spostata a temperature maggiori. La vicarianza anionica introduce difetti strutturali nella struttura dei domini del materiale. Ciò stimola i moti segmentali e la conducibilità totale ha energia di attivazione minore. Al contrario l'anione triioduro alza la T_o in quanto aumenta l'estensione del legame elettrostatico nel materiale. La struttura anche se più rigida presenta difetti con cui i portatori di carica si muovono. La difettualità introdotta ha effetto maggiore rispetto all'irrigidimento strutturate sulla conducibilità totale che aumenta all'aumentare della quantità di iodio.

Alla conducibilità totale concorrono tutti i contributi di conducibilità presenti nel materiale siano essi correlati a polarizzazioni interfacciali o elettrodeiche. Essa misura la capacità delle specie ioniche in generale di muoversi nel materiale e non da informazioni sul contributo che ogni specie e processo apporta.

Abbiamo visto che l'aggiunta di iodio in ogni elettrolita abbassa l'energia di attivazione dei processi di conduzione; ciò è legato dall'introduzione di difettualità nella struttura del materiale in cui le specie cariche possono muoversi.

Gli andamenti della temperatura di transizione vetrosa mostra la tendenza ad abbassarsi in temperatura per i composti $X = 1$ e 2 mentre ad alzarsi dei i composti con $X = 3$ e 4 . Nei primi due casi, dove in network di interazioni ioniche non è esteso, l'introduzione di anioni di maggiori dimensioni facilita i moti segmentali. Al contrario nei composti con $X = 3$ e 4 il network di interazioni viene rinforzato dalla presenza di specie più grandi ed i moti segmentali sono inibiti.

CAPITOLO 5

Prove in dispositivo

5.1 DISPOSITIVO SECONDO LO STATO DELL'ARTE

Al fine di verificare la bontà dei materiali preparati secondo lo stato dell'arte e disporre quindi di un riferimento standard affidabile sono stati inizialmente assemblati dei dispositivi con l'elettrolita liquido preparato come descritto nel capitolo 3.

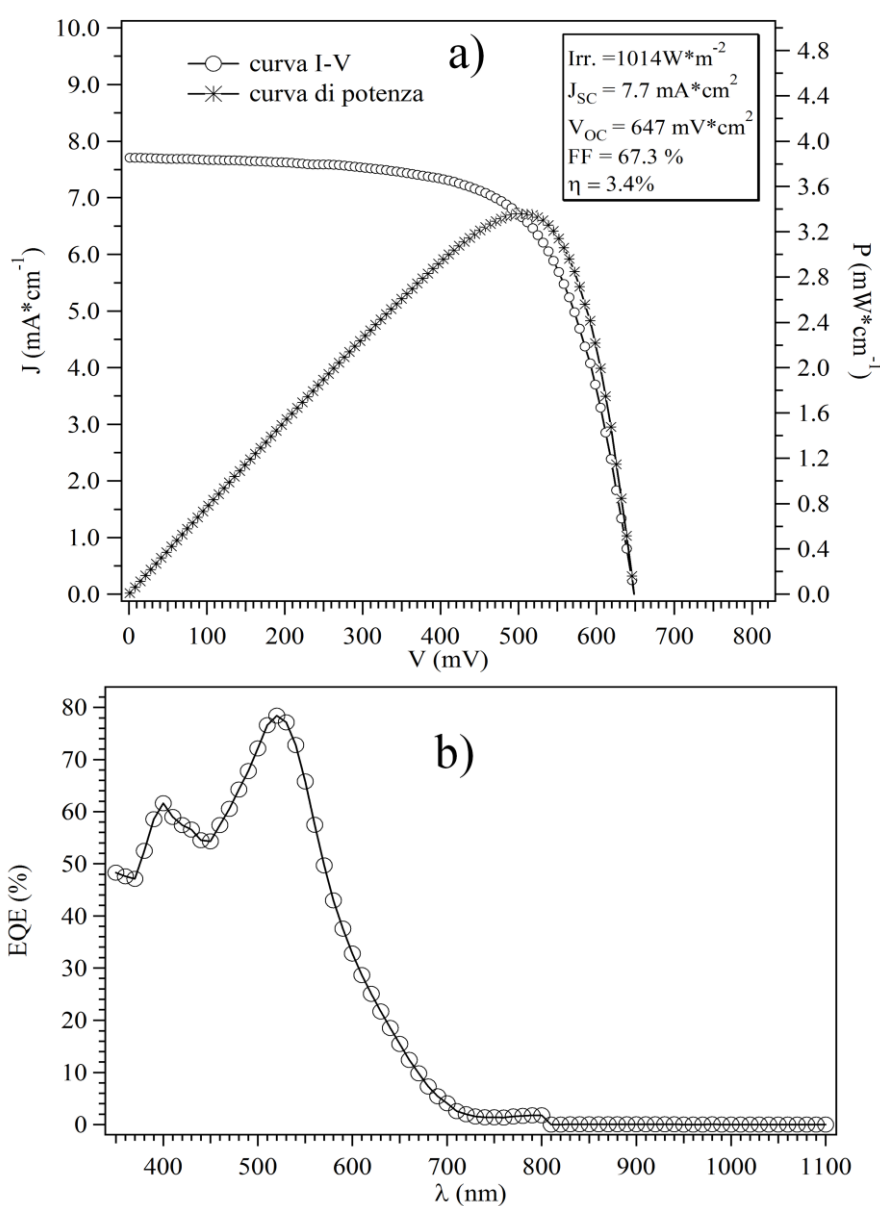


Figura 5.1 : Curva di polarizzazione (a) e di efficienza quantica (b) del dispositivo secondo lo stato dell'arte.

In figura 5.1 sono riportati i profili di densità di corrente e potenza contro il voltaggio di cella (a) e il grafico di efficienza quantica esterna (b). La curva di polarizzazione del dispositivo è stata ottenuta con un irradianza di 1014 W/m^2 e 1.5AM (massa atmosferica) per un'area attiva dei dispositivi di 0.2826 cm^2 . Il valore di densità di corrente fotogenerata in condizione di corto circuito (J_{sc}) è 7.7 mA/cm^2 mentre la tensione elettrica prodotta a circuito aperto è di 647 mV . La massima potenza specifica generata si ha per densità di corrente e tensione di 6.65 mA/cm^2 e 504 mV rispettivamente ed è pari a $3,35 \text{ mW/cm}^2$. L'efficienza di conversione fotovoltaica del dispositivo è pari a $\eta = 3,4\%$. Il fattore di riempimento (FF) ottenuto è di 67.3% .

I parametri elettrici della cella di Grätzel ottimizzata e descritta nel brevetto di Islam et al. (2007) di riferimento sono $J_{sc}=18.1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.760 \text{ V}$ e $FF=0.74$ e determinano un'efficienza di conversione in condizioni standard di $10,2\%$. La cella da noi assemblata mostra valori molto simili allo stato dell'arte per quanto riguarda la tensione a circuito chiuso e il fattore di riempimento mentre mostra densità di corrente inferiori. V_{oc} e FF elevati indicano che i materiali sintetizzati hanno caratteristiche dal punto di vista chimico buone e l'assemblaggio del dispositivo è avvenuto con successo. Infatti, questi parametri sono fortemente influenzati dalle resistenze interne che nel nostro caso sono limitate.

I fattori che contribuiscono all'abbassamento dell'efficienza del dispositivo rispetto allo stato dell'arte considerato sono:

- I supporti di vetro conduttivo utilizzati che presentano resistenza nominale di $15 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$, quasi doppia rispetto al valore di $8 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ dei supporti utilizzati da Islam e collaboratori (2007).
- Il vetro impiegato che ha uno spessore di 4 mm , mentre in letteratura sono adottati vetri spessi $2,5 \text{ mm}$. Il maggiore spessore porta a maggiori perdite di radiazione incidente per riflessione e rifrazione.
- Lo strato di semiconduttore da noi depositato è pari a $45 \text{ }\mu\text{m}$ nettamente maggiore dello spessore ottimizzato di $18 \text{ }\mu\text{m}$.

Un altro fattore che contribuisce ad ottenere una densità di corrente inferiore a allo stato dell'arte è la non ottimizzazione del *light management*. Le particelle derivanti dal colloide basico da noi sintetizzate, non hanno le dimensioni appropriate. La sintesi

svolta a temperature inferiori per i limiti dell'autoclave ha prodotto particelle molto piccole limitando gli effetti di diffusione necessari per aumentare il cammino della luce.

Dallo spettro di efficienza quantica esterna vediamo che la conversione dei fotoni è molto buona in gran parte dello spettro e in accordo con la letteratura. Il massimo di efficienza di conversione è a 520nm ed è pari a 78.4%. Un picco secondario di efficienza è presente a 400nm con efficienza del 61%. Ancora una volta troviamo conferma della bontà dei materiali preparati.

5.2 DISPOSITIVI CON GLI ELETTROLITI PREPARATI

5.2.1 Analisi delle curve densità di corrente contro potenziale

I dispositivi assemblati in dry-box sono mantenuti in atmosfera inerte per circa 30 minuti fino a raggiungere la temperatura ambiente. Il laboratorio contenente il simulatore solare e la strumentazione per la determinazione dell'efficienza quantica è condizionato a 25 °C. Inoltre si considera la velocità di misura della curva di polarizzazione sufficientemente elevata da non modificare sostanzialmente la temperatura dei dispositivi.

In figura 5.2 sono riportate le curve di densità di corrente contro potenziali (pallini) dei dispositivi provati e le curve di potenza degli stessi (asterischi). Le caratteristiche delle curve sono riassunte nella tabella 5.1 e nel grafico 5.3.

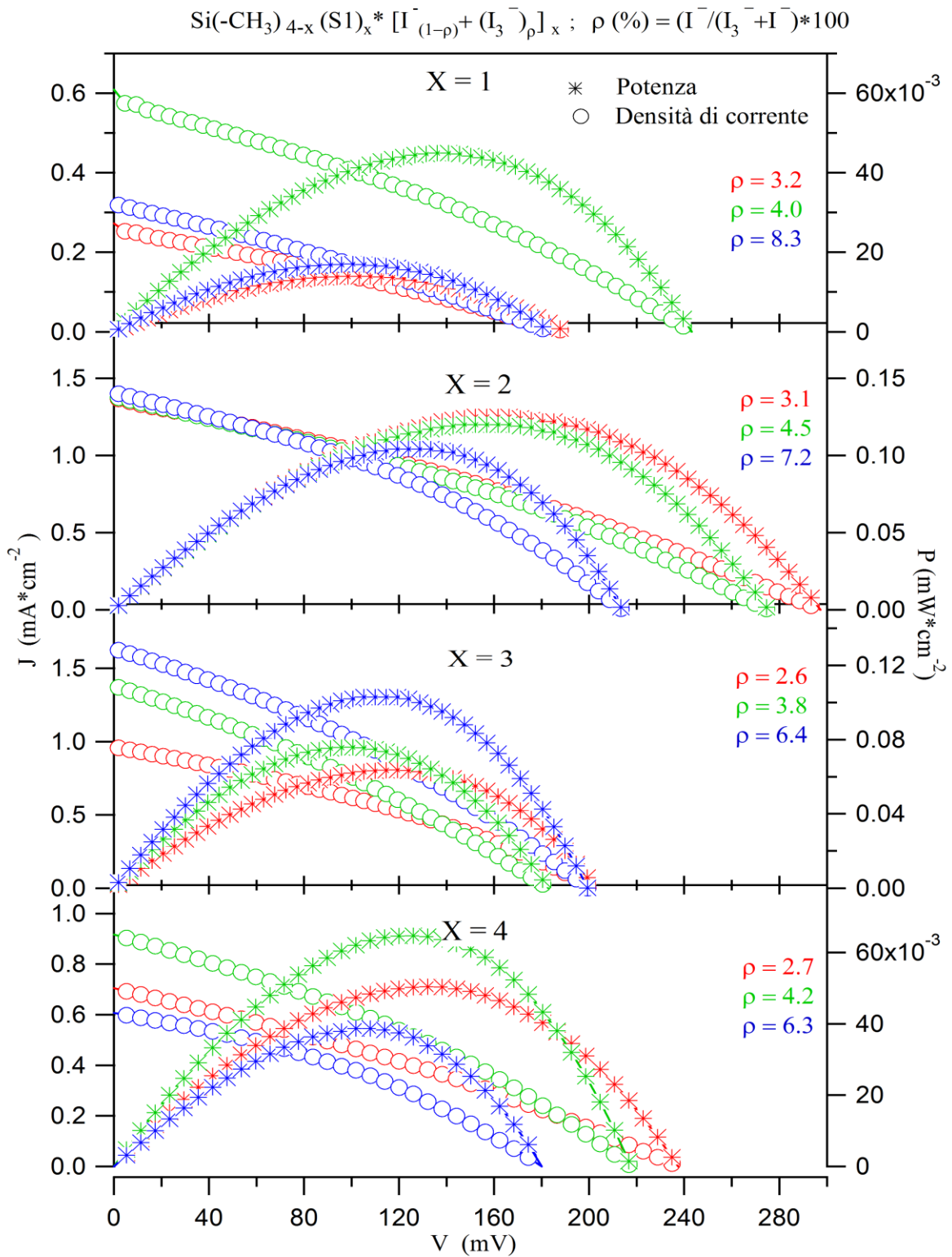


Figura 5.2 : curve di polarizzazione e di potenza dei dispositivi con gli elettroliti aventi diverso valore di X e di ρ .

Tabella 5.1: Parametri dei dispositivi misurati.

X	ρ (%)	Area (cm ²)	T (°C)	Irradianza (W/cm ²)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	Jmpp (mA)	Vmpp (mV)	FF (%)	η (%)
1	3.2	0.2826	25	1070.9	0.2618	189.8	0.0382	103.2	28.1	0.014
	4.0	0.2826	25	1039.2	0.5901	242.5	0.0901	140.8	31.4	0.045
	8.3	0.2826	25	1076.1	0.3184	183.2	0.0477	100.5	29.1	0.017
2	3.1	0.2826	25	1012.8	1.3692	296.6	0.2249	156.9	30.7	0.125
	4.5	0.2826	25	1012.8	1.3843	274.6	0.2167	156.9	31.7	0.120
	7.2	0.2826	25	1012.8	1.3944	213.4	0.2292	128.7	35.1	0.104
3	2.6	0.2826	25	1076.1	0.9602	202.1	0.1506	119.3	32.8	0.064
	3.8	0.2826	25	1012.8	1.3568	182.4	0.2133	100.5	30.7	0.076
	6.4	0.2826	25	1012.8	1.6133	198.9	0.2657	109.9	32.2	0.103
4	2.7	0.2826	25	997.6	0.7025	236.9	0.1080	132.0	30.3	0.050
	4.2	0.2826	25	997.6	0.9112	217.0	0.1452	126.0	32.7	0.065
	6.3	0.2826	25	997.7	0.6019	179.6	0.1075	101.9	35.8	0.039

Possiamo osservare dalla figura 5.2 che le curve di densità di corrente contro potenziale dei dispositivi con i nuovi materiali hanno una forma generalmente diversa rispetto alla curva di polarizzazione della cella con l'elettrolita secondo lo stato dell'arte. Infatti sia in prossimità delle intersezioni con gli assi e quindi nei punti corrispondenti a Jsc e Voc, la pendenza della curva è elevata. Ciò rende le curve di forma lontana rispetto all'idealità, la corrente massima e il voltaggio massimo sono spostati a valori inferiori. Tutto ciò contribuisce a diminuire il fattore di riempimento (FF) e quindi l'efficienza dei dispositivi. Modellizzando i dispositivi secondo il modello a doppio diodo la forma delle curve I-V è funzione delle resistenze presenti nel dispositivo. Nel nostro caso si può affermare qualitativamente che abbiamo elevatissime resistenze interne dovute alle interfacce tra i materiali e alla modesta mobilità degli ioni nell'elettrolita. Queste resistenze contribuiscono inoltre ad abbassare notevolmente la tensione di circuito chiuso dei dispositivi. Possiamo subito affermare che i dispositivi assemblati con gli

elettroliti derivanti dal composto monosostituito mostrano le performance peggiori. In questi dispositivi l'elettrolita quando solidifica cristallizza e tende a diminuire visivamente l'aderenza con il catodo abbattendo così la densità di corrente e il voltaggio di cella.

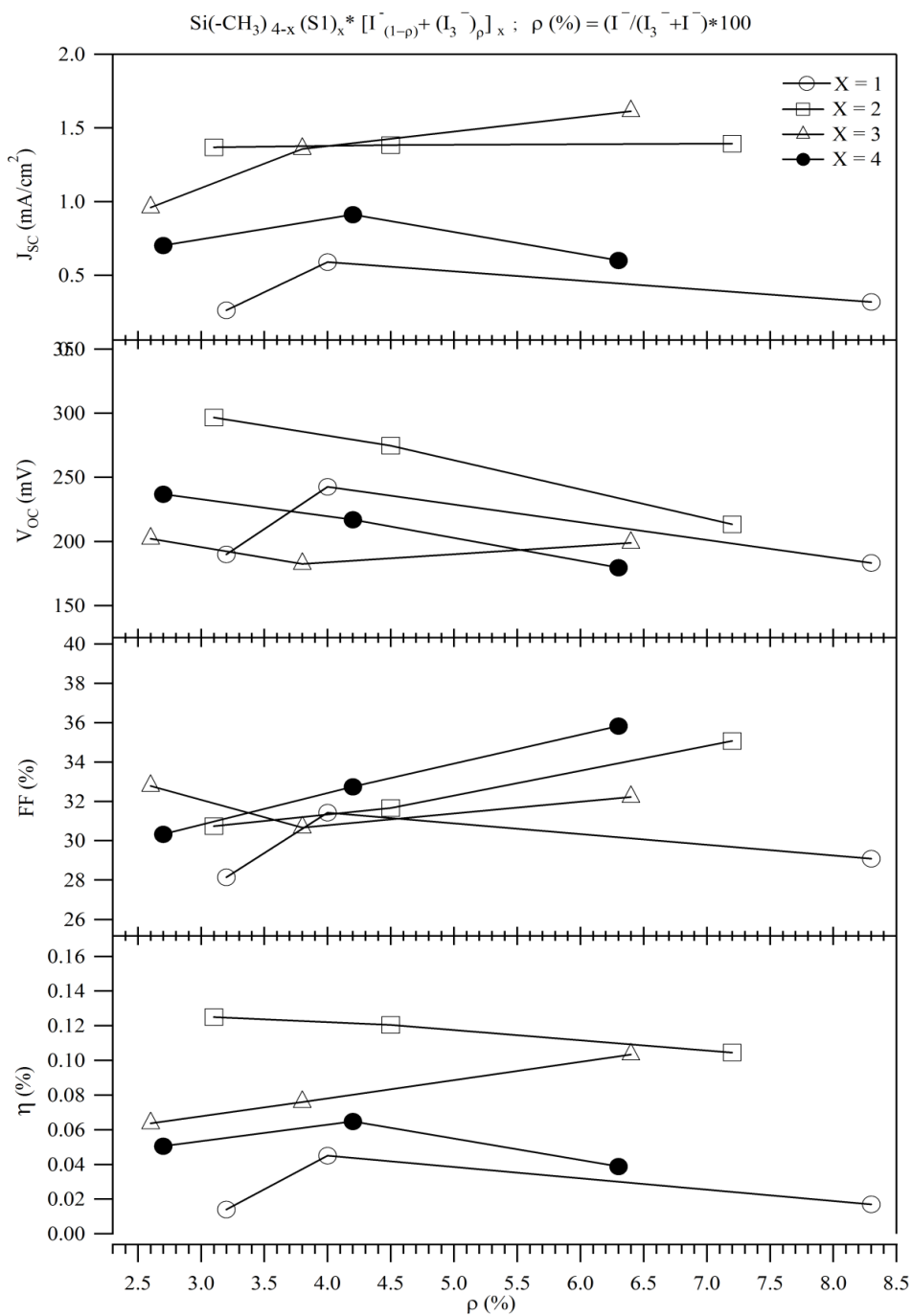


Tabella 5.3 : Grafico parametri dei dispositivi contro il valore di ρ .

La corrente di cortocircuito è relazionabile alla quantità di portatori di carica presenti nell'elettrolita. Aumentando la quantità di iodio aumenta la quantità di ioni triioduro responsabili del trasporto della lacuna elettronica dall'anodo verso il catodo e per contro si diminuisce la quantità di ioni triioduro che rigenerano il colorante. Questi due effetti contrari sono apprezzabili nelle curve di densità di carica per i composti con X 1 e 4 al variare di ρ come andamento a massimo. Per gli elettroliti con X uguale a 3 l'aumento della quantità di ioni triioduro aumenta la densità di corrente. Per questo campione è ipotizzabile che lo stadio lento sia il trasporto della lacuna dall'anodo al catodo.

Gli elettroliti derivanti dai composti con X = 1 e 4 mostrano valori di conducibilità totale inferiori agli elettroliti con X = 3 e 4. Ciò si rispecchia nelle densità di corrente prodotte dai rispettivi dispositivi..

La tensione a circuito aperto mostra una tendenziale diminuzione all'aumentare del valore ρ . Questo può essere spiegato da considerazioni teoriche.

$$V_{OC} = \left(\frac{kT}{e}\right) \ln\left(\frac{I_{in}}{n_{cb} k_{et} [I_3^-]}\right) \quad (1)$$

L'equazione (1), descritta nel capitolo 1, mostra la relazione tra il fotovoltaggio di cella e la quantità di ioni triioduro. All'aumentare della concentrazione di triioduro aumenta la corrente nera ed il fotovoltaggio di cella tende a diminuire.

Il Fill Factor dipende in primo luogo dalle resistenze interne alla cella e dalle geometrie della cella. L'elettrolita fuso mostra una viscosità elevata e non riesce probabilmente a realizzare un contatto ottimale con lo strato di semiconduttore mesoporoso. Le interfacce che si formano creano grandi resistenze che abbassano la tensione, diminuiscono la corrente e modificano la forma della curva abbassando il fill factor. Quest'ultimo non supera il 36% e in media è attorno al 30%.

Gli effetti considerati concorrono a ottenere efficienze di conversione molto limitate e inferiori a 0.2%. in aggiunta non sono utilizzati additivi che aumentano la mobilità delle specie o sopprimono i processi di ricombinazione.

5.2.2 Analisi efficienza quantica di conversione

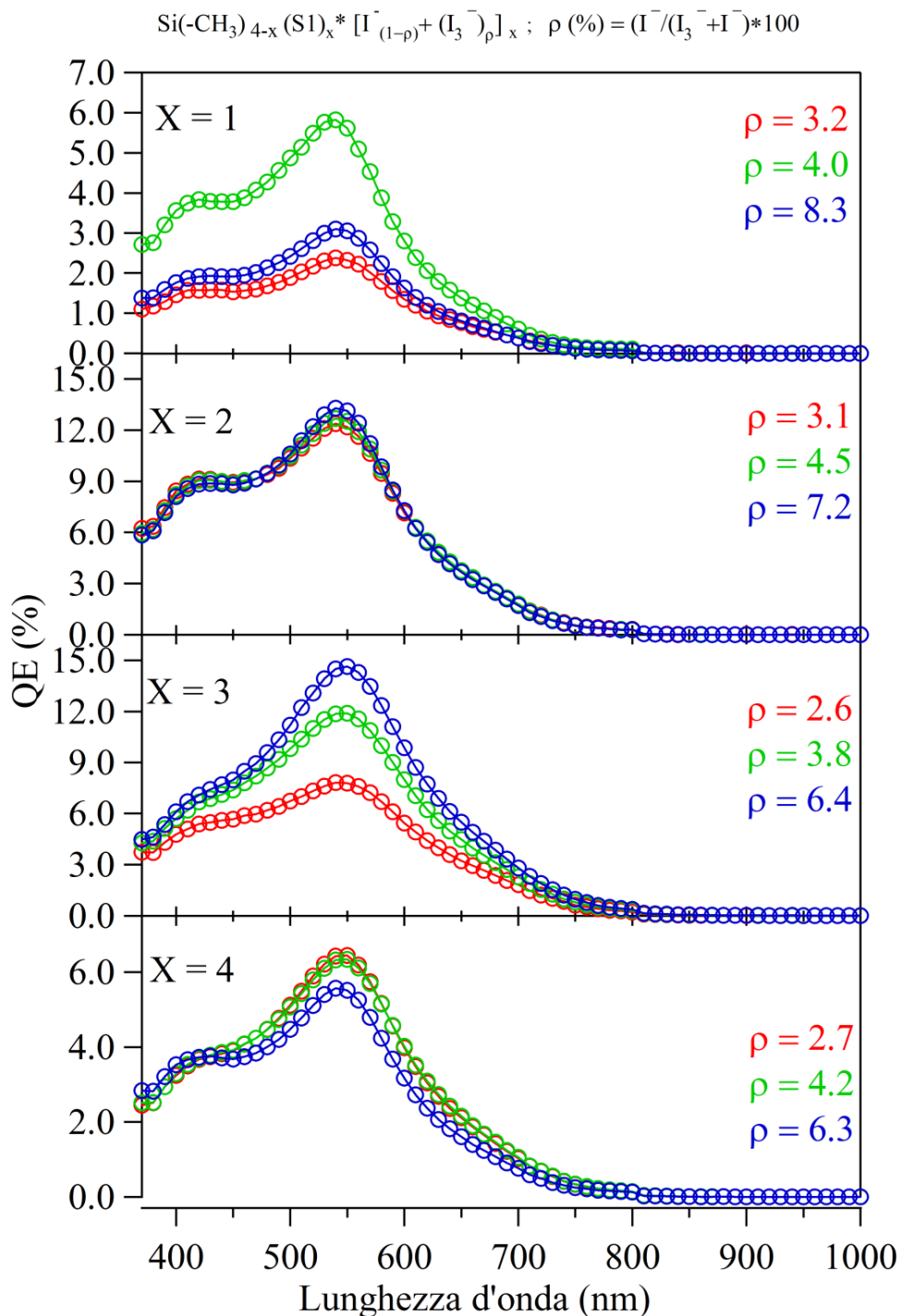


Figura 5.4 curve di efficienza quantica di conversione dei dispositivi con gli elettroliti aventi diverso valore di X e di ρ.

La figura 5.4 mostra gli spettri di efficienza quantica di conversione dei dispositivi esaminati. Mediamente i valori massimi di QE sono bassi. Si nota che la forma delle curve rimane inalterata per tutti i dispositivi. Essa è infatti legata alle caratteristiche di assorbimento del colorante sensibilizzante.

Gli andamenti dell'efficienza quantica esterna percentuale massima di conversione dei dispositivi è riportata nel grafico di figura per i vari elettroliti a diverso valore ρ .

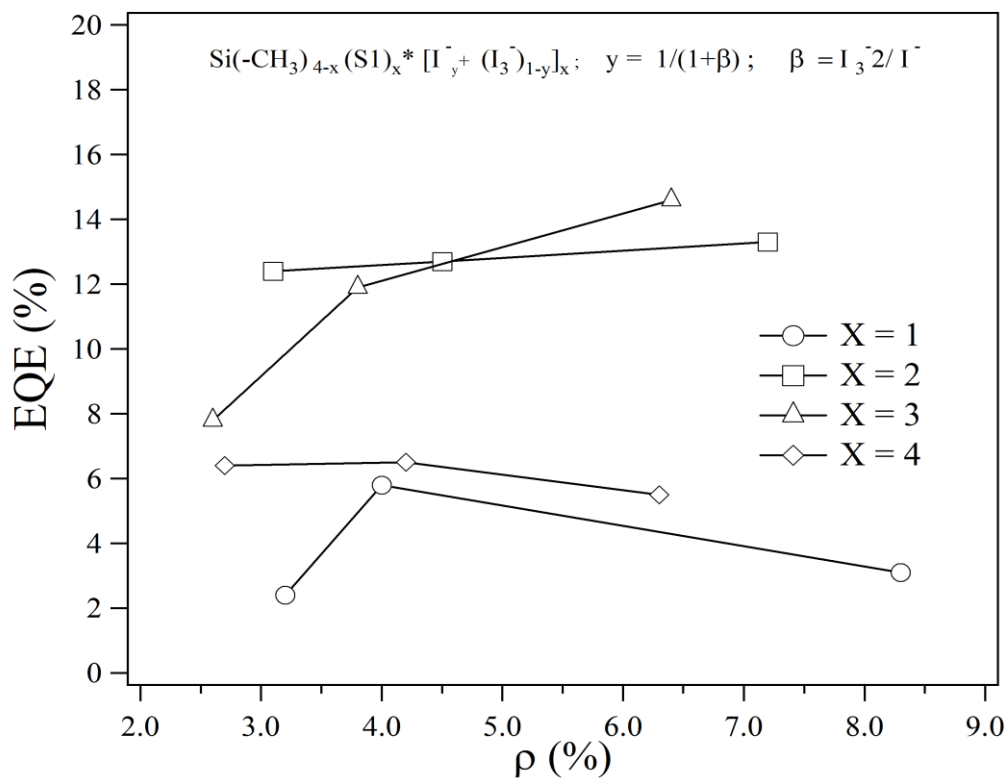


Figura 5.5 Andamenti di efficienza quantica massima dei dispositivi al variare di ρ .

Gli andamenti di EQE sono analoghi agli andamenti della densità di corrente in quanto ne sono strettamente correlati dalla formula :

$$IQE = \frac{1240 \text{ [eV*nm]} \times J_{SC} \text{ [\mu A*cm}^{-2}\text{]}}{\lambda \text{ [nm]} \times \phi \text{ [\mu W*cm}^{-2}\text{]}} \times 100$$

L'efficienza quantica di conversione modesta è attribuita alla lenta rigenerazione del colorante da parte dell'elettrolita a causa della scarsa mobilità delle specie in quest'ultimo.

5.2.3 Analisi della stabilità temporale

Per i dispositivi assemblati con gli elettroliti ottenuti attraverso il drogaggio dei composti con X pari a 2, 3 e 4, sono state misurate le curve di polarizzazione nell'arco di due settimane. Questo studio ha avuto l'obiettivo di valutare la stabilità degli elettroliti in dispositivo. Si riportano nei grafici delle figure 5.5, 5.6 e 5.7 gli andamenti dei parametri estratti dalle curve per ogni serie di elettroliti nel tempo. La figura 5.8 mostra invece l'andamento temporale dell'efficienza dei vari dispositivi testati. I dispositivi con il composto monosostituito non sono stati considerati perché mostravano distacco dell'elettrolita dal catodo.

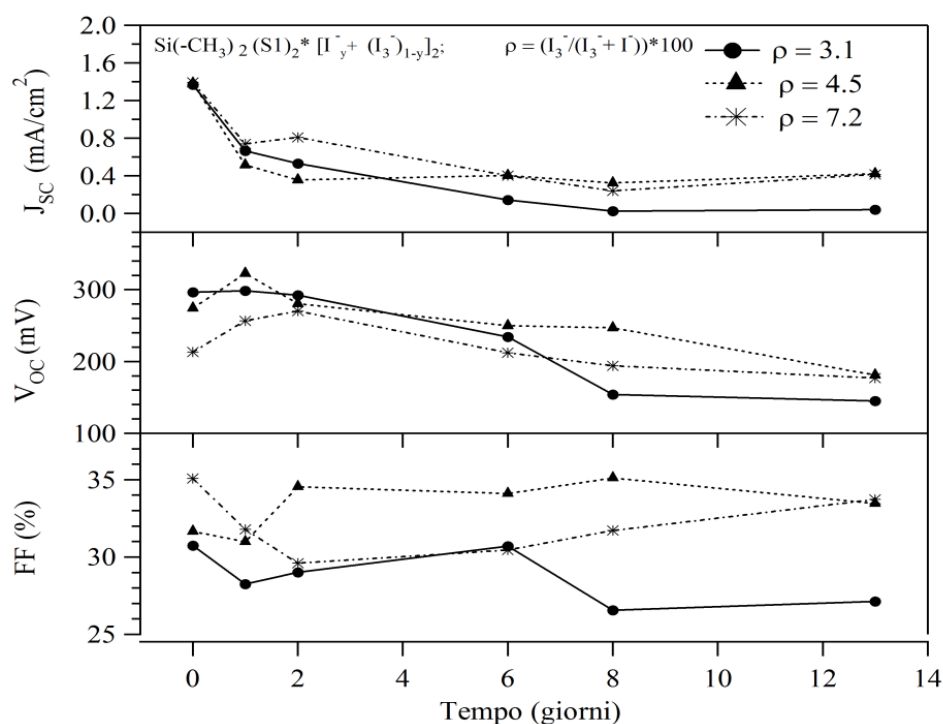


Figura 5.5 : Parametri nel tempo dei dispositivi con gli elettroliti aventi X = 2 e diverso ρ .

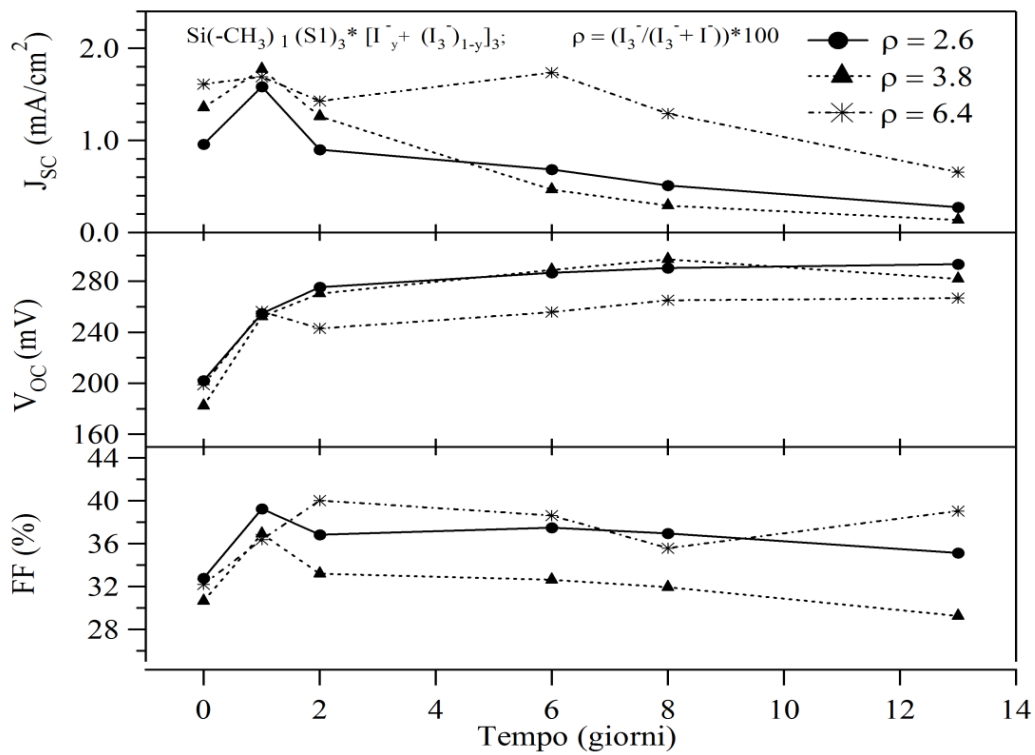


Figura 5.6 : Parametri nel tempo dei dispositivi con gli elettroliti aventi X = 3 e diverso ρ .

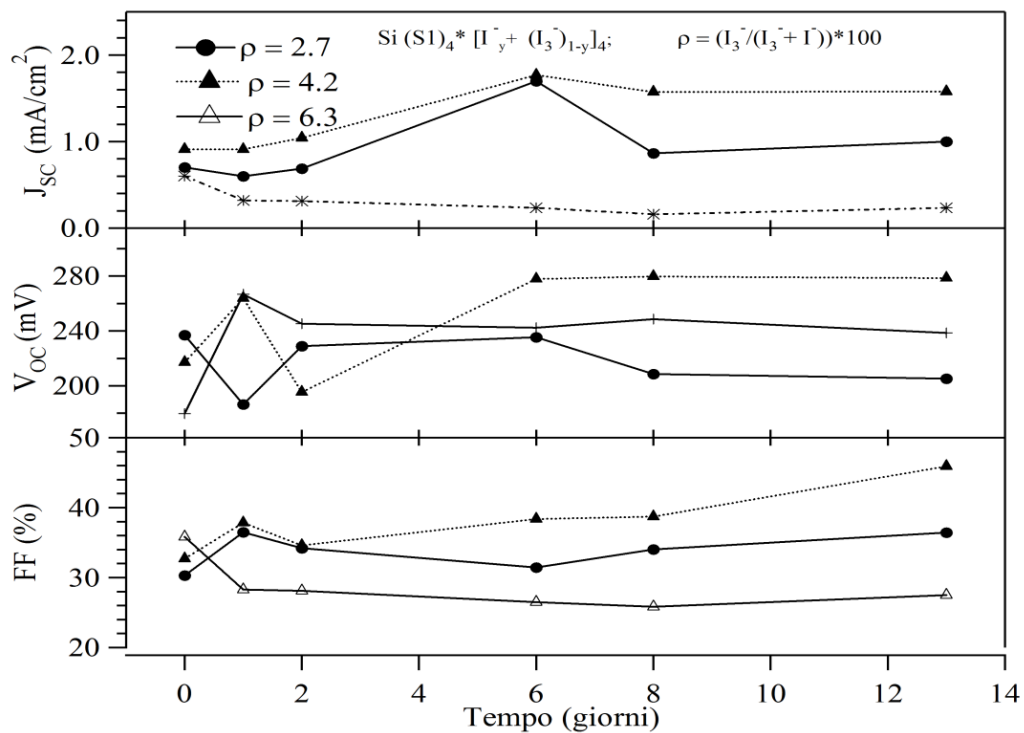


Figura 5.7 : Parametri nel tempo dei dispositivi con gli elettroliti aventi X = 4 e diverso ρ .

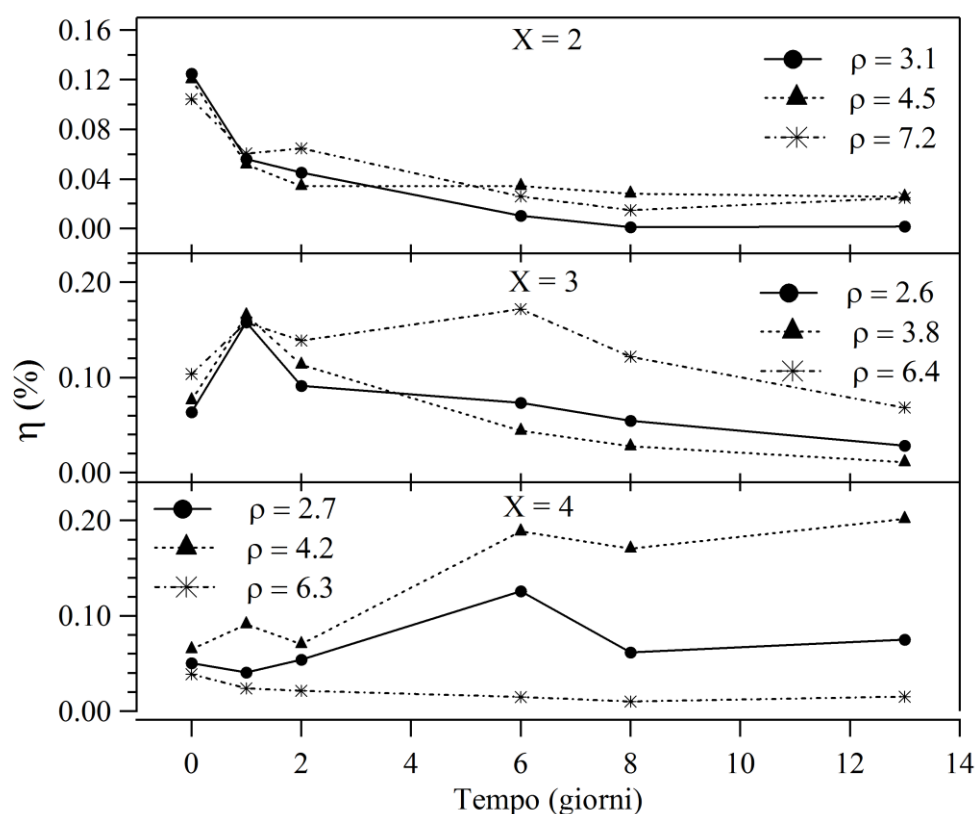


Figura 5.8 : Efficienza di conversione nel tempo dei dispositivi con gli elettroliti aventi diverso valore di X e di ρ .

Dai grafici di figura 5.8 si nota che nei dispositivi con gli elettroliti aventi $X=2$ l'efficienza decade velocemente nel tempo e che decade tanto più velocemente quanto meno iodio è presente nell'elettrolita. L'abbassamento di efficienza è legato alla cristallizzazione del materiale che sopprime la mobilità dei portatori di carica diminuendo, com'è visibile in figura 5.5, la corrente di cortocircuito. La presenza di maggiore quantità di iodio rallenta la cinetica di cristallizzazione.

Con i composti trisostituiti l'efficienza raggiunge un massimo il giorno successivo l'assemblaggio e poi decade lentamente. Si possono apprezzare in questo caso due eventi distinti. Nel tempo l'elettrolita tende grazie alle caratteristiche plastiche a permeare lo strato di titania attraverso i pori migliorando il contatto elettrico; ciò è visibile come incremento della tensione di circuito aperto. Al contrario la cristallizzazione blocca la conduzione delle specie e abbassa la corrente di circuito chiuso.

Il composto tetrasostituito come visto attraverso la spettroscopia FT-IR mostra poca tendenza alla cristallizzazione e i dispositivi ottenuti con il drogaggio di questo composto mostrano la tendenza ad aumentare in efficienza nel tempo. Questi elettroliti tendono nel tempo a permeare lo strato semiconduttore riempiendone i pori. L'aumento dell'area di contatto tra elettrolita e fotoanodo aumenta la velocità di rigenerazione del colorante con aumento di J_{SC} e diminuisce le resistenze dovute alle interfacce con aumento sia di V_{OC} sia di FF.

CAPITOLO 6

Conclusioni

Il fattore limitante l'utilizzo della tecnologia fotovoltaica di tipo Grätzel è nell'utilizzo, come elettrolita nei dispositivi, di una soluzione liquida basata su solvente organico. In questo lavoro di tesi si sono ricercati nuovi materiali elettrolitici da impiegare in celle solari prive di solvente.

Gli elettroliti studiati sono stati ottenuti in 3 passaggi: 1) sostituzione nucleofila dei gruppi cloro di alchilclorosilani da N,N-dimetiletanolammina, con formazione dei composti cloridrati; 2) sostituzione dello ione cloruro con ioduro; 3) drogaggio con iodio e formazione della coppia redox I/I_3^- .

Partendo da diversi metilclorosilani sono stati ottenuti 4 precursori iodurati con numero di funzionalizzazioni sul silicio da 1 a 4. Da ognuno di questi composti, attraverso drogaggio con diverse quantità di iodio, sono stati ottenuti 3 elettroliti. Si è definito il parametro X corrispondente al numero di funzioni laterali ioniche dei silossani preparati e il parametro ρ come quantità percentuale di carica negativa proveniente dalla specie triioduro formata per aggiunta di iodio.

Le proprietà di stabilità termica (TGA), calorimetriche (DSC), vibrazionali (FT-IR) ed elettriche (BDS) sono state investigate per tutti i composti preparati (16 materiali). Per queste proprietà è stato dunque studiato l'effetto dell'aumento del numero di sostituzioni (X) e della concentrazione di iodio (ρ).

Gli elettroliti ottenuti con l'aggiunta di iodio (12 composti) sono stati provati in dispositivo. In particolare sono stati studiati i parametri fotovoltaici, le efficienze quantiche di conversione e la stabilità temporale dei dispositivi in funzione di ρ .

Dall'analisi termogravimetrica si è determinato che i precursori iodurati decompongono oltre i 220°C con temperature dei picchi delle derivate attorno a 260°C. I materiali elettrolitici contenenti iodio sono risultati meno stabili termicamente a causa della decomposizione dell'anione triioduro e allontanamento dello iodio. Questa decomposizione è visibile come picco che si sposta a temperature inferiori e aumenta d'intensità all'aumentare di ρ . Gli elettroliti sono comunque stabili e applicabili in dispositivi fino a temperature di 200°C.

Le curve DSC dei composti mostrano la presenza di due transizioni vetrose, una transizione di fase solida e una fusione del materiale. La prima T_g è stata assegnata all'aumento dei gradi di libertà molecolari rotazionali mentre la seconda a gradi di libertà orientazionali. A temperature maggiori della seconda transizione vetrosa le molecole possono organizzarsi in strutture supramolecolari mentre in seguito alla transizione di fase solida cambia il modo di organizzazione spaziale. La coesistenza di disordine rotazionale e orientazionale è tipica dei cristalli ionici plastici. L'aumento del numero di funzionalizzazioni tende ad abbassare le temperature delle transizioni; i materiali con X pari a 2, 3 e 4 mostrano così fusione a temperature inferiori a 100°C e possono pertanto essere considerati liquidi ionici.

L'aggiunta di iodio ai materiali ha effetto plasticizzante sui composti: le temperature caratteristiche delle transizioni termiche tendono a spostarsi a temperature inferiori. Caso singolare è il composto tetrasostituito nel quale l'aggiunta di iodio aumenta progressivamente la temperatura della seconda transizione vetrosa.

Nell'analisi degli spettri infrarosso si è focalizzata l'attenzione sui segnali derivanti dallo stretching $\text{N}^+\text{-H}$. È stato osservato che sia l'aumento delle dimensioni dell'anione (da cloro a iodio) sia l'aumento del numero di funzioni laterali (X) contribuiscono a estendere in network di interazioni elettrostatiche indebolendo il legame e spostando la risonanza a frequenze inferiori. Raffrontando qualitativamente gli spettri dei composti dopo la sintesi e a distanza di alcune settimane è stata osservata per i composti con X pari a 2 e 3 variazione di forma e posizione dei picchi analizzati imputabile alla cristallizzazione degli elettroliti. Altrettanto non è stato osservato per i composti X=1 e X=4; nel primo, infatti, la riorganizzazione molecolare avviene molto velocemente già in fase di sintesi mentre nel secondo non decorre nei tempi considerati per lenta cinetica. L'aggiunta di iodio non produce effetti significativi sulle posizioni dei picchi considerati e dunque non modifica sostanzialmente l'interazione tra catione e anione.

Gli spettri dielettrici a banda larga sono stati analizzati attraverso la formula empirica descritta nel capitolo 4.4. La presenza di polarizzazioni elettrodiche e interfacciali indica, ancora una volta, la presenza nel materiale con diversa organizzazione delle molecole. L'andamento delle conducibilità associate a detti processi hanno andamento secondo il modello Vogel-Tamman-Fulcher con energia di attivazione di entità tipica per le interazioni elettrostatiche nei liquidi ionici. Questi processi sono dunque assistiti

dal moto segmentale del materiale. L'aumento del numero di funzioni ioniche aumenta l'energia di attivazione ($E_{a,VTf}$) e diminuisce $T_{o,VTf}$. Questi fattori sono legati al network di interazioni elettrostatiche presente nel materiale.

L'effetto della vicarianza anionica è stato studiato attraverso l'analisi della conducibilità totali. L'aggiunta di iodio abbassa sia l'energia di attivazione della conduzione. L'introduzione di difettualità nella struttura degli elettroliti con $X= 1$ e 2 promuove e facilita i moti segmentali del materiale e quindi la conduzione. In analogia con l'effetto plasticizzante di quest'aggiunta la T_o diminuisce in virtù di una densità di interazione ionica ridotta. Per i composti con $X= 3$ e 4 l'energia di attivazione si abbassa allo stesso modo ma la temperatura di transizione vetrose ideale viene spostata a temperatura maggiori. Ciò è dovuto ad un aumento della forza del network di interazioni tra cationi e anioni.

Dalle prove in dispositivo abbiamo ottenuto efficienze di conversione piuttosto basse, non superiori a 0.2%. Le elevate resistenze interne ai dispositivi e principalmente dovute alle interfacce tra le componenti producono un andamento di tipo ohmico della curva, abbassando il fill factor (FF) e la tensione del dispositivo (V_{OC}). Questi fattori uniti alla bassa densità di corrente erogata concorrono alla modesta efficienza dei dispositivi assemblati. L'aumento della concentrazione di iodio negli elettroliti tendenzialmente aumenta la densità di carica per aumento dei portatori di carica e diminuisce la tensione di circuito aperto a causa della presenza di correnti nere.

Analizzando i profili dei parametri fotovoltaici nel tempo è stato osservato peggioramento delle prestazioni per i composti $X 2$ e 3 in seguito a cristallizzazione degli elettroliti e un miglioramento progressivo delle celle con l'elettrolita tetrasostituito. Quest'ultimo è conseguenza di una diminuzione delle resistenze interne per diffusione dell'elettrolita nello strato mesoporoso di semiconduttore. Questo è possibile in virtù delle caratteristiche plastiche di questo elettrolita.

Questi composti hanno in definitiva mostrato ottime proprietà, soprattutto di stabilità termica. In dispositivo non mostrano efficienze paragonabili allo stato dell'arte e i margini di miglioramento sono promettenti. In futuro si potrà testare gli elettroliti aggiungendo opportune sostanze che ne migliorino le proprietà. Inoltre, Interessante a fini scientifici e applicativi, sarebbe lo studio dell'influenza sulle proprietà di modificazioni strutturali ad esempio l'allungamento delle catene alchiliche, il cambio

della funzione cationica o la sola sostituzione del legame silicio-ossigeno con un legame silicio-carbonio.

CAPITOLO 7

Bibliografia

[1] Grätzel M.; Dye sensitized solar cells; *Journal of Photochemistry and Photobiology Photochemistry Reviews*; **2003**, 4, 145-153.

[2] Koide N., Islam A. Chiba Y., Han L.; Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit; *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry*; **2006**, 182, 296-305.

[3] Islam A., Koide N., Kakutani K., Han L.; Photosensitizer, semiconductor electrode and photoelectric conversion device; *United States Patent Application Publication*; Pub. No.US 2007/0059940 A1, Pub. Date Mar. 15 **2007**.

[4] Han L., Koide N., Chiba Y., Islam A., Komiya R., Fuke N., Fukui A., Yamanaka R.; Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance; *Applied Physics Letters*; **2005**, 86, 213-501.

[5] Barbé C.J., Arendse F., Comte P., Jirousek M., Lenzenmann F., Shklover V., Grätzel .; Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Application; *Journal of American Ceramic Society*; **1997**, 80, 3157-3171.

[6] Burnside S.D., Shklover V., Barbè C.J., Comte P., Arendse F., Brooks K., Grätzel M.; Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films; *Chemical Materials*; **1998**, 10, 2419-2425.

[7] Burnside S.D., Shklover V., Barbè C.J., Comte P., Arendse F., Brooks K., Grätzel M.; Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films; *Chemical Materials*; **1998**, 10, 2419-2425.

[8] Giffin G. A., Boesch S., Bopege D. N., Powell D. R., Wheeler R. A., Frech R.; Vibrational Spectroscopy of Secondary Amine Salts: 1. Assignment of NH₂⁺ Stretching Frequencies in Crystalline Phases; *J. Phys. Chem. B*; **2009**, 113, 15914–15920.

[9] Zhong G. Q., Luan S. R. , Wang P. , Guo Y. C. , Chen Y. R. , Jia Y. Q.; Synthesis, characterization and thermal decomposition of thiourea complexes of antimony and bismuth triiodide; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 86, **2006**, 3, 775–781.

- [10] Ohno H.; *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; edit. John Wiley & Sons, inc., Hoboken, New Jersey; **2005**.
- [11] Di Noto V., Giffin G.A., Vezzù K., Piga M., Lavina S.; capitolo 5: Broadband Dielectric Spectroscopy: A Powerful Tool for the Determination of Charge Transfer Mechanisms in ion conductors; in : Knauth P., Di Vona M. L.; *Solid State Proton Conductors*; edit. John Wiley & Sons, inc., Hoboken, New Jersey; **2012**.
- [12] Lin-Vien D., Colthup N., Fateley W., Grasselli J., the handbook of Infrared and raman characteristic Frequency of Organic Molecules; **1991**.
- [13] Socrates G.; *Infrared and Characteristic Group Frequencies, Table and Charts*; edit. Academic Press, inc.; **2000**.
- [14] Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Solar Cell Efficiency Tables (Version 34); *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*; **2009**, 17, 320-326.
- [15] Hamann T.W., Jensen R.A., Martinson A.B.F., Van Ryswyk H., Hupp J.T.; Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells; *Energy & Environmental Science*; **2008**, 1, 66-78.
- [16] Han L., Koide N., Chiba Y., Mitate T.; Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells; *Applied Physics Letters*; **2004**, 84, 2433-2435.
- [17] Moreira Gonçalves L., De Zea Bermudez V., Aguilar Ribeiro H., Magalhães Mendes A.; Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future; *Energy & Environmental Science*; **2008**, 1, 655-667.
- [18] Nazeeruddin M.K., De Angelis F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B., Grätzel M.; Combined Experimental and DFT-TTDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizer, *Journal of American Chemical Society*; **2005**, 127, 16835-16847.
- [19] Nazeeruddin M.K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G.B., Bignozzi C.A., Grätzel M.; Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells *Journal of American Chemical Society*; **2001**, 123, pp. 1613-1624.

- [20] Ito S., Murakami T. N., Comte P., Liska P., Grätzel C., Nazeeruddin M. K., Grätzel M.; Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% ; *Thin Solid Films* ,**2008**, 516 4613–4619
- [21] Nazeeruddin M.K., Bessho T., Cevey L., Ito S., Klein C., De Angelis F., Fantacci S., Comte P., Liska P., Imai H., Grätzel M.; high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **2007**, 185, 331-337.
- [22] O'Regan B., Grätzel M.; A low cost, high-efficiency cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films; *Nature*; **1991**, 353, pp. 737-739.
- [23] Papageorgiou N., Maier W.F., Grätzel M.; An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media; *Journal of Electrochemical Society*; **1997**, 144, 876-884.
- [24] Po R., Fusco R., Meda L., Ferrazza F. Le celle fotovoltaiche organiche e polimeriche: Parte prima- principi e meccanismi di funzionamento, *AIM Magazine*, **2007**, vol. 63, 3, 24-33.
- [25] Wang P., Zakeeruddin S.M., Comte P., Charvet R., Humphry-Baker R., Grätzel M.; Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and exadecylmalonic Acid on TiO₂; *Nanocrystal Journal of Physical Chemistry B*; **2003**, 107, pp. 14336-14341.
- [26] Wang Z.S., Kawaguchi H., Kashima T., Arakawa H.; Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell *Coordination Chemistry Reviews*; **2004**, 248, 1381-1389.
- [27] Wang Q., Ito S., Grätzel M., Fabregat-Santiago F., Mora-Sero' I. , Bisquert J., Bessho T., Imai H.; Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells; *J. Phys. Chem. B*; **2006**, 110, 25210-25221.
- [28] Andrade L., Zakeeruddin S., Nazeeruddin M. K., Ribeiro H. A., Mendes A., Grätzel M.; Influence of Different Cations of N3 Dyes on Their Photovoltaic Performance and Stability; *International Journal of Chemical Engineering*; **2009**, 7, 1155.
- [29] Armel V., Pringle J. M., Wagner P., Forsyth M., Officer D., MacFarlane D.R. ; Porphyrin dye-sensitized solar cells utilising a solid-state electrolyte; *Chem. Commun.*; **2011**, 47, 9327–9329.

[30] Zaban A., Zhang J., Diamant Y., Melemed O., Bisquert J.; Internal Reference Electrode in Dye Sensitized Solar Cells for Three-Electrode Electrochemical Characterizations; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6022-6025.

[31] Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N., Han L.; Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%; *Japanese Journal of Applied Physics*, **2006**, Vol. 45, 25, L638–L640.

[32] Caramori S., Cristino V., Boaretto R., Argazzi R., Bignozzi C. A., and A. Di Carlo New Components for Dye-Sensitized Solar Cells; *International Journal of Photoenergy*; **2010**, 1155-1171

[33] Bisquert J., Cahen D., Hodes G., Zaban A.; Physical Chemical Principles of Photovoltaic conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells; *J. Phys. Chem. ;* **2004**, *108*, 8106-8118.

[34] A. Hagfeldt, Grätzel M.; Molecular Photovoltaics; *Acc. Chem. Res*; **2000**, *33*, 269-277.

[35] Cahen D., Hodes G., Grätzel M., Guillemoles J. F., Riess I. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells; *J. Phys. Chem. B*; **2000**, *104*, 2053-205.

[36] Rostalski J., Meissner D.; Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; **2000**, 87-95.

[37] Wolfbauer G., Bond A. M., Eklund J.C., MacFarlane D. R.; A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells; *Solar Energy Materials and Solar Cells*; **2001**, Vol. 70, Issue 1, 85-101.

[38] Haverkamp E.J., Drozdowicz Z., smith A., Mulder P., Bauhuis G.J., Shermer J.J., Bissels G.M.M.W.; Step to minimize the characterization errors in steady state IV curve measurements taken with C.O.T.S equipment; *Rera system support*.

[39] Goncalves L. M., de Zea Bermudas V., Ribeiro H.A., Mendes A.M.;Dye-sensitized solar cells:A safe bet for the future.; *Energy & Environ. Sci.*; **2008**, *1*, 655-667.

[40] Nazeeruddin M. K., Ridicio I., Kay A., Baker R.H., Muller E., Liska P., Grätzel M.; Conversion of light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN- on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes.; *J. Am.Chem. Soc.*; **1993**, *115*, 6382-6390.

[41] Wang H., Liu X., Wang Z., Li H., Li D., Meng Q., Chen L.; Effect of Iodine Addition on solid-state Electrolyte LiI/3-Hydroxypropionitrile (1:4) for Dye-Sensitized Solar Cells.; *J.Phys. Chem. B*; **2006**, 110, 5970-5974.

[42] Di Noto V., Vittadello M., Yoshida K., Lavina S., Negro E., Furukawa T.; Broadband dielectric and conductivity spectroscopy of Li-ion conducting three-dimensional hybrid inorganic-organic networks as polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) 400, Zr and Al nodes; *Electrochim. Acta*; **2011**; DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.095

[43] Vittadello M., Waxman D. I., Sideris P. J, Gan Z., Vezzù K., Negro E., Safari A., Greenbaum G S., Di Noto V.; Iodide-conducting polymer electrolytes based on polyethylene glycol and MgI₂: Synthesis and structural characterization. *Electrochim. Acta*; **2011**; DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.133

[44]Di Noto V.; Electrical spectroscopy studies of lithium and magnesium polymer electrolytes based on PEG400; *J. Phys. Chem. B*; **2002**,106, 11139-11154.

[45] Di Noto V., Vittadello M.; Mechanism of ionic conductivity in poly(ethylene glycol 400)/(MgCl₂)_x polymer electrolytes: studies based on electrical spectroscopy; *Solid State Ionics*; **2002**, 147, 309-316.

[46] Di Noto V., Lavina S., Giffin G. A, Negro E., Scrosati B.; Polymer electrolytes: present, past and future; *Electrochim. Acta*; **2011** ; DOI: doi:10.1016/j.electacta.2011.08.048.

RINGRAZIAMENTI

L'emozione che provo nel coronare, in questo giorno, tutte le fatiche fatte negli anni è indescrivibile. Questi anni passati all'università mi hanno dato tanto e sempre ricorderò le persone incontrate lungo questo percorso. Sperando di non dimenticare nessuno voglio a questo punto fare i dovuti ringraziamenti.

Innanzitutto, esprimo gratitudine al Professor Vito Di Noto per avermi accolto nel suo gruppo, di avermi accompagnato in questo lavoro e avermi permesso di crescere sia scientificamente sia a livello umano.

Ringrazio anche tutti i membri dell'affiatato gruppo CheMaMSE che in questo lungo periodo mi hanno offerto il loro prezioso aiuto e supporto.

Un grande ringraziamento va ai miei attuali e passati coinquilini e a tutti i miei amici: persone fantastiche con le quali ho vissuto questo indimenticabile periodo della mia vita, che mi sono state vicino sia nei periodi felici sia in quelli tristi e che hanno creduto in me. In particolare voglio ringraziare Riccardo e Lucio, confidenziali amici, compagni di avventure e serate.

Voglio ringraziare di cuore Angela che, non senza fatica, mi ha supportato e sopportato per tutto questo tempo.

Infine, il più sentito ringraziamento va ai miei genitori. A loro sono veramente grato per tutti i sacrifici fatti per me e aver reso possibile il raggiungimento di questo traguardo.

GRAZIE A TUTTI!

