

**Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna**

---

**FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE**

*Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale*

Classe LM – 71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**PROCESSI DI DEPOSIZIONE DI BLOCKING  
LAYERS DI TiO<sub>2</sub> PER DYE – SENSITIZED  
SOLAR CELLS (DSSC)**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

*Presentata da:*

**RICCARDO BENDONI**

*Relatore:*

Prof.ssa **BARBARA BALLARIN**

*Correlatori:*

Dott.ssa **ALESSANDRA SANSON**

Dott. **ALEX SANGIORGI**

*III° Sessione*

---

Anno Accademico 2010-2011

---

---

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1 CELLE SOLARI FOTOVOLTAICHE</b>	<b>4</b>
1.1 La radiazione solare	4
1.2 Celle fotovoltaiche	7
1.2.1 Prima e seconda generazione	9
1.2.2 Terza generazione fotovoltaica	10
1.3 Presente e futuro del fotovoltaico	11
<b>Capitolo 2 DYE – SENSITIZED SOLAR CELLS</b>	<b>13</b>
2.1 Celle fotoelettrochimiche	14
2.2 Struttura e principi di funzionamento	14
2.3 Componenti	16
2.3.1 Anodo di TiO <sub>2</sub> nanostrutturato	16
2.3.2 Colorante sensibilizzante	18
2.3.3 Elettrolita	19
2.3.4 Controelettrodo	20
2.4 Considerazioni conclusive	21
<b>Capitolo 3 IL BLOCKING LAYER</b>	<b>22</b>
3.1 Fenomeni di ricombinazione elettronica	22
3.2 Principi operativi	24
3.3 Stato dell'arte	26
<b>Capitolo 4 TECNICHE DI DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI TiO<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
4.1 Tecniche di deposizione	29
4.1.1 Sputtering	29
4.1.2 Spray pyrolysis	30
4.1.3 Dip coating	32

---

4.1.4 Spin coating	33
4.2 Materiali e processi	35
4.3 Calcinazione e sinterizzazione	36
<b>Capitolo 5 PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>38</b>
5.1 Preparazione delle soluzioni di precursore $TiCl_4$	39
5.2 Pre – trattamento dei substrati: lavaggio dei vetrini	40
5.3 Deposizione del blocking layer	41
5.3.1 Dip coating	41
5.3.2 Spin coating	41
5.4 Essiccamento	43
5.5 Sinterizzazione	43
5.6 Tecniche di caratterizzazione	44
5.6.1 Difrattometria a raggi X (XRD)	44
5.6.2 Microscopia a scansione elettronica	44
5.6.3 Microscopia a forza atomica	45
5.6.4 Spettroscopia UV - Visibile	47
5.6.5. Tecniche elettrochimiche	49
<b>Capitolo 6 RISULTATI E DISCUSSIONI</b>	<b>53</b>
6.1 Processo di deposizione tramite spin coating	53
6.1.1 Proprietà dei precursori	53
6.1.2 Spin coating su supporti non conduttori	54
6.1.2.1 Trattamenti termici	59
6.1.3 Spin coating su supporti conduttori	61
6.1.3.1 Trattamenti termici	65
6.1.4 Processo di dip coating	67
6.2 Confronto tra processi di deposizione	68
6.2.1 Caratterizzazione morfologica	69
6.2.1.1 Microscopia elettronica (SEM)	69
6.2.1.2 Microscopia a forza atomica (AFM)	74
6.2.2 Caratterizzazione ottica (UV – Visibile)	81
6.2.3 Caratterizzazione elettrochimica	88

---

6.2.3.1 Voltammetria ciclica (CV)	88
6.2.3.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica	93
<b>Capitolo 7 CONCLUSIONI</b>	<b>107</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>110</b>

---

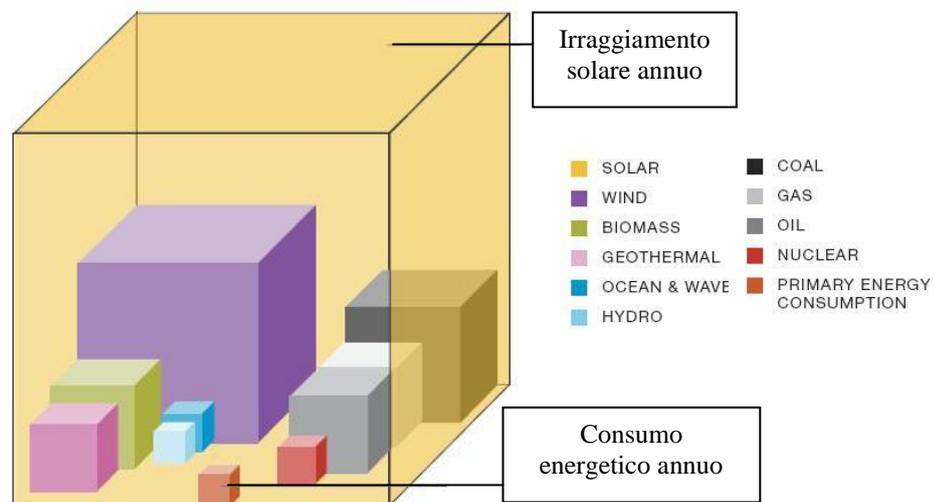
# INTRODUZIONE

Mai come in questa epoca appare evidente la criticità della cosiddetta questione energetica e tangibile la sua ripercussione nel contesto economico ed ambientale a livello globale. Nonostante la grave recessione economica, fattori come il rapido incremento demografico e l'inarrestabile crescita dei paesi in via di sviluppo hanno spinto la richiesta energetica a livelli sempre più esasperati. Il 2010 ha fatto registrare un incremento del 5,6% nei consumi energetici rispetto alle medie<sup>[1]</sup>, quota record negli ultimi quarant'anni, ed è stimato che questa tendenza porterà ad un raddoppio del fabbisogno energetico attuale entro il 2050<sup>[1,2]</sup>. Le ricadute immediate si concentrano inevitabilmente sul sistema climatico – ambientale, con una produzione di gas serra che nel 2010 ha fatto rilevare il maggiore incremento di sempre<sup>[1]</sup>. Questi dati assumono un'ulteriore rilevanza considerando l'instabilità ed i rischi di un mercato energetico fondato quasi esclusivamente su combustibili fossili. Ne sono prova, oltre alla costante diminuzione delle riserve disponibili, i continui contrasti nei paesi produttori ed i recenti disastri ecologici. Eventi drammatici hanno oramai segnato in maniera irreversibile anche la credibilità dell'energia nucleare come possibile soluzione a questo problema. Da questa istantanea della situazione attuale, emerge quindi l'urgente necessità di rinforzare ed incrementare l'utilizzo di tecnologie energetiche sostenibili, ricorrendo a quelle che vengono definite “energie rinnovabili”; termine che comprende letteralmente tutte quelle risorse al cui utilizzo segue un'immediata rigenerazione<sup>[3]</sup>. Le più diffuse ad oggi sono solare termico e fotovoltaico, eolico, idroelettrico e biomasse; fondamentale per questi sistemi è anche l'impatto sull'ambiente, estremamente ridotto rispetto alle fonti tradizionali. Per questo motivo l'Unione Europea ha approvato a dicembre 2008 il cosiddetto pacchetto “clima – energia”, che comprende l'obiettivo 20 – 20 – 20, ovvero il raggiungimento del 20% della produzione energetica da fonti rinnovabili, il miglioramento del 20% dell'efficienza e un taglio del 20% nelle emissioni di CO<sub>2</sub>; tutti traguardi da raggiungere entro l'anno 2020<sup>[4]</sup>. Dati recenti mostrano un graduale incremento nell'utilizzo di queste risorse; nell'ultimo anno infatti gli investimenti nelle rinnovabili hanno subito un

---

aumento del 32% rispetto al 2009, contribuendo per circa il 16% della produzione energetica mondiale<sup>[3]</sup>.

Provvedimenti e dati come quelli appena riportati mostrano una crescente attenzione alla situazione energetico - climatica, motivata principalmente dai più accreditati modelli climatici, concordi nel prevedere per il prossimo futuro un graduale riscaldamento globale con conseguenti drammatici scenari. La transizione verso uno sviluppo sostenibile è tuttavia solamente agli inizi, il fattore chiave per la sua realizzazione sarà l'imprescindibile relazione tra aumento delle prestazioni e diminuzione dei costi delle tecnologie collegate alle energie rinnovabili. Tra queste grandi aspettative ed ampi margini di sviluppo distinguono l'energia solare, le cui enormi potenzialità vengono sfruttate attraverso le cosiddette "celle fotovoltaiche". In via teorica la radiazione solare complessivamente incidente sulla terra potrebbe fornire un contributo energetico fino a diecimila volte superiore al fabbisogno annuo attuale; molto più elevato di qualsiasi altra fonte disponibile, come dimostra la rappresentazione in *figura 1*<sup>[2,5]</sup>.



**Figura 1:** Rappresentazione grafica del rapporto tra consumo energetico annuo e potenzialità di differenti fonti energetiche<sup>[5]</sup>

In essa viene riportato il confronto tra energia prodotta tramite fonti convenzionali e rinnovabili, nonché il fabbisogno energetico annuo. I combustibili fossili sono espressi in termini di riserve totali, mentre le fonti rinnovabili in base al loro potenziale annuale<sup>[5]</sup>. Tuttavia solo una parte della

---

radiazione solare complessiva può essere sfruttata per produrre energia; usufruire pienamente di questa enorme riserva risulta quindi di particolare importanza. Un importante contributo potrebbe essere fornito dallo sviluppo e implementazione delle tecnologie fotovoltaiche definite di terza generazione, quelle cioè che adottano meccanismi di conversione energetica differenti rispetto ai tradizionali dispositivi in silicio o a film sottile. In questa categoria vengono collocate le Dye – Sensitized Solar Cells (DSSC) o celle a colorante organico, da cui trae origine questo lavoro di tesi, svolto presso ISTECC - CNR. Queste sono attualmente considerate tra le più promettenti alternative al fotovoltaico tradizionale. Punti di forza di tali sistemi innovativi sono i ridotti costi di produzione e l'elevata versatilità di utilizzo. Le prospettive di sviluppo di questi dispositivi, ormai prossimi alla commercializzazione, sono strettamente legate alla continua evoluzione dei singoli costituenti e dell'interazione sinergica tra questi.

Oggetto di questo studio è in particolare il *blocking layer*, componente costituito da un film sottile di  $\text{TiO}_2$ , a cui viene attribuito un importante ruolo nell'incremento delle prestazioni delle DSSC. Questo elemento ha suscitato negli ultimi anni un forte interesse e stimolato un'attiva ricerca in quanto le conoscenze delle sue proprietà e degli effetti sul meccanismo di funzionamento della cella risultano ad oggi ancora incerte e lacunose.

Lo scopo di questa tesi è quindi l'approfondimento della reale funzione del *blocking layer*, dei principi alla base del suo contributo alle prestazioni delle DSSC e l'individuazione delle proprietà morfologico – strutturali ottimali. Questo obiettivo è stato perseguito valutando la correlazione tra processo di deposizione e caratteristiche finali del film ottenuto, attraverso il confronto dei risultati ottenuti dalle tecniche di dip coating e spin coating, scelte per la loro ampia diffusione, nonché economicità e relativa semplicità.

L'attività sperimentale si è quindi concentrata sullo sviluppo di un processo di spin coating, utilizzato per la deposizione di soluzioni acquosa ed alcolica di precursore  $\text{TiCl}_4$  50 mM, mentre il dip coating è stato realizzato seguendo la procedura standard di riferimento in letteratura, in soluzione acquosa di  $\text{TiCl}_4$  alla medesima concentrazione. I *blocking layer* così ottenuti sono quindi stati

---

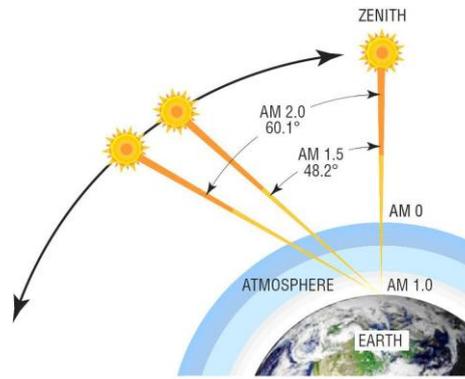
oggetto di approfondite caratterizzazioni: morfologico – strutturale, ottica ed elettrochimica; con la finalità di correlare le caratteristiche individuate al processo di deposizione e valutare di seguito la possibile applicazione nelle DSSC dei film realizzati .

# CAPITOLO 1

## CELLE SOLARI FOTOVOLTAICHE

### 1.1 La radiazione solare

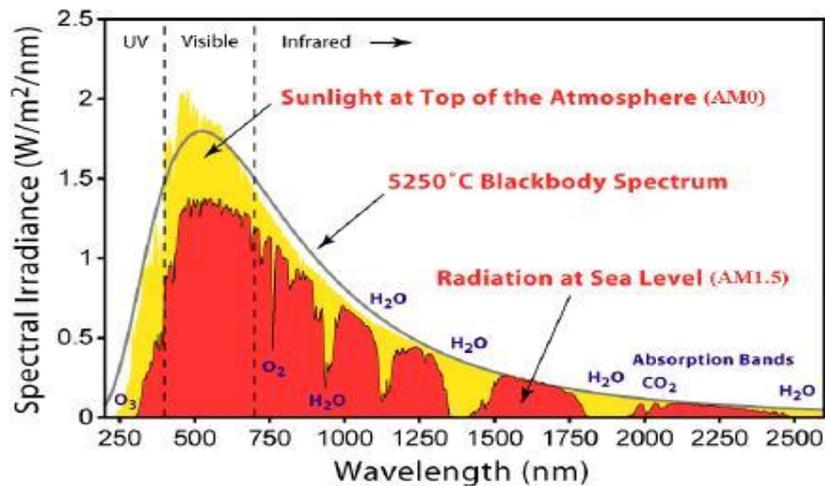
La radiazione solare viene emessa dalla fotosfera del sole ad una temperatura di 6000 K con una distribuzione spettrale vicina a quella di un corpo nero<sup>[6]</sup>. Quando questa radiazione entra nell'atmosfera terrestre, parte dell'energia incidente (10 – 45%) viene rimossa per effetti di scattering o assorbimento da parte di molecole come (ossigeno, ozono, vapore acqueo ed anidride carbonica) oppure di nuvole e particolato. Si possono distinguere tre tipi differenti di radiazione a seconda del loro percorso: la parte che colpisce direttamente la superficie terrestre è definita *radiazione diretta*, quella sottoposta a fenomeni di scattering è chiamata *radiazione diffusa* mentre la componente che viene riflessa dalla superficie terrestre è nota come *albedo*; l'insieme di queste componenti costituisce la *radiazione globale*<sup>[6]</sup>. L'irraggiamento complessivo è estremamente variabile, oltre al naturale moto apparente del sole intervengono infatti fattori come le condizioni climatiche e la composizione atmosferica. Per questo motivo le prestazioni di un modulo fotovoltaico dipendono fortemente dal sito di installazione. L'attenuazione della luce solare attraverso l'atmosfera dipende dal cammino ottico al punto di osservazione, il rapporto tra un cammino ottico stabilito e quello minimo (sole perpendicolare) è definito *Optical Air Mass* o semplicemente *Air Mass* (AM); ne consegue che il valore di AM pari a 1 corrisponde allo zenith<sup>[6]</sup>.



**Figura 1.1** - Rappresentazione del concetto di Air Mass<sup>[6]</sup>

In *figura 1.1* sono riportate le configurazioni corrispondenti a differenti valori di Air Mass. Il valore AM0 appartiene allo spettro al di fuori dell'atmosfera terrestre ed è impiegato per l'applicazione di celle solari su satelliti. AM 1.5 è invece il valore di riferimento per la calibrazione di celle e moduli fotovoltaici, corrisponde ad un angolo di  $\sim 48^\circ$  e rappresenta lo spettro tipico incidente sulla terra in condizioni soleggiate, con un irraggiamento totale di  $1 \text{ KW/m}^2$ .

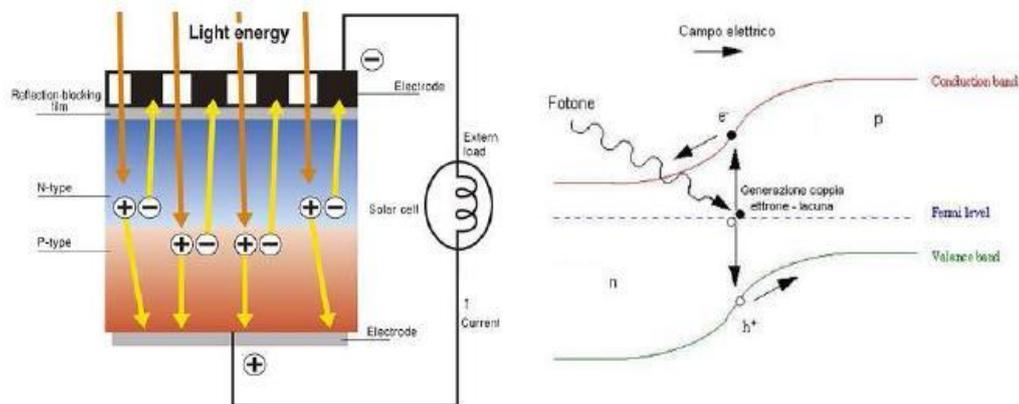
Gli spettri AM0 ed AM1.5, in termini di irraggiamento, sono riportati in *figura 1.2*; le differenze tra i due sono dovute all'assorbimento da parte dell'atmosfera terrestre.



**Figura 1.2** - Spettri Solari relativi ad AM0 ed AM1.5<sup>[6]</sup>

## 1.2 Celle fotovoltaiche

I dispositivi fotovoltaici attualmente più conosciuti e sviluppati sono costituiti dall'accoppiamento di due materiali semiconduttori; uno di tipo p, dotato cioè di un eccesso di lacune promosso dal drogaggio con elementi accettori, ed uno di tipo n, in cui è presente un'eccedenza elettronica per incorporazione di elementi donatori. L'interfaccia così formata è nota come giunzione p – n, ed ha la funzione fondamentale di produrre un campo elettrico interno (built – in potential) in grado di separare le cariche create dall'assorbimento della radiazione luminosa. Ogni fotone incidente sufficientemente energetico può quindi generare una coppia lacuna – elettrone, separati e orientati in direzioni opposte dal campo elettrico alla giunzione; si ottiene in questo modo un flusso elettronico unidirezionale in grado di produrre una corrente elettrica se collegato ad un circuito esterno.



**Figura 1.3** - Struttura di una cella solare a giunzione p-n e relativo diagramma energetico<sup>[7]</sup>

Una trattazione approfondita di questi sistemi richiede a priori l'introduzione di alcune grandezze che ne definiscano in maniera univoca le performance operative e permettano un confronto tra le diverse generazioni di celle attualmente disponibili. In questa fase introduttiva vengono quindi elencati alcuni parametri impiegati per valutare le prestazioni di tali dispositivi<sup>[8-10]</sup>.

$V_{OC}$ : indica il massimo voltaggio generato dalla cella sottoposta alla radiazione solare ed è definito *potenziale di circuito aperto*. Il range operativo di una cella va da 0 a  $V_{OC}$ , oltre questi limiti l'energia viene assorbita anziché generata.

$I_{sc}$ : *corrente di corto circuito*, rappresenta infatti la massima corrente erogabile dalla cella in condizioni di corto circuito. Comunemente si riferisce questo dato all'area illuminata, esprimendo la *densità di corrente*  $J_{sc} = I_{sc}/A$ .

**FF**: *Fill Factor o fattore di riempimento*, fornisce una misura di quanto le prestazioni di una cella si avvicinano all'idealità, espressa da FF uguale a 1. È dato dal prodotto tra il potenziale  $V_m$  e la densità di corrente  $J_m$  alla potenza massima della cella in rapporto ai rispettivi valori effettivi, secondo la relazione  $FF = J_m V_m / J_{sc} V_{oc}$ .

**EQE**: *Efficienza quantica esterna*, definita anche **IPCE**, *Incident Photon to Current Conversion Efficiency*, dipende dalla capacità di assorbimento della radiazione solare, dall'efficienza di raccolta di elettroni e dall'efficienza di separazione di carica. Si esprime tramite la relazione  $EQE = \frac{n.^{\circ} \text{coppie lacuna-elettrone estratte}}{n.^{\circ} \text{fotoni incidenti}}$

**$\eta$** : efficienza di cella, definita dal rapporto  $\eta = J_{sc} V_{oc} FF / P_s$ , con  $P_s$  che rappresenta la densità di corrente della radiazione incidente. È il parametro fondamentale per la misura della capacità di una cella di generare corrente elettrica sfruttando la radiazione solare.

Questi indici vengono universalmente impiegati per valutare la producibilità energetica delle celle solari e vengono riferiti alle cosiddette *Standard Test Conditions* oppure “*One Sun*”, definite come segue:

- irraggiamento = 1000 W/m<sup>2</sup>
- temperatura di cella = 25 °C
- spettro solare AM 1.5

La potenza massima erogata da una cella in queste condizioni viene definita **Watt picco (Wp)**, parametro impiegato per la valutazione del costo dell'energia prodotta dai sistemi fotovoltaici<sup>[1,10,11]</sup>.

### 1.2.1 Prima e seconda generazione

La tecnologia ad oggi più diffusa è quella definita di *prima generazione*, che copre circa un 80% del mercato fotovoltaico odierno<sup>[5,10,12]</sup>; essa comprende sistemi che impiegano silicio cristallino come materiale fotoattivo. Questi dispositivi sfruttano silicio mono o policristallino, che consentono efficienze del range 14 – 22% per la singola cella e tra 12% e 19% per il modulo installato (60 – 72 celle), quest'ultimo con una potenza nominale che può andare da 120 a 300 Wp<sup>[5]</sup>. I costi di questa tecnologia ad oggi rientrano nell'intervallo 0,90 – 1,50 €/Wp con un Energy Pay Back Time (EPBT), cioè il tempo necessario a recuperare il costo energetico di produzione del dispositivo, di circa due anni<sup>[5,11]</sup>. Questo valore relativamente elevato di EPBT è legato ai processi energeticamente dispendiosi per la produzione di silicio cristallino dalla necessaria purezza. Per semplificare la lavorazione ed abbassare i costi è stata quindi sviluppata una *seconda generazione* di dispositivi, basati sulla tecnologia a film sottile. Questa consiste essenzialmente nella deposizione di un sottile strato di materiale fotoattivo su substrati vetrosi o flessibili. I materiali prevalentemente utilizzati sono silicio amorfo (a-Si), diseleniuro di rame, indio e gallio (CIGS, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>) e tellurio di cadmio (CdTe). La struttura elettronica di questi materiali, differente da quella del silicio cristallino, permette l'assorbimento della radiazioni solare attraverso spessori molto inferiori rispetto ai moduli di prima generazione. Nonostante i costi inferiori questi sistemi presentano però efficienze di modulo peggiori, riportate in *tabella 1.1*, e molti di essi fanno uso di metalli rari come l'indio o inquinanti e tossici come il cadmio<sup>[5]</sup>.

*Tabella 1.1* - Efficienza moduli di seconda generazione<sup>[5]</sup>

Tecnologia a Film Sottile	Efficienza record del modulo commerciale	Efficienza record in laboratorio
a-Si	7,1%	10,4%
CdTe	11,2%	16,5%
CIGS	12,1%	20,3%

---

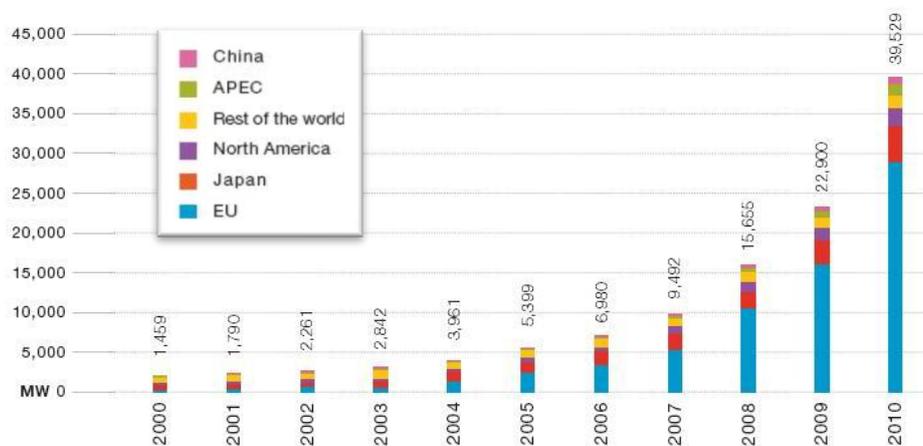
Le prime due generazioni di fotovoltaico, indipendentemente dal tipo di materiale utilizzato, seguono sostanzialmente lo stesso principio di funzionamento e presentano la medesima struttura interna, comprendono infatti dispositivi basati sulla giunzione p-n<sup>[5,7]</sup>. Tale meccanismo comporta una barriera intrinseca nelle prestazioni, nota come *limite di Shockley – Quiesser*; questa definisce la massima efficienza teoricamente ottenibile da tali celle, fissata a circa il 33% nelle condizioni operative standard<sup>[9,10,14]</sup>.

### 1.2.2 Terza generazione fotovoltaica

Per cercare di superare tale limite di efficienza sono stati studiati nuovi approcci alla conversione dell'energia solare, portando allo sviluppo di dispositivi che vengono collocati nella *terza generazione* del fotovoltaico<sup>[5,11]</sup>. Tra queste le tecnologie più promettenti sono individuate nel fotovoltaico organico e nelle celle solari sensibilizzate con coloranti organici, definite anche ibride, meglio conosciute come Dye – Sensitized Solar Cells (DSSC)<sup>[2,5-10,13-16]</sup>. Questi sistemi sono dispositivi *fotoelettrochimici*, mentre le generazioni precedenti sono basate su giunzioni p – n a stato solido, in questo caso la fase in contatto con il semiconduttore è costituita da un elettrolita (liquido, gel o polimerico). Il loro funzionamento inoltre emula il processo naturale della fotosintesi clorofilliana. Queste celle presentano costi di realizzazione ed investimento notevolmente ridotti per via delle tecniche di produzione e dei materiali impiegati, è stato infatti valutato che la soglia dei costi raggiungerà quote inferiori a 0,5 €/Wp<sup>[5,10]</sup>; l'EPBT stimato risulta inoltre inferiore all'anno<sup>[5,10,12]</sup>. Operativamente la loro efficienza di conversione, compresa nell'intervallo 8 – 12%<sup>[10]</sup> in scala di laboratorio, non varia significativamente con la temperatura e non dipende dall'angolo di incidenza dei raggi solari; fattori invece determinanti nelle celle tradizionali. I moduli sono inoltre operativi anche in condizioni di luce diffusa, possono essere colorati o trasparenti, rigidi o flessibili, queste celle risultano quindi di particolare interesse per quello che viene definito fotovoltaico integrato all'edilizia (Building Integrated Photovoltaics – BIPV)<sup>[2,5-10,13-16]</sup>.

### 1.3 Presente e futuro del fotovoltaico

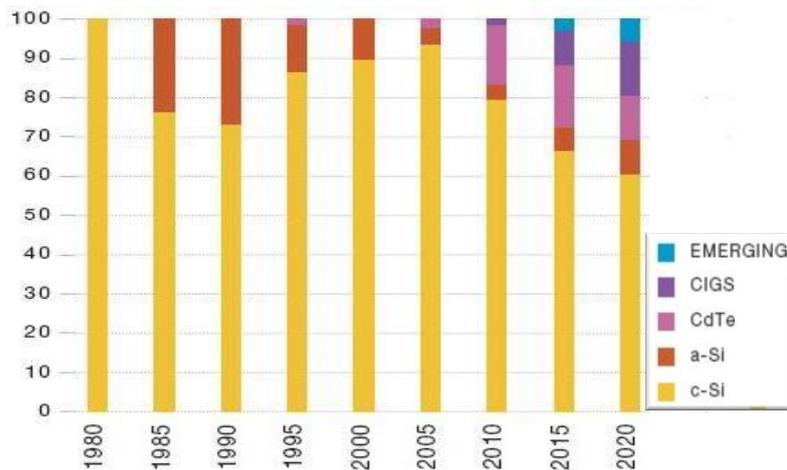
Dati recenti indicano il solare come l'energia alternativa che ha subito il più rapido incremento nel corso del 2010<sup>[3,5]</sup>; questo si è verificato principalmente per effetto di politiche di supporto ed incentivazione unite ad una sensibile diminuzione dei costi di produzione. In *figura 1.4* è rappresentata la crescita del fotovoltaico su scala globale negli ultimi dieci anni, che evidenzia la posizione predominante dell'Unione Europea con l'80% della capacità installata a livello mondiale, per una quota totale di circa 40 GW<sup>[3,12]</sup>.



**Figura 1.4** - Evoluzione della capacità fotovoltaica globale installata globale, decennio 2000 – 2010<sup>[12]</sup>

A sua volta l'UE vede al vertice Germania ed Italia, quest'ultima detentrici del record di capacità fotovoltaica installata nel corso del 2011, con un totale di 12 GW<sup>[17]</sup>. Mantenendo questo sviluppo l'intero paese potrebbe raggiungere nel 2013 la grid parity per il settore industriale, ossia il punto di pareggio tra costo dell'energia da fotovoltaico ed energia erogata dalla rete elettrica da fonti tradizionali, in anticipo rispetto alla stima complessiva UE prevista per il 2020<sup>[5]</sup>. Nonostante i positivi dati appena illustrati è evidente come siano disponibili enormi potenzialità ancora non sfruttate; fondamentale per l'espansione del fotovoltaico è senza dubbio il continuo sviluppo delle tecnologie disponibili, per incrementare le efficienze e rendere possibile la diminuzione dei costi economici ed ambientali della loro produzione. Un contributo determinante potrebbe essere fornito dai sistemi di terza generazione, che dopo oltre venti anni di ricerca stanno per fare il loro ingresso

nel mercato; la produzione dei primi moduli commerciali è infatti prevista per il 2012<sup>[5,10,12,18]</sup>. In conclusione di questa panoramica introduttiva l'attenzione viene quindi concentrata sulle realistiche prospettive di evoluzione del mercato fotovoltaico. In *figura 1.5* è riportato lo storico delle quote di mercato mondiale nel campo fotovoltaico e le relative proiezioni al 2020.



*Figura 1.5* -Evoluzione storica e proiezioni future delle quote di mercato del fotovoltaico<sup>[5]</sup>

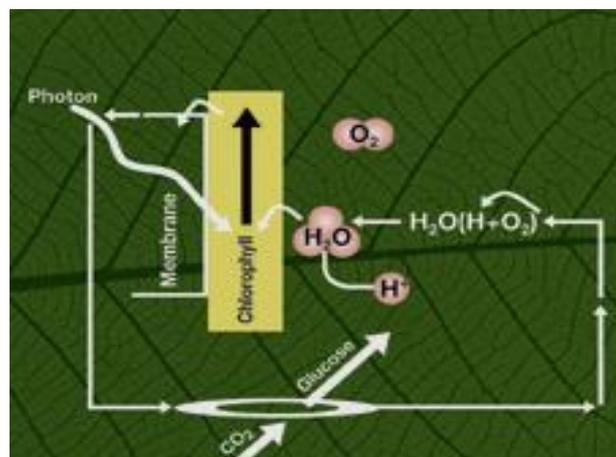
Come si può osservare i sistemi in silicio cristallino, pur continuando a dominare il mercato, sono tuttavia destinati ad un forte rallentamento, registrato già nel presente, in quanto questa tecnologia ha ormai raggiunto il limite massimo di sviluppo<sup>[5]</sup>. La tendenza inversa è invece prevista per i moduli di seconda generazione, che potrebbero raggiungere quota 33%. Questa crescita, già registrata dal 2010, viene imputata principalmente all'evoluzione della tecnologia e dei sistemi di lavorazione, fattori chiave anche per quelli che saranno i dispositivi di terza generazione. A questi ultimi viene infatti assegnata una quota stimata del 6% entro il 2020 (indicati con “*emerging*” in *figura 1.5*) valore che, pur denotando una significativa crescita rimane di per sé ridotto. Il compito fondamentale della ricerca sarà quindi quello di sviluppare e concretizzare le potenzialità ancora non realizzate di questi sistemi, il solo modo in cui essi potranno realisticamente assumere una posizione di rilievo nel panorama energetico futuro.

## CAPITOLO 2

### DYE – SENSITIZED SOLAR CELLS

#### 2.1 Celle fotoelettrochimiche

Le Dye – Sensitized Solar Cells (DSSC), conosciute anche come celle di Grätzel da colui che le introdusse agli inizi degli anni '90<sup>[16]</sup>, rappresentano un esempio emblematico di quelle che vengono definite *celle fotoelettrochimiche* (PEC)<sup>[19]</sup>. Con questo termine vengono classificati sistemi in grado generare energia elettrica dall'assorbimento della radiazione solare con meccanismi profondamente differenti rispetto ai tradizionali apparati basati sulla giunzione allo stato solido di materiali semiconduttori. Come emerge da quanto riportato nel capitolo precedente infatti, nelle tecnologie fotovoltaiche di prima e seconda generazione il materiale fotoattivo riveste il duplice ruolo di assorbimento e separazione delle cariche; fenomeno che non si verifica nelle PEC, siano esse costituite dalla tradizionale struttura semiconduttore/elettrolita/controllolettrodo oppure da sistemi polimerici<sup>[19]</sup>. Nello specifico quanto avviene nelle DSSC è un processo che, come anticipato, simula quanto osservato nelle piante durante la fotosintesi clorofilliana (*figura 2.1*).



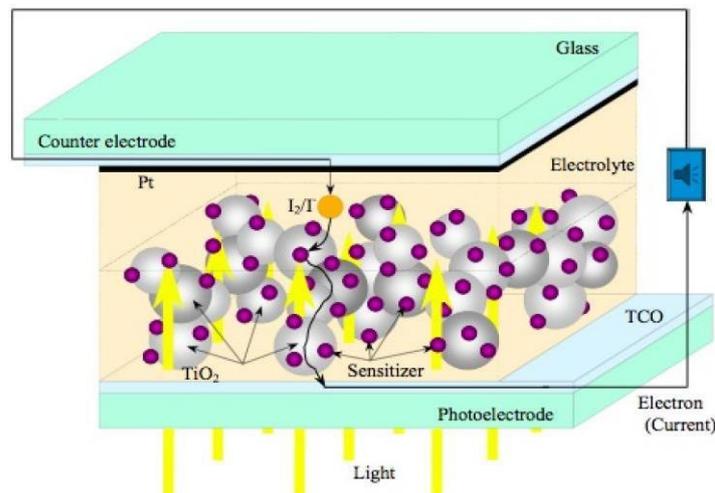
**Figura 2.1** - Meccanismo della fotosintesi clorofilliana<sup>[18]</sup>

Nelle piante la cattura della radiazione solare avviene ad opera della clorofilla, che in seguito trasferisce gli elettroni fotoeccitati ai centri di reazione della pianta, dove si ha la trasformazione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  in glucosio e  $\text{O}_2$  tramite la conversione di energia solare in energia chimica.

La struttura ed i principi che rendono possibile un simile meccanismo nelle DSSC per la produzione di energia elettrica sono mostrati di seguito.

## 2.2 Struttura e principi di funzionamento

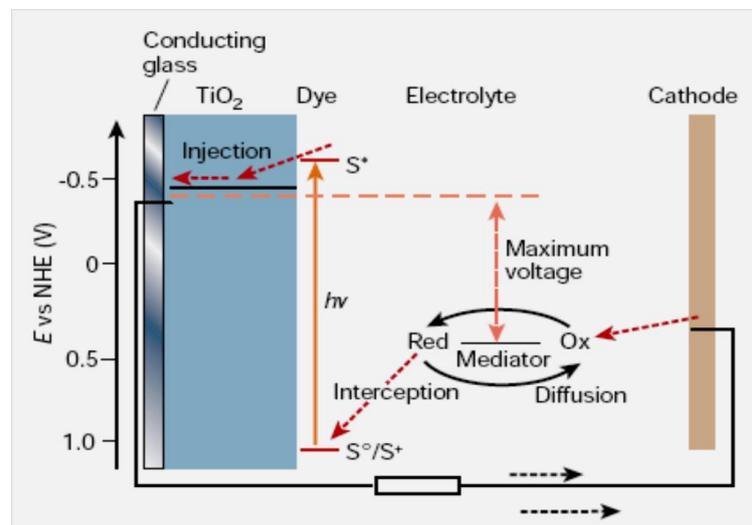
La struttura tradizionale di una cella di Grätzel viene presentata in *figura 2.2*.



**Figura 2.2** - Rappresentazione schematizzata della struttura di una DSSC

La base del sistema è costituita da uno strato mesoporoso di ossido conduttore, generalmente  $\text{TiO}_2$  nanocristallino, che forma un network continuo in grado di permettere la conduzione elettronica. Questo viene depositato su di un substrato vetroso o plastico reso conduttore tramite il rivestimento con un ossido trasparente (TCO, Transparent Conducting Oxide), comunemente ossido di stagno drogato con indio (ITO) o fluoro (FTO). L'elettrodo così formato viene quindi sensibilizzato tramite l'assorbimento di uno strato di molecole di colorante organico (*dye*) la cui funzione è catturare la radiazione solare. All'interno dello strato di  $\text{TiO}_2$  viene inoltre assorbito per capillarità un elettrolita liquido che consente il contatto elettrico; si genera così una stretta connessione tra questi tre componenti, favorita dall'elevata area di contatto

interfacciale<sup>[2,5-10,13-16,18]</sup>. Ad oggi le migliori prestazioni sono state ottenute con sistemi elettrolitici formati dalla coppia redox  $I/I_3^-$  in miscele di solventi organici; d'altra parte l'impiego di queste sostanze rappresenta uno dei fattori limitanti critici per la diffusione commerciale delle celle a colorante. Infatti l'elevato potere ossidante del mediatore redox provoca la corrosione dei componenti metallici mentre il parziale assorbimento nel visibile ( $\lambda \approx 430$  nm) del triioduro induce una minore generazione di fotocorrente. L'utilizzo di un elettrolita liquido richiede inoltre l'impiego di una sigillatura ermetica, per evitarne l'evaporazione che riduce la stabilità ed il tempo di vita della cella, contribuendo così a ridurne la stabilità ed il tempo di vita<sup>[2,5-10,13-16,18,20-22]</sup>. Il sistema è quindi completato dall'applicazione di un controelettrodo trasparente su cui è applicato uno strato di platino che agisce come catalizzatore per la coppia redox. Questa struttura rende possibile il ciclo di funzionamento riportato in *figura 2.3*.



*Figura 2.3* - Schema di funzionamento DSSC<sup>[2]</sup>

L'assorbimento della radiazione solare provoca la fotoeccitazione del dye (indicato con S) e la conseguente iniezione di un elettrone nella banda di conduzione del  $TiO_2$  costituente l'anodo, il sensibilizzante rimane quindi in forma ossidata. Quest'ultimo viene riportato allo stato fondamentale grazie al trasferimento elettronico ad opera dell'elettrolita contenente la coppia redox  $I/I_3^-$ . L'elettrone ceduto inizialmente all'anodo semiconduttore rientra a questo

punto nella cella attraverso il catodo, dopo aver fornito lavoro ad un carico esterno, andando a ridurre lo ione  $I_3^-$  formato e chiudendo così il circuito. Le reazioni coinvolte sono quindi le seguenti<sup>[6,7,9,10]</sup>:

- Fotoeccitazione del dye  $S \xrightarrow{h\nu} S^*$
- Iniezione  $e^-$  nella banda di conduzione del  $TiO_2$   $S^* \longrightarrow e^- + S^+$
- Riduzione del dye  $2S^+ + 3I^- \longrightarrow 2S + I_3^-$
- Riduzione  $I_3^-$  al controlettrodo  $I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$

Complessivamente non si verifica nessuna trasformazione chimica, l'unica trasformazione è quella di energia solare ad energia elettrica.

### 2.3 Componenti

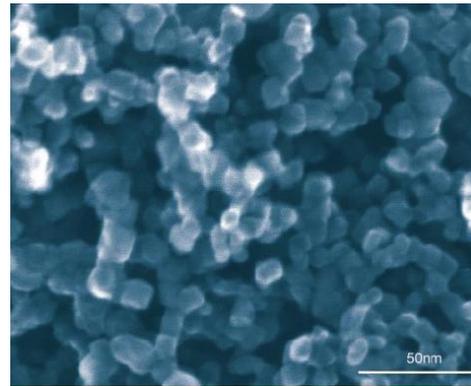
Il corretto funzionamento di una DSSC deriva dall'ottimizzazione dei materiali e dalla profonda sinergia che si instaura tra di essi. Assume quindi fondamentale importanza la conoscenza di ogni singolo componente della cella, al fine di poterne migliorare costantemente l'efficienza e di conseguenza incrementare le prestazioni dell'intero dispositivo. Vengono di seguito rapidamente presentati i singoli costituenti di una cella di Grätzel.

#### 2.3.1 Anodo di $TiO_2$ nanostrutturato

L'origine della svolta alla base dello sviluppo delle DSSC è rappresentata principalmente dall'impiego di un elettrodo di  $TiO_2$  mesoporoso (dimensione dei pori 5 – 50 nm), la cui struttura viene mostrata nella micrografia al microscopio elettronico di *figura 2.4*. Questo strato di nanoparticelle di ossido costituisce uno strumento estremamente efficace per incrementare la cattura di radiazione solare da parte del monostrato di colorante adsorbito.

Infatti l'enorme incremento di area superficiale, dato dalla porosità, fa in modo che la luce che penetra all'anodo percorra in realtà centinaia di strati di sensibilizzante, al contrario di quanto avviene in un comune semiconduttore omogeneo.

Un secondo ruolo fondamentale è quello di raccolta e trasporto di cariche, reso possibile grazie alla struttura nanocristallina, tramite la quale gli elettroni iniettati dal sensibilizzante raggiungono il circuito esterno mantenendo il loro potenziale elettrochimico. Punto di forza di questo elemento è inoltre la tecnica



*Figura 2.4 - Micrografia SEM strato TiO<sub>2</sub> nanocristallino<sup>[12]</sup>*

impiegata per la deposizione, la più comune è infatti la serigrafia (screen printing), metodo affidabile ed economico che può essere impiegato su differenti tipi di substrati anche di grandi dimensioni<sup>[10]</sup>. Affinchè l'anodo ceramico presenti le caratteristiche indicate è però necessario un preciso controllo strutturale e morfologico. In primo luogo la titania è presente nella fase cristallina anatasio, in quanto essa presenta proprietà di conduzione elettronica migliori rispetto al rutilo, oltre ad un più elevato band gap che si traduce in un maggior  $V_{OC}$  di cella. È inoltre determinante un compromesso ottimale tra porosità e spessore del film. La diminuzione della dimensione dei pori permette infatti l'assorbimento di più elevate quantità di dye, ma può a sua volta rendere difficoltosa la diffusione dell'elettrolita al suo interno. Allo stesso modo spessori elevati corrispondono a una più consistente presenza di sensibilizzante e quindi all'incremento dell'assorbimento fotonico. Oltre una certa soglia si ha tuttavia una perdita di efficienza causata dall'incremento delle resistenze in serie e dell'incapacità di penetrazione della luce negli ultimi strati<sup>[23,24]</sup>. Ad oggi le migliori prestazioni sono state registrate utilizzando la struttura tradizionale illustrata, uno strato spesso circa 10  $\mu\text{m}$  di particelle di TiO<sub>2</sub> con dimensioni medie di 20 nm e porosità del 50 – 60%<sup>[10]</sup>. L'evoluzione di questo componente prevede inoltre possibili varianti, come l'applicazione di un ulteriore strato definito “scattering layer” con particelle di dimensioni maggiori per aumentare il cammino ottico della radiazione incidente e quindi la sua interazione con il dye; in questo caso viene impiegato anche rutilo per il suo maggiore indice di rifrazione<sup>[10,25]</sup>.

Lo strato semiconduttore può essere depositato sia su substrati rigidi (vetri) che flessibili (polimeri o lastre metalliche). Questa varietà di possibili substrati rappresenta uno dei punti di forza di questo tipo di dispositivi. La ricerca attuale è inoltre particolarmente rivolta all'ottimizzazione morfologica dello strato mesoporoso tramite strutture con un più elevato grado di ordine, come ad esempio nanotubi, che assicurino un più efficiente trasporto di carica<sup>[10,13,24]</sup>.

### 2.3.2 Colorante sensibilizzante

Il colorante impiegato come fotosensibilizzante rappresenta un altro componente cruciale di una cella di Grätzel e per svolgere il suo ruolo in condizioni ottimali deve possedere le seguenti caratteristiche<sup>[2,5-10,13-16,18]</sup>:

- Lo spettro di assorbimento del dye deve coprire l'intera regione del visibile e parte del vicino infrarosso (NIR) per poter assorbire la quantità maggiore possibile di radiazione incidente.
- Struttura chimica con gruppi funzionali come carbossilati, fosfonati o solfonati che permettano una forte interazione con superficie del semiconduttore.
- Uno stato eccitato del dye ( $S^*$ ) ad un livello energetico più elevato rispetto alla banda di conduzione dello strato di  $TiO_2$ , per avere un efficiente trasferimento elettronico all'interno del semiconduttore.
- Non aggregarsi all'interfaccia con il semiconduttore, sfavorevole per le prestazioni della cella. L'aggregazione può essere evitata attraverso l'ottimizzazione della struttura molecolare del dye e l'aggiunta di coadsorbenti.
- Fotostabilità del sensibilizzante, oltre al stabilità termica ed elettrochimica, necessarie per completare il numero di cicli di funzionamento richiesto in condizioni operative.

Ad oggi le migliori prestazioni di queste celle sono state ottenute impiegando complessi polipiridinici a base di rutenio, che hanno reso possibili efficienze superiori al 10%.

Questi composti comportano tuttavia anche significativi svantaggi come l'elevato costo e la ridotta disponibilità del metallo, oltre ad un certo impatto ambientale<sup>[10]</sup>. Per questo sono innumerevoli gli studi su sistemi alternativi che permettano una maggiore economicità e facilità di sintesi, uniti a migliori caratteristiche operative. Una possibile evoluzione futura prevede la sostituzione del colorante in favore dei cosiddetti “quantum dots”<sup>[10,20,21]</sup>, cioè semiconduttori in forma di particelle nanometriche (<30 nm), dotati di straordinarie proprietà come la modulazione dello spettro di assorbimento al variare delle dimensioni e la capacità di generare molteplici coppie elettrone – lacuna per singolo fotone assorbito, che permettono così efficienze molto elevate.

### 2.3.3 Elettrolita

La funzione principale del sistema elettrolitico consiste nel trasferire elettroni allo stato ossidato delle molecole di dye, che provengono dal semiconduttore, completando così il circuito elettrochimico interno alla cella. Deve possedere una buona stabilità chimica, una ridotta viscosità ed essere un buon solvente per il mediatore redox ed i vari additivi presenti; senza tuttavia causare il desorbimento del dye dallo strato di semiconduttore o il parziale distacco di quest'ultimo dalla base di vetro<sup>[10,18]</sup>. Come già anticipato il sistema standard basato sulla coppia  $I^-/I_3^-$  presenta problemi di corrosione e volatilità che limitano la diffusione di questi dispositivi. Queste difficoltà sono state affrontate seguendo due vie alternative<sup>[10]</sup>. La prima consiste nel mantenere l'utilizzo della medesima coppia redox migliorando le proprietà della matrice in cui viene disciolta. L'impiego di gel o polimeri ricavati dagli stessi solventi liquidi non ha dato risultati totalmente soddisfacenti, in quanto questi sistemi quasi – solidi riducono fortemente la mobilità ionica<sup>[10]</sup>. Una soluzione più concreta e attualmente molto diffusa è il ricorso ad un nuovo tipo di solventi non volatili, i liquidi ionici, ossia sali allo stato liquido<sup>[25]</sup>. I più impiegati sono i sali di imidazolo, di uso comune in applicazioni elettrochimiche, che permettono buone prestazioni fotovoltaiche e resistenza.

Sono stati inoltre recentemente sviluppati nuovi sistemi basati su miscele eutettiche, nell'ottica di ridurre i punti di fusione dell'elettrolita non volatile e ridurre in questo modo i problemi di trasporto ionico all'interno della cella; risultati promettenti hanno fornito efficienze superiori all'8%<sup>[10]</sup>. Una seconda via consiste invece nel rinunciare all'impiego della coppia  $I^-/I_3^-$ , nonostante sia quella che fornisce le migliori prestazioni, ricorrendo a sistemi organici solidi oppure a coppie redox alternative. I primi comprendono diversi tipi di molecole e polimeri, in cui le cariche positive non si muovono più per diffusione bensì per un meccanismo di "salto" (hopping) tra molecole o frammenti di catene vicine<sup>[26]</sup>. La ricerca di nuovi sistemi elettrolitici polimerici è attualmente molto attiva, tuttavia il loro impiego necessita di una ottimizzazione del contatto tra il polimero e lo strato anodico di  $TiO_2$ , necessario per avere una corretta interazione fra semiconduttore, dye ed elettrolita<sup>[10]</sup>. Come coppie redox alternative sono attualmente analizzati sistemi basati su metalli di transizione, come complessi di  $Cu(I)/(II)$ ,  $Ni(III)/(IV)$  oppure  $Co(II)/(III)$ ; tuttavia i risultati più incoraggianti sono stati raggiunti con specie molecolari simili alla coppia  $I^-/I_3^-$ <sup>[11]</sup>, come  $SCN^-/(SCN)_3^-$  e  $Br^-/Br^-$ <sup>[10]</sup>.

### 2.3.4 Controelettrodo

Il controlettrodo è l'ultimo importante componente che completa una DSSC<sup>[2,5-10,13-16,18]</sup>. Il sistema più impiegato è composto da un vetro rivestito di ossido conduttore (FTO), a sua volta ricoperto di platino come catalizzatore, che presenta ad oggi la maggiore attività elettrocatalitica per la riduzione del triioduro. La scarsa abbondanza e l'elevato costo hanno tuttavia indotto la ricerca verso nuovi sistemi catalitici. È stato quindi testato l'impiego di carbon black e grafite, così come di nanotubi di carbonio, per le loro potenzialità di conduzione elettronica ed effetto catalitico, tuttavia i risultati non hanno raggiunto il 5% di efficienza. Allo stesso modo prove su polimeri conduttori non sono state incoraggianti, soprattutto in termini di stabilità e durata nel tempo<sup>[10]</sup>. Nell'ambito dell'evoluzione verso dispositivi flessibili ha fornito promettenti risultati catalizzatore costituito da nanoparticelle di CoS elettrodepositate su un substrato in ITO/PEN, questo ha infatti permesso di

raggiungere le stesse prestazioni ottenute con il Pt a parità di supporto, cioè un'efficienza del 6,5%; mostrando inoltre elevate proprietà di resistenza a stress luminosi e termici<sup>[38]</sup>.

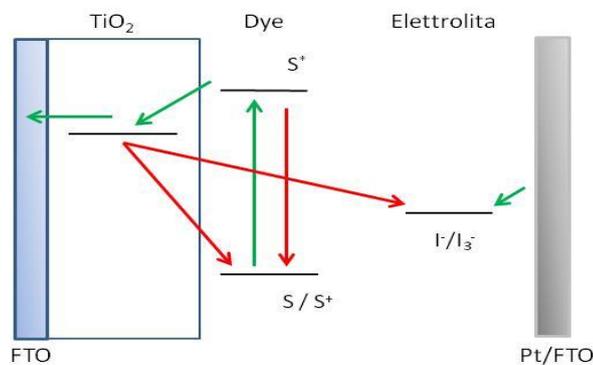
## 2.4 Considerazioni conclusive

Dalle analisi riportate, risulta evidente come le di Grätzel siano costituite da sistemi molecolari le cui proprietà e potenzialità sinergiche superano ampiamente quanto atteso dalla sola somma dei singoli componenti<sup>[10]</sup>. La semplicità di questi dispositivi è solo apparente, il loro funzionamento risulta in realtà contraddistinto da una forte complessità che rende ancora oggi lontana una loro completa e profonda comprensione dei loro meccanismi operativi. Dal momento della loro scoperta le DSSC hanno subito una crescente evoluzione in termini di durata e stabilità operative, con l'individuazione di numerosi nuovi possibili componenti che potrebbero incrementarne sensibilmente l'efficienza<sup>[10]</sup>. L'obiettivo principale della ricerca rimane attualmente l'identificazione dei fattori limitanti le performance di questi sistemi. Il *blocking layer*, oggetto del presente studio, rappresenta un componente funzionale all'incremento delle prestazioni in quanto permette di ottimizzare dell'interfaccia tra il supporto conduttore, lo strato di TiO<sub>2</sub> nanocristallino e l'elettrolita. Il capitolo seguente sarà quindi incentrato su questo elemento, la sua funzione e le problematiche che hanno portato a focalizzare su di esso l'intera attività sperimentale.

## CAPITOLO 3 IL BLOCKING LAYER

### 3.1 Fenomeni di ricombinazione elettronica

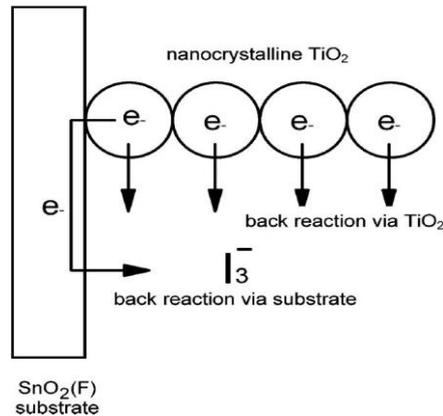
Elemento fondamentale per l'efficiente operatività di una cella di Grätzel è un flusso elettronico unidirezionale tra i suoi diversi componenti. Il processo è però soggetto a reazioni parassite, note come “back transfer”, che provocano perdite energetiche ed il crollo delle prestazioni di cella<sup>[2,5-10,13-16,18]</sup>. Queste coinvolgono sostanzialmente la ricombinazione degli elettroni iniettati nello strato di semiconduttore con gli stati ossidati della coppia redox nel sistema elettrolitico e del dye, oltre al rilassamento spontaneo dello stato eccitato di quest'ultimo<sup>[2,5-10,13-16,18,28-33]</sup>. In *figura 3.1* viene riproposto lo schema relativo ai trasferimenti elettronici che si verificano all'interno di una DSSC: in verde viene indicata la normale sequenza operativa mentre in rosso sono indicati i fenomeni di back transfer trattati.



**Figura 3.1** - Trasferimenti elettronici – Back Transfer

Studi dettagliati<sup>[10]</sup> hanno stabilito che i fenomeni riguardanti la ricombinazione con il colorante ossidato competono con la corretta rigenerazione ad opera dell'elettrolita, a causa di cinetiche paragonabili. Il back transfer più importante può tuttavia avere origine tra l'elettrone fotoiniettato nello strato di TiO<sub>2</sub> nanocristallino e lo ione I<sub>3</sub><sup>-</sup>, stato ossidato del sistema elettrolitico. In contrasto con i fenomeni di bulk riscontrati nelle tradizionali

celle fondate sulla giunzione p – n, nelle DSSC la ricombinazione elettronica è quindi un processo prevalentemente interfacciale<sup>[34]</sup>. La reazione in esame può verificarsi attraverso due differenti processi definiti *diretto* e *indiretto*: il primo coinvolge l'interfaccia  $\text{TiO}_2 / \text{I}_3^-$ , mentre il secondo ha luogo al contatto  $\text{TCO} / \text{I}_3^-$ <sup>[28-30]</sup>. I due meccanismi sono schematizzati in *figura 3.2*.



**Figura 3.2** - Schematizzazione back transfer ione  $\text{I}_3^-$ , processo diretto ( $\text{TiO}_2$ ) e indiretto (TCO)<sup>[28]</sup>

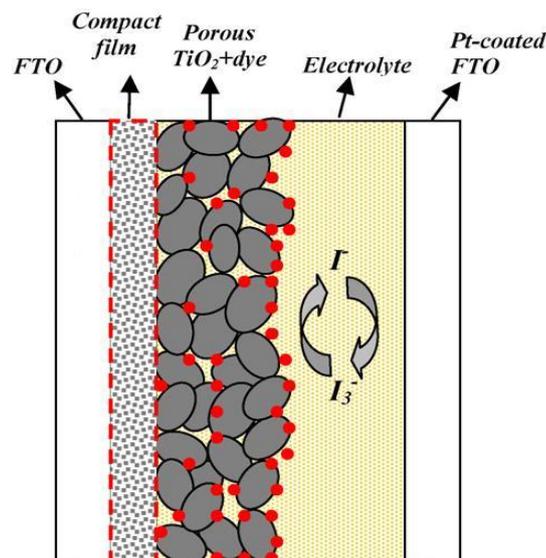
- Back transfer diretto  $2e^-_{\text{TiO}_2} + \text{I}_3^- \longrightarrow 3\text{I}^-$
- Back transfer indiretto  $2e^-_{\text{TCO}} + \text{I}_3^- \longrightarrow 3\text{I}^-$

Il processo indiretto, sottostimato per anni, dopo studi approfonditi risalenti alla prima metà degli anni 2000<sup>[28-30,35]</sup> è stato identificato come il principale meccanismo attraverso cui ha origine il fenomeno di back transfer, che avviene quindi prevalentemente all'interfaccia TCO/elettrolita. Questo è dovuto alla struttura stessa dello strato di  $\text{TiO}_2$  nanocristallino. La sua porosità infatti, non assicura il totale ricoprimento del substrato e permette quindi la percolazione dell'elettrolita, promuovendo così il trasferimento elettronico<sup>[28-30]</sup>. È stato inoltre verificato che nel caso delle celle che impiegano sistemi elettrolitici allo stato solido tali fenomeni vengono accentuati, portando ad una più drammatica diminuzione delle prestazioni<sup>[10]</sup>. Appare quindi evidente come il controllo dell'interfaccia TCO/elettrolita necessario a bloccare la ricombinazione possa rivestire un ruolo primario nell'incremento delle prestazioni operative delle DSSC. Ad oggi sono stati testati vari sistemi per la soppressione di questo fenomeno, tra cui l'aggiunta di additivi alla soluzione elettrolitica o di

coadsorbenti, è stato inoltre stabilito come il colorante stesso possa fornire un primo importante contributo<sup>[10]</sup>. I risultati più significativi sono stati tuttavia ottenuti tramite l'applicazione di un film denso interposto tra il substrato e la titania porosa, definito “*blocking layer*”<sup>[10,28,31,33,36]</sup>. Questo elemento verrà quindi di seguito trattato approfonditamente esponendo principi di funzionamento, tecniche di deposizione e stato di avanzamento della ricerca.

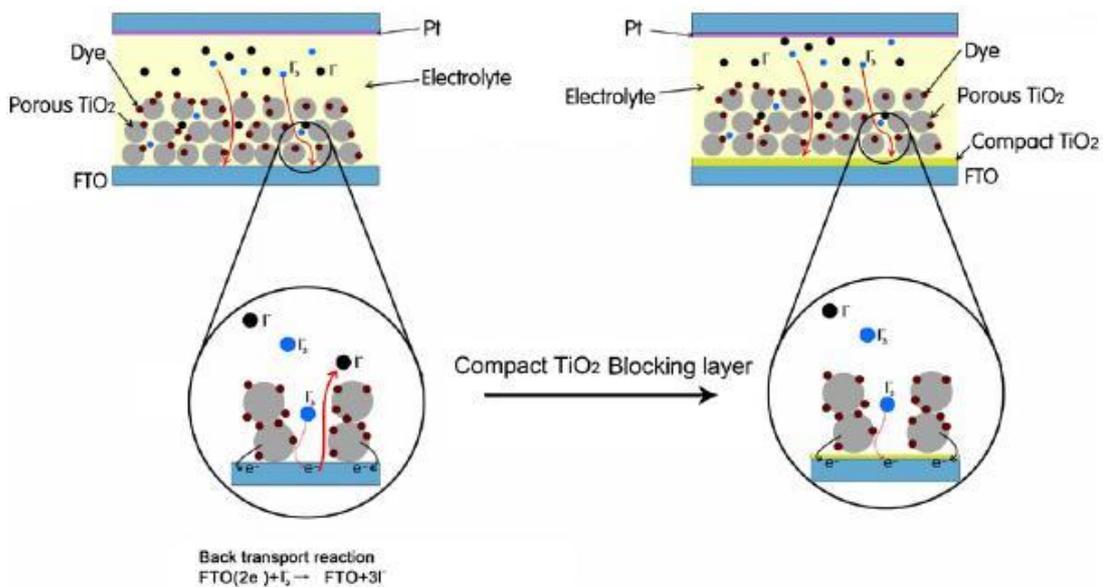
### 3.2 Principi Operativi

Come già introdotto, con il termine *blocking layer* (BL) si identifica un film impiegato come rivestimento del substrato conduttore, comunemente FTO, con lo scopo di bloccare la reazione di back transfer elettronico tra quest'ultimo e la specie redox elettrolitica,<sup>10,28]</sup>. Anche in questo caso viene generalmente impiegato  $\text{TiO}_2$ , tuttavia sono stati recentemente testati vari materiali, come  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[37]</sup>,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e nanocompositi di grafene e titania<sup>[10,39,40]</sup>. Indipendentemente dal materiale impiegato, la sua struttura deve però essere più densa e compatta rispetto alla titania mesoporosa che viene su di esso depositata, in modo da evitare fisicamente il contatto diretto tra FTO e l'elettrolita in percolazione. La struttura schematica di una cella di Grätzel comprensiva del blocking layer è riportata in *figura 3.3*.



**Figura 3.3** - Rappresentazione schematica di una DSSC con blocking layer (Compact film)<sup>[37]</sup>

Per questa sua caratteristica tale componente viene anche definito in letteratura semplicemente strato compatto o denso<sup>[27,33,37,39,41-43]</sup>; il termine isolante è invece impiegato impropriamente in quanto la sua applicazione deve comunque assicurare la conduzione elettronica, essenziale per completare il corretto ciclo operativo della cella<sup>[27,44]</sup>. A tale scopo la fase cristallina utilizzata è ancora una volta anatasio, per via delle migliori proprietà di conduzione specifiche. Questo strato compatto è inoltre per definizione un film sottile. Lo spessore ridotto infatti permette di conservare un'elevata trasparenza dell'anodo, fondamentale per non limitare di radiazione assorbita dalla cella, ed evita la formazione di resistenze in serie al trasferimento elettronico nel circuito esterno. In *figura 3.4* viene schematizzata la principale funzione del blocking layer nei confronti della ricombinazione con  $I_3^-$ <sup>[39]</sup>.



**Figura 3.4** - Fenomeni all'interfaccia FTO/elettrolita, effetto del blocking layer<sup>[39]</sup>

In assenza del blocking layer, come già illustrato, ioni  $I_3^-$  (*punti azzurri*) presenti nell'elettrolita possono penetrare nella struttura porosa della titania fino alla superficie dell'FTO, raccogliendo elettroni via back transfer e riducendosi a  $I^-$  (*punti neri*). L'applicazione del blocking layer inibisce invece il contatto fisico tra l'elettrolita e l'ossido conduttore, teoricamente prevenendo il verificarsi della ricombinazione e portando ad un incremento della corrente di corto circuito della cella.

Questa non è tuttavia l'unica conseguenza all'applicazione del film denso di titania, ad esso viene infatti attribuito l'incremento dell'adesione tra lo strato superiore di titania mesoporosa ed il supporto. Questo è possibile per un duplice effetto di compatibilità dei materiali ( $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ) unito all'intrinseca rugosità del film sottile che permette un efficace aggraffaggio.<sup>[35,40,42,45,51]</sup> La migliore adesione determina inoltre un aumento di area di contatto, che può comportare una maggiore efficienza di trasporto di carica al circuito esterno, per via dell'aumento dei punti di collegamento tra lo strato di  $\text{TiO}_2$  poroso e il TCO, e quindi delle possibili vie di trasferimento per gli elettroni foto iniettati<sup>[37,39,45,46,47]</sup>. Ulteriore influenza si ha sulle caratteristiche ottiche della cella: per effetto del blocking layer sarebbe infatti possibile un incremento della trasmittanza del supporto e quindi maggiore interazione con la radiazione solare<sup>[27,45]</sup>. L'applicazione di questo film potrebbe quindi comportare un aumento delle prestazioni di cella non solo come conseguenza della soppressione delle reazioni di ricombinazione, ma anche per effetto dell'incremento della radiazione assorbita e dell'efficienza di trasferimento di carica al circuito esterno. La conoscenza attuale di questi fenomeni, spesso lacunosa, non permette tuttavia di definire e distinguere con certezza i reali effetti di questo componente e dei meccanismi che li governano.

### 3.3 Stato dell'arte

Le poche e spesso discordanti informazioni sul blocking layer in letteratura hanno origine principalmente dalla complessità dei processi interagenti nel sistema FTO/BL/elettrolita. In primo luogo la caratterizzazione strutturale di film sottili risulta notevolmente più problematica rispetto ai materiali tradizionali, richiedendo generalmente tecniche avanzate, complesse e costose. Ne è un esempio in particolare una caratteristica fondamentale come la porosità, stimata nella gran parte dei casi solamente in maniera indiretta tramite la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Questo porta ad un numero insufficiente di estese caratterizzazioni morfologiche e di precise correlazioni tra tecniche di deposizione, struttura del film e performance finali.

L'analisi di queste ultime, e quindi delle potenzialità operative, è fortemente penalizzata dalla complessità nell'osservazione dei fenomeni che si verificano all'interno delle celle di Grätzel. I test vengono generalmente condotti in condizioni che simulano la normale operatività (standard AM 1.5) attraverso l'ausilio di tecniche elettrochimiche come la già citata spettroscopia di impedenza, che presentano elevate potenzialità ma altrettanto marcate difficoltà nell'interpretazione univoca dei dati sperimentali. L'effetto generalmente attribuito all'applicazione del blocking layer corrisponde ad un incremento di  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$ , la principale fonte di discordanze in letteratura è tuttavia la giustificazione alla base delle prestazioni osservate. Il lavoro di Cameron e Peter<sup>[30]</sup>, così come altri studi<sup>[26,31,32,34,48]</sup>, attribuisce quanto osservato solamente al blocking effect, cioè all'effettiva soppressione dei fenomeni di ricombinazione all'interfaccia. Differenti osservazioni, confermate in numerosi casi, introducono invece una separazione dei due fenomeni; l'aumento di  $V_{OC}$  viene infatti ricondotto all'inibizione del back transfer, mentre l'incremento di  $J_{SC}$  è attribuito alla migliore adesione al substrato<sup>[37,39,45-47]</sup>. Minore importanza viene invece assegnata all'incremento di trasmittanza, osservato solamente negli studi condotti da B. Yoo<sup>[27,45]</sup>, che tuttavia pone tale fenomeno come principale responsabile dell'incremento di fotocorrente generata dalla cella, attribuendo un ruolo marginale alla riduzione del back transfer. Sono inoltre presenti studi in cui il contributo del blocking layer viene messo in discussione nel caso di utilizzo della coppia redox  $I^-/I_3^-$ , o più generalmente di elettroliti in fase liquida, in quanto la cinetica di ricombinazione in questi casi sarebbe trascurabile<sup>[10,48]</sup>. L'approfondimento effettuato sulle conoscenze attualmente sviluppate fornisce quindi una visione di come la comprensione delle caratteristiche ottimali di questo film e di come esso possa operare all'interno di un DSSC sia ancora confusa e incompleta sotto molti aspetti.

## CAPITOLO 4

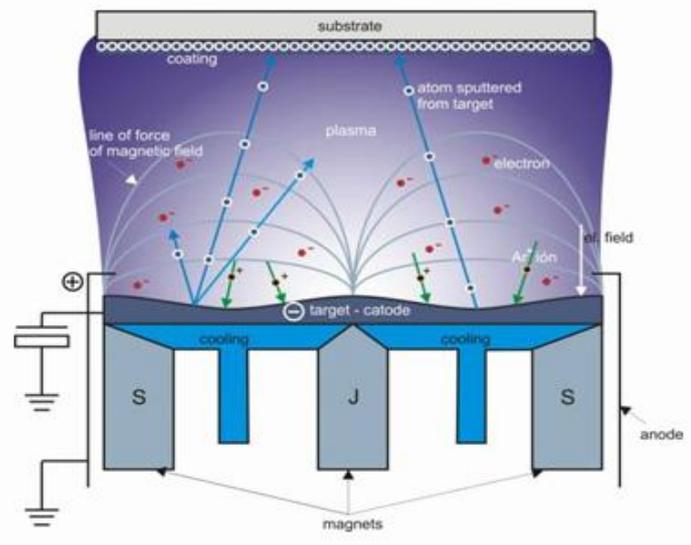
### TECNICHE DI DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI TiO<sub>2</sub>

Come introdotto nel capitolo precedente, le prestazioni operative attribuite al blocking layer sono dettate principalmente dalla sua struttura, densa e compatta rispetto allo strato superiore di titania mesoporosa, depositato per serigrafia. Assume quindi estrema importanza il processo di sintesi e deposizione di questo film, da cui derivano interamente le sue caratteristiche morfologico – strutturali tra cui spessore, rugosità, trasparenza, adesione al substrato e densità. Sono inoltre determinanti elementi di interesse industriale come l'applicabilità su supporti di grandi dimensioni, la ripetibilità delle deposizioni e soprattutto i costi di processo. Tipicamente i film sottili possono essere depositati attraverso varie tecniche classificabili sostanzialmente in due categorie: *dry o wet methods*. I *dry processes*, che comprendono CVD (Chemical Vapor Deposition) e PVD (Physical Vapor Deposition), trovano diffusa applicazione per l'applicazione del blocking layer<sup>[34,42,46,48,49]</sup>. Queste tecniche consentono elevate uniformità e ripetibilità di deposizione, un preciso controllo dello spessore e l'ottenimento di materiali altamente puri e resistenti; sono inoltre applicabili a substrati di grandi dimensioni. Il loro principale limite è tuttavia costituito dagli elevati costi operativi. Ugualmente diffusi sia in scala di laboratorio che a livello industriale sono i processi in soluzione o *wet processes*, distinti da una marcata economicità rispetto ai precedenti, che non pregiudica tuttavia l'ottenimento di film ad alte prestazioni. In questa categoria rientrano le tecniche di dip coating e spin coating impiegate in questo lavoro sperimentale. A seguire è quindi riportata presentazione di alcune tra le tecniche più comunemente impiegate per la deposizione del blocking layer. Particolare attenzione viene riservata ai processi posti a confronto nel corso della tesi.

## 4.1 Tecniche di deposizione

### 4.1.1 Sputtering

La deposizione per sputtering è una delle tecniche PVD più diffuse per depositare film sottili su substrati di diversa natura e per molteplici applicazioni. La tecnica consiste nell'estrazione di atomi o frammenti molecolari, da un materiale sorgente definito target, per effetto della collisione con ioni sufficientemente energetici<sup>[50]</sup>. Ciò è possibile applicando una tensione ad un gas rarefatto, normalmente Argon, che viene ionizzato per effetto delle cariche libere presenti. Gli ioni così prodotti danno origine a collisioni a cascata che formano un plasma e, accelerati dal campo elettrico, sono attirati dal target costituito dal materiale da depositare. L'impatto con esso dà origine all'espulsione di atomi che andranno a rivestire il supporto. In *figura 4.1* è rappresentata la schematizzazione dei fenomeni illustrati.



*Figura 4.1* - Rappresentazione schematizzata del processo di sputtering

Le tecniche di deposizione per sputtering sono molteplici<sup>[50]</sup>, la più semplice è chiamata “DC Glow Discharge Sputtering”, con la quale non è tuttavia possibile depositare materiali isolanti. Il problema è risolto nel sistema “RF Sputtering” che sfrutta corrente alternata con la frequenza delle onde radio.

Evoluzioni più sofisticate e costose utilizzano fasci collimati di ioni, il cosiddetto “Ion Beam Sputtering”, in sostituzione al plasma o alla scarica elettrica, che permettono migliori efficienze di deposizione ed erosione uniforme del target. Sono inoltre disponibili dispositivi che prevedono il confinamento del plasma, come il “Magnetron Sputtering”, che aumenta notevolmente la velocità di deposizione. Un’ulteriore sviluppo della tecnica consiste nell’introduzione di gas reattivi in camera di deposizione (Reactive Sputtering), che ha reso possibile l’applicazione per ossidi e nitruri. Nonostante la versatilità delle tecniche di sputtering, e l’elevata qualità dei film ottenuti, gli svantaggi collegati all’applicazione di questa tecnica in campo industriale corrispondono inevitabilmente con gli alti costi legati all’attrezzatura, alla formazione dell’alto vuoto in camera di deposizione, oltre alla necessità di un target denso e resistente.

#### 4.1.2 Spray pyrolysis

La spray pyrolysis è una tecnica che prevede la deposizione di film sottili tramite lo spruzzo di una soluzione di precursori dei cationi di interesse sul supporto, posto su di una superficie riscaldata, dove i costituenti reagiscono a formare il composto desiderato. Tale processo è stato ampiamente impiegato per la deposizione di film conduttivi su vetro come  $\text{SnO}_x$ ,<sup>[51]</sup> e si presta in modo particolare all’applicazione di film di ossidi, come il blocking layer in esame. In un contesto generale le tecniche di deposizione via spray possono essere classificate in quattro categorie riassunte a seguire, a seconda del processo di formazione del film<sup>[51]</sup>.

**Processo A:** in questo caso le gocce si depositano sulla superficie calda dove il solvente evapora, lasciando così un solido che può reagire una volta essiccato.

**Processo B:** a differenza della situazione precedente il solvente evapora prima che le gocce raggiungano la superficie, le particelle asciutte si raccolgono quindi sul substrato dove si forma il film.

**Processo C:** il solvente evapora mentre le gocce si avvicinano al substrato, il solido a sua volta rammollisce e vaporizza, diffondendo al substrato e

costituendo così il film. Questo processo viene perciò identificato come una effettiva deposizione chimica in fase vapore (CVD)<sup>[51]</sup>.

**Processo D:** In quest'ultimo caso l'intera reazione avviene in fase vapore.

Le principali modalità di deposizione corrispondono tuttavia ai processi A e B; lo schema generale di un apparato strumentale per spray pyrolysis è rappresentato in figura 4.2.

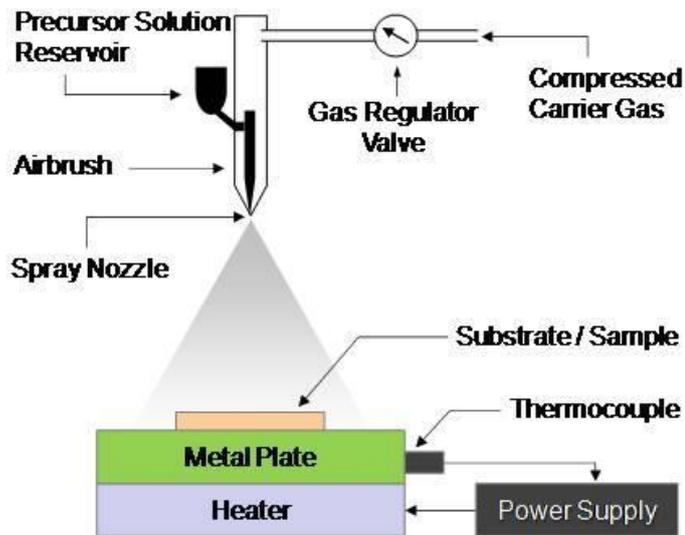


Figura 4.2 - Schema generale apparato di un apparato per spray pyrolysis

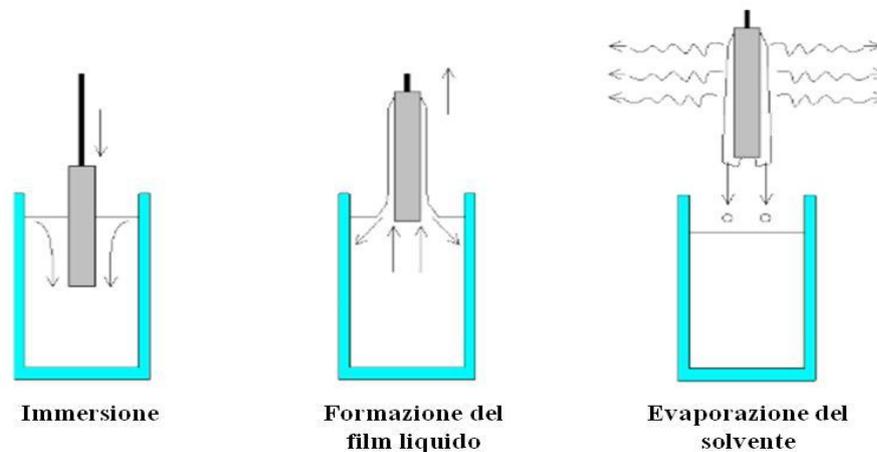
In base alla configurazione dell'apparato ed alla natura del processo, cambiano le variabili critiche per le caratteristiche finali del film depositato. Velocità di emissione e composizione del gas di trasporto e della soluzione di precursore, temperatura ambiente e del substrato, dimensione delle gocce e distanza ugello – substrato sono infatti parametri determinanti per il processo.

I reagenti impiegati sono inoltre selezionati in modo tale che i prodotti differenti da quelli desiderati vengano allontanati alla temperatura di deposizione. La deposizione tramite spray pyrolysis rappresenta in conclusione un metodo estremamente valido per la sintesi di film sottili, consentendo un elevato controllo e ripetibilità della morfologia e dello spessore. L'impiego in campo elettronico richiede tuttavia l'utilizzo di soluzioni a bassa concentrazione e ridotte velocità di deposizione. Evaporazione e reazione rapide porterebbero infatti alla formazione di un elevato numero di grani cristallini di ridotte dimensioni, non favorevoli a questo tipo di applicazioni.

L'ottenimento di film con buone caratteristiche di conduzione elettronica incide quindi significativamente sul costo finale del processo.

### 4.1.3 Dip coating

La tecnica del dip coating può essere descritta come un processo in cui la deposizione avviene per immersione del substrato in un liquido, permanenza in condizioni e tempi definiti ed infine estrazione a velocità controllata. La schematizzazione del processo è riportata in *figura 4.3*.



*Figura 4.3* - Fasi del processo di dip coating

La deposizione si sviluppa sostanzialmente in tre fasi<sup>[52,53]</sup>:

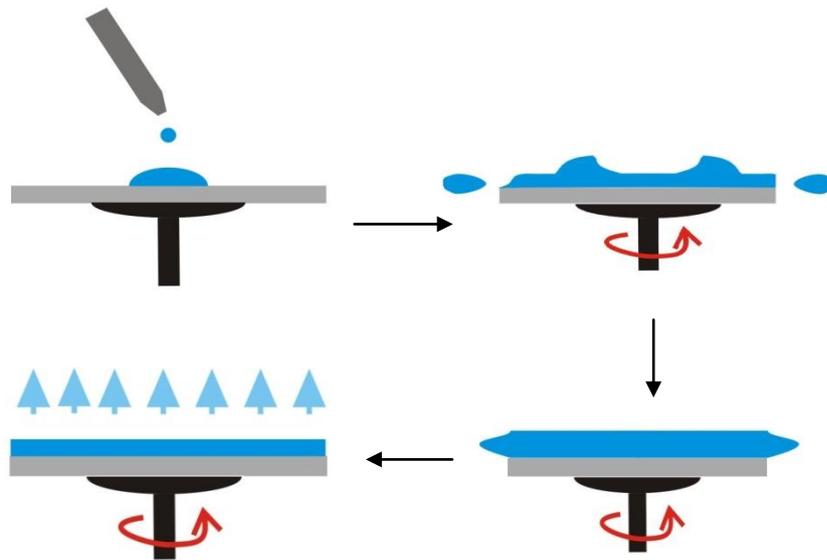
- Immersione del substrato nella soluzione di precursori, in condizioni di pressione e temperatura stabilite.
- Permanenza in soluzione ed estrazione a velocità controllata, in questa fase si ha la formazione del film liquido adeso al supporto.
- Stabilizzazione del film sottile per evaporazione, parziale o totale, del solvente e ricaduta del liquido in eccesso.

Il film così ottenuto è quindi sottoposto comunemente ad un ciclo preliminare di essiccamento seguito da una fase di consolidamento e densificazione tramite trattamento termico. Lo spessore finale del film è quindi funzione della concentrazione della soluzione di precursore, della sua viscosità e della velocità di estrazione dal bagno di reazione<sup>[53]</sup>.

Per la sua economicità e della semplicità di realizzazione il dip coating è il metodo di riferimento tradizionalmente impiegato per la deposizione del blocking layer<sup>[10]</sup>, in scala di laboratorio inoltre viene spesso ulteriormente semplificato adottando una variante meno rigorosa in cui il supporto è estratto manualmente dal bagno di reazione, escludendo così l'impiego di sistemi automatizzati che permettono il controllo della velocità.

#### 4.1.4 Spin coating

Il processo di spin coating prevede la formazione di film sottili per applicazione di un fluido sulla superficie del supporto in rotazione, la forza centrifuga imposta permette infatti l'omogenea distribuzione del precursore e quindi il totale ricoprimento del substrato. Il processo può essere impiegato per soluzioni organiche, inorganiche o sistemi sol – gel, questi ultimi sfruttati in misura predominante nel caso di interesse della deposizione del blocking layer. Si tratta di una tecnica molto versatile che permette la formazione di film ad elevata uniformità e con un preciso controllo dello spessore, su substrati di differenti materiali e di dimensioni relativamente grandi ( $\varnothing > 30\text{cm}$ )<sup>[52,54,55]</sup>. La sua importanza si riflette nell'esteso impiego a livello industriale, specialmente nel campo della microelettronica. Dal punto di vista pratico il processo si sviluppa in quattro fasi<sup>[52,55]</sup>, presentate in *figura 4.4*.



*Figura 4.4* - Processo di spin coating, schematizzazione delle 4 fasi

**Fase 1:** la prima fase riguarda la deposizione del precursore sulla superficie del supporto che può avvenire in condizioni di rotazione o staticità di quest'ultimo. Nel primo caso si ottengono spessori ridotti, fino a circa 10 nm, mentre nel secondo è possibile ottenere film più spessi. In relazione alla natura della soluzione ne viene solitamente aggiunta un'aliquota eccedente rispetto alla quantità sufficiente al ricoprimento del supporto.

**Fase 2:** il supporto viene accelerato fino al raggiungimento della velocità di rotazione ottimale. Questo passaggio è distinto dalla diretta espulsione di parte del fluido dalla superficie per effetto del moto rotazionale. Questi effetti si verificano finché il film non è sufficientemente sottile da compensare l'accelerazione rotazionale per mezzo della sua viscosità.

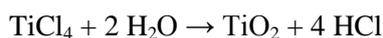
**Fase 3:** il terzo stadio operativo prevede la rotazione a velocità costante del substrato; la riduzione di spessore del film è principalmente controllata dalla viscosità del fluido.

**Fase 4:** durante questa fase la velocità viene mantenuta costante fino al termine del processo, ed il fenomeno predominante è l'evaporazione del solvente. Lo spessore del film infatti raggiunge un valore tale da rendere ininfluenti gli effetti dati dalla viscosità, punto in cui l'evaporazione del solvente diviene il principale processo di interesse nel rivestimento.

Nella maggioranza dei casi le fasi 3 e 4 si verificano simultaneamente, l'evaporazione del solvente può essere inoltre agevolata dall'utilizzo del vuoto. Al termine di ogni ciclo di deposizione è generalmente previsto un consolidamento preliminare del film, definito *baking*, solitamente compiuto tramite contatto diretto del supporto su piastra riscaldante; questo ulteriore trattamento viene particolarmente impiegato per la realizzazione di deposizioni in serie sul medesimo supporto. La modellazione teorica di questo processo è infine fortemente complicata dall'elevato numero di variabili ed interazioni coinvolte. In letteratura sono infatti riportate numerose prove di correlazione tra i parametri operativi e le caratteristiche finali del film. È comunque riconosciuta l'influenza determinante di fattori come la velocità angolare di rotazione, viscosità e concentrazione del fluido; notevole importanza è attribuita inoltre alla quantità iniziale di precursore aggiunto ed alla permanenza complessiva in rotazione del substrato<sup>[52,54,55]</sup>.

#### 4.2. Materiali e processi

Focalizzando l'attenzione sui processi di dip coating e spin coating, studiati nel corso di questo lavoro di tesi, la formazione di film sottili di TiO<sub>2</sub> avviene ad opera di precursori di titanio; più precisamente sali inorganici o composti organici di titanio (IV)<sup>[52,56]</sup>. In letteratura sono riportati molteplici composti adottati per la sintesi del blocking layer, il più utilizzato è tuttavia tradizionalmente TiCl<sub>4</sub>, impiegato nel presente lavoro di tesi. La formazione di TiO<sub>2</sub> a partire da questo precursore può avvenire principalmente attraverso due processi<sup>[56,57]</sup>. Il primo per idrolisi di soluzioni acquose diluite, con formazione di HCl, secondo la seguente reazione:



Questo sistema è impiegato nel processo di dip coating più diffuso visto in precedenza<sup>[10]</sup>, in cui si ha formazione del film di titania per idrolisi di una soluzione acquosa di TiCl<sub>4</sub> con concentrazione 40 – 50 mmol / L, mantenuta a 70°C per 30'.

Il secondo processo consiste invece nella sintesi sol – gel del film<sup>[57]</sup>. Tale metodo prevede la formazione del corrispondente alcossido per eliminazione di HCl, con formula generale  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_n$  (R = alchile; n = 1, 2, 4), e la consecutiva condensazione a formare il gel costituito dal network di legami Ti – O – Ti in evoluzione.

### 4.3 Calcinazione e sinterizzazione

I processi di deposizione presentati in questo capitolo comportano generalmente formazione di TiO<sub>2</sub> in fase amorfa: Questo rende necessaria una fase di trattamento termico di calcinazione/sinterizzazione post – deposizione con lo scopo di promuovere la formazione della fase cristallina desiderata e contemporaneamente conferire le necessarie proprietà meccaniche al film depositato. Nel processo ceramico tradizionale, per materiali massivi, la sinterizzazione prevede il consolidamento di un agglomerato di polveri ottenute durante la fase di formatura<sup>[58]</sup>. Questo avviene come conseguenza di elevate temperature e consiste nella formazione di legami interparticellari all'interno di una struttura solida, la quale densifica grazie a fenomeni di trasporto che procedono su scala atomica. Attraverso questo processo viene rafforzato il legame fra i grani cristallini e diminuisce la porosità del sistema per effetto del trasferimento di materia<sup>[58]</sup>. La spinta termodinamica che promuove la sinterizzazione è la diminuzione dell'energia libera superficiale attraverso la riduzione dell'interfaccia solido – vapore. Nel caso dei film sottili il processo è fortemente influenzato dall'imprescindibile presenza del materiale di supporto. In primo luogo il trattamento termico assume quindi l'ulteriore compito di consolidare il film al supporto, attraverso un incremento di adesione per effetto dell'aggraffaggio tra i due materiali. Le proprietà meccaniche così conferite sono un requisito fondamentale per una buona deposizione. La presenza del supporto rende tuttavia difficoltosa una completa densificazione del film. L'adesione ad esso rappresenta infatti un impedimento al trasferimento di materia, che si sviluppa quindi preferenzialmente lungo lo spessore del film, lasciando una più elevata porosità laterale tra le particelle.

L'applicazione di trattamenti termici aggressivi non rappresenta una soluzione per questo fenomeno, viene quindi evidenziato come l'ottenimento di film ad elevata densità sia strettamente vincolato ad un idoneo processo di deposizione.

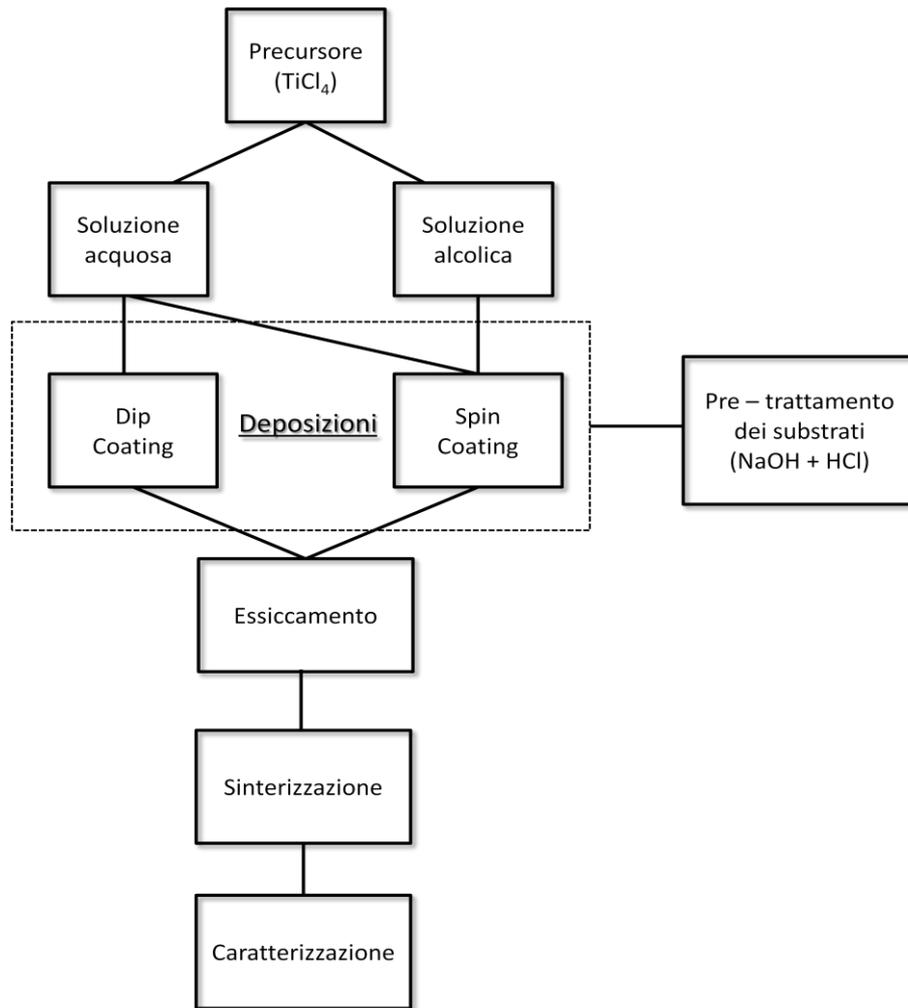
## CAPITOLO 5

### PARTE SPERIMENTALE

Nel corso del presente studio è stato effettuato il confronto tra due differenti tecniche di deposizione di film sottili di titania, con funzione di blocking layer. Il metodo di riferimento via dip coating è stato quindi affiancato ad un processo di spin coating sviluppato nel corso del lavoro sperimentale. È stata inoltre valutata l'influenza del solvente impiegato nella suddetta procedura, comparando i risultati ottenuti dalla deposizione in fase acquosa e in etanolo. Con questa finalità i film ottenuti sono stati caratterizzati attraverso le seguenti tecniche di analisi:

- Diffrattometria a raggi X
- Microscopia elettronica a scansione (SEM)
- Microscopia a forza atomica (AFM)
- Spettroscopia UV – Visibile
- Voltammetria ciclica (CV)
- Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

Viene di seguito illustrato uno schema delle differenti fasi del processo che saranno trattate nel corso di questo capitolo (*figura 5.1*).



*Figura 5.1* – Fasi del lavoro sperimentale

## 5.1 Preparazione delle soluzioni di precursore TiCl<sub>4</sub>

In questa come in tutte le fasi del processo vengono utilizzati esclusivamente vetreria ed attrezzature in plastica, per evitare il contatto diretto dei reagenti con componenti metalliche; eventuali contaminazioni potrebbero infatti determinare modifiche nelle proprietà elettroniche finali del TiO<sub>2</sub> depositato<sup>[59]</sup>. La procedura riportata di seguito è rappresentativa per la preparazione della soluzione di TiCl<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O (Milli-Q) e del sol in EtOH (99.8% v/v, Sigma Aldrich), entrambi diluiti alla concentrazione 50 mM impiegata per le deposizioni. Viene effettuata una diluzione intermedia ad una concentrazione 2M per rendere più agevoli i passaggi successivi, il precursore concentrato

(TiCl<sub>4</sub>, 99% Sigma Aldrich) si presenta infatti come un liquido incolore estremamente reattivo nei confronti dell'acqua, al solo contatto con l'umidità atmosferica libera forti vapori di HCl. Per tale motivo questa prima diluizione viene effettuata a circa 0° C in bagno di ghiaccio. Per ogni preparazione svolta le quantità vengono standardizzate a 6 ml di precursore in 27,4 ml totali di solvente. Operativamente si pone un beaker da 100 ml in bagno di ghiaccio ed al suo interno viene versata un'aliquota iniziale di solvente pari a 17,4 ml. Dopo un tempo sufficiente al raffreddamento vengono addizionati i 6 ml di TiCl<sub>4</sub> concentrato, l'aggiunta viene effettuata goccia a goccia per evitare reazioni violente, ma si verifica comunque la formazione di abbondanti fumi di HCl. Terminata l'aggiunta, una volta esauriti i vapori sviluppati, si procede con la lenta addizione dei rimanenti 10 ml solvente. Il sol alcolico presenta un colore giallo vivo limpido, mentre la soluzione acquosa appare trasparente. Entrambi vengono conservati alla temperatura di 4°C in bottiglie di polietilene, per rallentare eventuali fenomeni di degradazione. Le diluizioni nella concentrazione operativa 50 mM vengono eseguite in prossimità delle deposizioni utilizzando un 1 ml di precursore 2M ogni 40 ml di solvente. In questo caso non sono necessarie specifiche precauzioni in quanto la già elevata diluizione di partenza non comporta rischi operativi.

## 5.2 Pre - trattamento dei substrati: lavaggio dei vetri

Lo sviluppo del processo è stato inizialmente effettuato su vetri ottici non conduttori delle dimensioni 5 x 5 cm, sostituiti in seguito da supporti rivestiti di ossido conduttore FTO – Fluorine-doped Tin Oxide (Solaronix, resistenza 7 Ω/sq). La rimozione di ogni traccia di impurezze sulla superficie dei substrati è di primaria importanza per la qualità delle deposizioni successive e per l'efficienza finale della cella. Particolare attenzione è quindi stata rivolta all'esecuzione di una procedura standard di pulizia; nota in letteratura per la capacità di eliminare in ugual modo contaminanti organici ed inorganici<sup>[60]</sup>. I supporti sono stati trattati per immersione in una soluzione alcolica satura di NaOH per 30', al fine rimuovere i contaminanti organici. Questa soluzione, essendo fortemente basica, attacca i vetri stessi rendendo le superfici ricche

di gruppi ossidrilici. È quindi seguita un'ulteriore immersione in soluzione di HCl 1M per 10', in modo da neutralizzare la superficie ed eliminare eventuali contaminanti metallici. Per evitare la contaminazione dello strato di FTO con silicio proveniente dall'erosione della vetreria questi trattamenti sono stati condotti in beaker di plastica. È inoltre dimostrato che la procedura riportata non comporta variazioni morfologiche del film conduttore anche se esposto a ripetuti trattamenti con soluzioni acide e basiche<sup>[60]</sup>. Al termine del processo i substrati sono stati sonicati per 15' in una soluzione di alcol etilico (96% v/v) e posti ad asciugare in stufa a 100°C per 10'.

### **5.3 Deposizione del blocking layer**

#### **5.3.1 Dip Coating**

La deposizione tramite dip coating viene effettuata applicando il processo convenzionale noto in letteratura<sup>[10,40,59,61]</sup>. La soluzione acquosa di TiCl<sub>4</sub> 50 mM viene posta su piastra riscaldante all'interno di un beacker da 250 ml o di un cristallizzatore, in base al numero di supporti da trattare, in quantità sufficiente a coprirne l'intera superficie. La temperatura viene quindi portata a 70°C e controllata tramite sonda Eidelph; solo al raggiungimento di tale limite si procede con l'immersione dei supporti, in posizione verticale. Il trattamento ha una durata di 30' al termine dei quali i vetrini vengono estratti manualmente, la velocità non è quindi controllata. Una volta estratti i supporti sono infine rapidamente lavati con acqua ed etanolo per rimuovere l'eccesso di soluzione residuo.

#### **5.3.2 Spin Coating**

Le deposizioni sono state effettuate per mezzo dello spin coater modello Spin 150 (SPS – Europe) secondo la procedura di seguito riportata.

- Applicazione della soluzione di precursore sul substrato: questa viene depositata sempre nella zona centrale della superficie e lasciata spargere autonomamente. Ad ogni ciclo sono aggiunti 4 ml di soluzione tramite micropipetta da 1ml. Il vetrino è fissato al supporto dello strumento tramite l'applicazione di un vuoto.
- *Step I*: avvio della rotazione con accelerazione, velocità e tempi impostati e conseguente spargimento del precursore.
- *Step II*: fase di parziale allontanamento del solvente e definizione dello spessore del film, corrispondente ad una decelerazione della rotazione imposta fino all'arresto.
- *Baking*: consolidamento preliminare del film per contatto su piastra riscaldante alla temperatura di 70° C per 3'.

Di seguito vengono riepilogati i cicli di deposizione specifici i differenti sistemi di precursore:

#### Soluzione TiCl<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O 50mM

**Tabella 5.1** - Ciclo di deposizione per spin coating della soluzione di TiCl<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O

Quantità [ml]	Step	Accelerazione [rpm/s]	Velocità [rpm]	t [s]	Baking
4	I	700	1500	10	70°C x 3'
	II	700	800	10	

#### Soluzione di TiCl<sub>4</sub> in EtOH 50mM

**Tabella 5.2** - Ciclo di deposizione per spin coating del sol di TiO<sub>2</sub> in EtOH

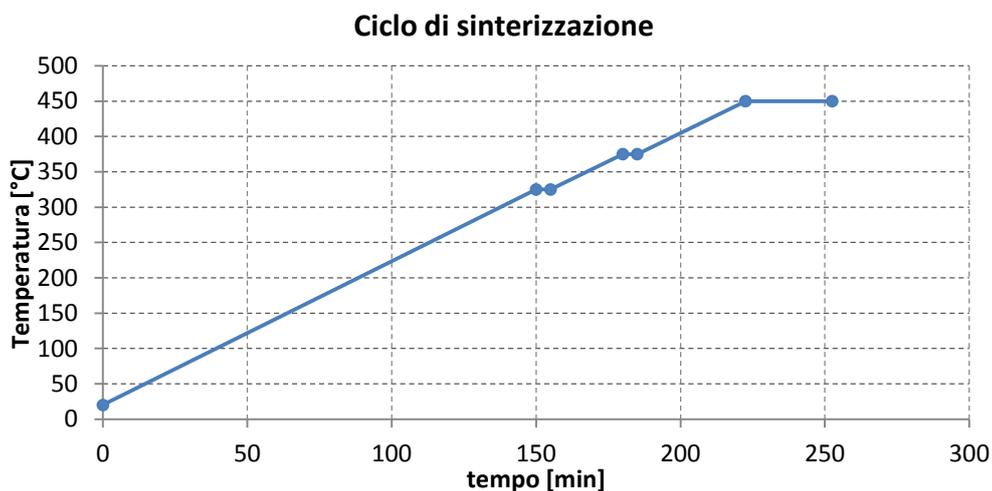
Quantità [ml]	Step	Accelerazione [rpm/s]	Velocità [rpm]	t [s]	Baking
4	I	400	600	10	70°C x 3'
	II	400	500	5	

## 5.4 Essiccamento

Nella fase immediatamente successiva alla deposizione è stato eseguito, comune ad entrambe le tecniche, un processo di allontanamento preliminare del solvente. I campioni sono quindi trattati in stufa con permanenza per 10' alla temperatura di 100°C.

## 5.5 Sinterizzazione

Dopo l'essiccamento i campioni sono posti in forno per il trattamento finale di sinterizzazione in aria.



*Figura 5.2* - Ciclo termico di sinterizzazione

Il ciclo termico impiegato viene schematizzato in *figura 4.2* ed esposto di seguito:

- riscaldamento fino a 325 °C con una rampa di temperatura di 120 °C/h e stazionamento per 5', seguito da riscaldamento a 375 °C con medesima rampa e stazionamento
- riscaldamento finale a 450 °C con rampa di 120 °C/h e stazionamento per 30'

La fase di raffreddamento avviene seguendo l'inerzia del forno.

## 5.6 Tecniche di caratterizzazione

### 5.6.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica può essere eseguita sia su polveri che sui materiali densi e sfrutta la diffrazione dei raggi X di una selezionata lunghezza d'onda, da parte di famiglie di piani cristallografici paralleli, separati da una distanza  $d$ . Se l'angolo della radiazione incidente  $\theta$  è tale da soddisfare la legge di Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{con } n = \text{numero intero}$$

si ha interferenza positiva tra i raggi diffratti e quindi un segnale di intensità misurabile. Ogni picco di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare  $d$ . Dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente per confronto con diffrattogrammi noti (standard JCPDS). L'analisi è stata condotta con un diffrattometro a raggi X (Rigaku modello Miniflex) utilizzando la radiazione monocromatica  $\text{CuK}\alpha$  (1,5406 Å). L'intervallo di indagine, in unità di misura  $2\theta$ , è stato scelto tra  $15^\circ$  e  $80^\circ$  con un passo di  $0,02^\circ$  ed una velocità di scansione di 1s /step. In questo caso specifico gli standard JCPDS di riferimento sono stati: 21-1276 ( $\text{TiO}_2$  rutilo) e 21-1272 ( $\text{TiO}_2$  anatasio).

### 5.6.2 Microscopia a scansione elettronica

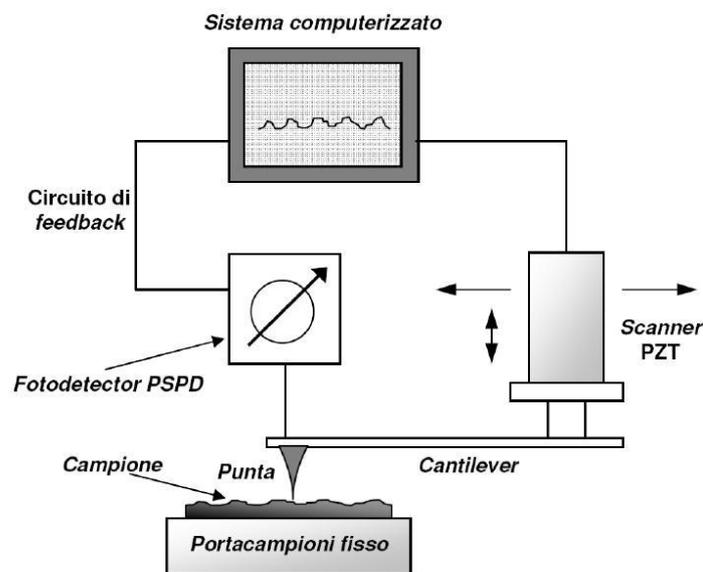
Per valutare l'omogeneità dei film sinterizzati è stato utilizzato un microscopio a scansione elettronica (Scanning Electron Microscope, SEM, Leica Cambridge Stereoscan 438 VP). La microscopia elettronica impiega un fascio di elettroni accelerato per effettuare una scansione della superficie del campione e registrarne l'immagine. Quando una superficie è bombardata da elettroni ad elevata energia, si producono diverse tipologie di segnali. Nella microscopia elettronica a scansione vengono utilizzati principalmente i segnali prodotti dagli elettroni secondari e dagli elettroni retro diffusi. Gli elettroni secondari sono gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con il

nucleo degli atomi del campione. Oltre alla registrazione dell'immagine, su alcuni campioni è stata effettuata anche una microanalisi con sonda a dispersione di energia (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS). Questa analisi sfrutta i raggi X caratteristici prodotti dall'impatto del fascio di elettroni con il campione in osservazione. Dalla misura della lunghezza d'onda e dall'intensità dei raggi X prodotti, si possono identificare gli elementi chimici presenti e le loro concentrazioni vengono ottenute per comparazione con standard di riferimento. L'analisi può essere effettuata relativamente ad un'area o ad un punto di interesse della superficie, evidenziando disomogeneità chimiche anche su scala macroscopica. Il fascio elettronico è una corrente di elettroni che sui campioni elettricamente non conduttivi provoca l'accumulo di una carica statica negativa con inevitabili difficoltà della formazione dell'immagine. Di conseguenza i materiali vengono ricoperti con un film conduttivo che può essere d'oro o carbonio. La deposizione del film avviene mediante un processo di metallizzazione (sputtering) ed il suo spessore deve essere talmente ridotto da non alterare dal punto di vista morfologico la superficie del campione.

### **5.6.3 Microscopia a forza atomica**

La microscopia a forza atomica è una tecnica in grado di analizzare la topografia superficiale di un solido con una risoluzione verticale che può essere inferiore al nanometro, ricostruendo un'immagine tridimensionale dell'area esaminata. La rilevazione topografica avviene ad opera di un sistema costituito da una punta con raggio di curvatura all'estremità di circa dieci Angstrom, applicata su di una barretta flessibile nota come *cantilever*, generalmente in nitruro di silicio e lunga qualche centinaio di micron. Questo sistema è sottoposto alle forze che hanno origine dall'interazione con la superficie del campione, che inducono delle deflessioni nel cantilever le quali permettono di risalire alla morfologia superficiale del solido. È possibile operare secondo due principali modalità, *in contatto* o *fuori contatto*. Nel primo caso la punta ed il campione sono in contatto e vengono rilevate le forze di Van der Waals repulsive interagenti fra i due; è inoltre presente la forza costante imposta allo

stesso cantilever per mantenere in contatto superficiale la punta, quest'ultima grandezza ha un'incidenza diretta sulla risoluzione finale dell'immagine elaborata. In modalità di non contatto invece punta e campione sono mantenuti ad una distanza variabile compresa fra 50 e 100 Å, vengono rilevate le forze attrattive di Van der Waals che si instaurano fra i due corpi. La struttura operativa del sistema di rilevazione è riportata in *figura 5.3*.



**Figura5.3** - Rappresentazione schematizzata del sistema di misura AFM

Nel corso del lavoro sperimentale le analisi sono state effettuate secondo la modalità di contatto. Operativamente un raggio luminoso viene emesso da un laser a diodo viene riflesso dal cantilever su un foto detector sensibile alla posizione (PSPD). Quando il cantilever a contatto con il campione si flette per effetto della topografia superficiale, lo spot del laser incidente sul PSPD si sposta proporzionalmente alla flessione; in questo modo viene generato un segnale di feedback inviato allo scanner. Quest'ultimo è costituito da cristalli piezoelettrici (PZT) per i quali l'applicazione di una tensione comporta la distorsione del reticolo cristallino e quindi la variazione delle dimensioni del cristallo stesso. In base al segnale ricevuto quindi lo scanner agisce alzando o abbassando la punta in modo da mantenere costante la forza applicata al cantilever e con essa la deflessione, tramite questa azione viene quindi generata l'immagine tridimensionale della superficie. La analisi sono state condotte

tramite il microscopio a forza atomica Vista 100, Burleigh Instruments, nelle seguenti condizioni operative (*tabella 5.3*):

**Tabella 5.3** - Condizioni operative analisi AFM

AFM
Area di analisi: 10 * 10 $\mu\text{m}$
Numero di acquisizioni: 3
Modalità contatto
Velocità di analisi: 1 Hz
Forza: 32 nN

#### 5.6.4 Spettroscopia UV - Visibile

La spettroscopia UV-Visibile si basa sull'assorbimento selettivo delle radiazioni con lunghezza d'onda compresa fra 10 nm e 780 nm. L'assorbimento di questo tipo di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni esterni, coinvolti o meno in legami. Dal punto di vista pratico un raggio luminoso viene generato da una sorgente, generalmente una lampada al tungsteno per la regione visibile ed al deuterio per l'ultravioletto. Questo viene indirizzato all'interno di un monocromatore che ha la funzione di scomporre la radiazione policromatica in ingresso in una serie di bande monocromatiche. Il raggio uscente dal monocromatore viene sdoppiato da un sistema chiamato chopper ed i due raggi inviati al campione ed al riferimento. Il sistema di sdoppiamento e quello di riallineamento fanno in modo che i due raggi giungano in rapida successione al rivelatore, che misura il rapporto fra le intensità dei due segnali. Vi sono infine rivelatori che trasformano l'energia radiante in un segnale elettrico. Definendo  $I_0$  l'intensità della luce prima dell'ingresso nella cella di analisi e  $I$  quella all'uscita, viene chiamato trasmittanza il rapporto  $T = I / I_0$ , generalmente espresso come percentuale. Questa grandezza può assumere valori compresi tra 0 e 1 e rappresenta la frazione di radiazione che attraversa il campione senza essere assorbita. Viene invece definita assorbanza la quantità di luce assorbita,

espressa come  $A = \text{Log } T$ . Nelle analisi di solidi la luce viene diffusa in tutte le direzioni da parte del campione, si parla in questo caso di spettroscopia in riflettanza diffusa, in cui viene impiegata la cosiddetta sfera integratrice. Si tratta di una camera sferica il cui interno è costituito da un materiale che consente la massima riflessione nello spettro visibile. In questo modo la luce diffusa dal campione viene indirizzata alla sfera, dove tramite molteplici riflessioni raggiunge il detector senza essere dispersa (figura 5.4). Questa configurazione viene impiegata anche per la valutazione della trasmittanza luminosa di film sottili depositati su substrati semitrasparenti, caso specifico di questo studio.

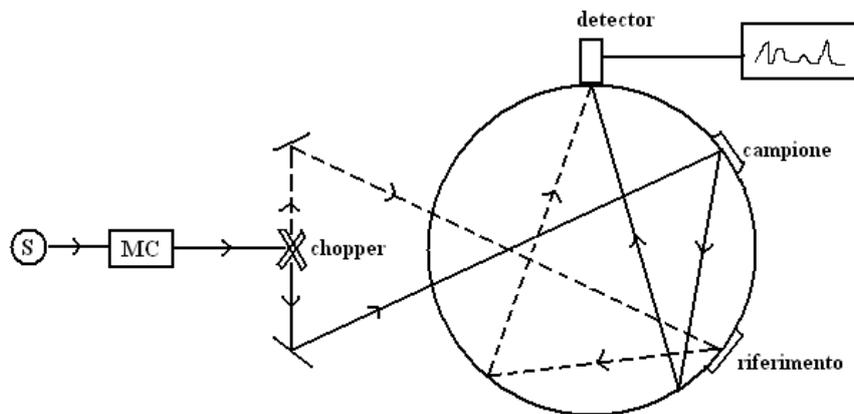


Figura 5.4 – Schematizzazione di una sfera integratrice

Le analisi sono state effettuate utilizzando lo spettrofotometro Uv / visibile Perkin Elmer Lambda 35, con sfera integratrice, nel range di lunghezze d'onda 300 – 900 nm.

### 5.6.5 Tecniche elettrochimiche

#### Voltammetria ciclica (CV)

Le tecniche voltammetriche si basano sulla misura di corrente in funzione del potenziale applicato durante processi elettrochimici. Nella voltammetria classica il potenziale fornito all'elettrodo di lavoro viene variato linearmente nel tempo, mentre in quella definita ciclica il voltaggio applicato ha una forma d'onda triangolare. In pratica all'elettrodo di lavoro viene applicata una rampa lineare di voltaggio per un tempo compreso tra  $t_0$  e  $t_1$ , questa viene quindi invertita in modo da riportare il potenziale al suo valore iniziale al tempo  $t_2$ ; il ciclo può essere ripetuto più volte. Come risultato si ottiene un voltammogramma che mette in relazione l'andamento della corrente in funzione del potenziale all'elettrodo di lavoro per l'ossidazione/riduzione della specie chimica analizzata. In particolare viene misurata la corrente faradica, cioè quella prodotta dalle reazioni di ossido-riduzione della specie redox sulla superficie elettrodica; questa subisce l'interferenza della corrente capacitiva o di carica, costituita dal flusso di molecole cariche non legato alla reazione redox ma a fenomeni come trasporto di massa, migrazione e convezione. Questi fenomeni vengono ridotti impiegando un elettrolita di supporto che migra al posto della specie redox ed evitando l'agitazione della soluzione durante l'analisi. Questa tecnica viene ampiamente utilizzata per via della semplicità con cui si possono ottenere diverse informazioni sulle specie analizzate e le reazioni coinvolte. Indicando con  $P_A$  e  $P_C$  rispettivamente picco anodico (ossidazione) e catodico (riduzione), i parametri di maggiore interesse sono  $I_{Pa}/I_{Pc}$ , cioè il rapporto tra le correnti di picco, ed  $E_{Pa}/E_{Pc}$ , ovvero la separazione tra i rispettivi potenziali. Se la reazione è reversibile corrente anodica e catodica hanno la stessa intensità ed il rapporto  $I_{Pa}/I_{Pc}$  è uguale a uno, mentre la differenza tra i potenziali è uguale a  $57/n$  mV a  $25^\circ\text{C}$ , con  $n$  corrispondente al numero di elettroni coinvolti nella reazione. Al contrario per una reazione irreversibile i picchi catodico e anodico si allargano e si separano maggiormente, fino al caso limite in cui non si registra nessun picco di ritorno

dopo l'ossidazione. Inoltre per una reazione reversibile in cui il trasferimento elettronico sia molto veloce (regime diffusivo) la densità di corrente registrata per il picco è data dalla relazione di Randles - Sevcik (a 25°C):

$$i = (2,69 \times 10^8) n^{2/3} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

dove  $n$  rappresenta il numero di elettroni coinvolti nella semireazione,  $A$  l'area superficiale dell'elettrodo ( $m^2$ ),  $C$  la concentrazione (moli/Litro),  $D$  il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva ( $m^2/s$ ) e  $v$  la velocità di scansione (V/s). Ad una maggiore velocità di scansione corrisponde una più alta intensità di picco, a condizione che la reazione si mantenga reversibile.

Nei processi elettrochimici irreversibili la corrente del picco è spesso più bassa di quella di un processo reversibile, in questo caso i picchi risultano inoltre meno netti e l'intera curva più allungata.

### **Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)**

Si consideri un generico circuito costituito da una capacità ( $C$ ), un'induttanza ( $L$ ) e una resistenza ( $R$ ), alimentato da una tensione alternata  $V(t)$ , e quindi funzione sinusoidale del tempo  $V(t) = A_M \cos(\omega t + \alpha)$

Con  $A_M$ ,  $\omega$  e  $\alpha$  rispettivamente ampiezza, pulsazione e fase dell'onda.

La corrente  $I(t)$  risultante di questo circuito, anch'essa sinusoidale, è calcolata dalla cosiddetta legge di Ohm simbolica

$$V = ZI$$

Con  $Z$  definita nel modo seguente:

$$Z = R + j(\omega L - \frac{1}{\omega C})$$

Questa grandezza complessa è definita *impedenza* del circuito, e rappresenta la misura dell'abilità del sistema ad impedire il flusso di corrente di carica. La parte reale corrisponde alla resistenza stessa del circuito, mentre la parte immaginaria, chiamata reattanza, dipende dagli altri elementi del sistema già visti. L'inverso dell'impedenza è inoltre definito *ammittenza* del circuito.

L'impedenza è quindi un concetto più esteso rispetto alla resistenza in quanto dipendente anche da tempo e frequenza, definita quindi da

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)}$$

All'atto pratico la caratterizzazione tramite spettroscopia di impedenza viene effettuata applicando una corrente alternata di ridotta intensità come fonte di eccitazione del sistema, in modo da lavorare in condizioni di pseudo-linearità, più semplici da trattare. Il range di frequenze impiegate varia generalmente tra 100 KHz e 1 mHz, effettuando da 5 a 10 misure per decade di frequenza; per misure di resistenza interna si può eseguire anche una sola misura ad alte frequenze. La corrente sinusoidale in uscita presenta quindi variazioni di ampiezza e fase dovute alle caratteristiche del dispositivo in esame. Attraverso le perturbazioni imposte dal sistema è quindi possibile calcolare la variazione di fase dell'onda e le componenti reale ed immaginaria dell'impedenza. Questa tecnica risulta di estrema utilità in quanto permette di equiparare i sistemi elettrochimici in esame ai cosiddetti *circuiti equivalenti*, costituiti da resistenze, capacità, induttanze ed altri elementi reali che consentono di descrivere e quantificare fenomeni come conduzione elettrica e trasporto ionico ed i meccanismi con cui essi avvengono. L'interpretazione di informazioni ottenute da un'analisi EIS e l'interpretazione di circuiti equivalenti fisicamente realistici risulta tuttavia l'aspetto di maggiore complessità di questa tecnica.

Entrambe le caratterizzazioni sono state realizzate impiegando il potenziostato – galvanostato AUTOLAB Type III – Ecochemie .Metrohm ed il software NOVA 1.6 per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati. Il sistema elettrochimico impiegato è illustrato di seguito.

- Controelettrodo: foglio di grafite
- Elettrodo di riferimento: calomelano saturo  $\text{Hg}|\text{Hg}_2|\text{Cl}^-$
- Elettrodo di lavoro: FTO ed FTO + BL  $\text{TiO}_2$ ; nei campioni con blocking layer una striscia di circa 1,5 cm non è stata rivestita per eseguire il contatto elettrico. L'area attiva è stata inoltre ridotta a  $0,25 \text{ cm}^2$  con applicazione di nastro in teflon.

- Elettrolita redox:  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 5mM
- Elettrolita di supporto:  $\text{KNO}_3$  0,1 M

I parametri strumentali sono riportati in *tabella 5.4*

**Tabella 5.4** - Condizioni operative analisi CV ed EIS

CV	EIS
Numero Cicli: 5	Range di frequenza: $10^5 - 10^{-1}$ Hz
Step potenziale: 0,00244 V	Numero acquisizioni: 20
Velocità di scansione: 0,100 V/s	Ampiezza: 10 mV
Pot. di inizio: OCV	Potenziale: 0,2 ( $E_{1/2}$ coppia redox)
Pot. superiore: 1V	
Pot. inferiore: -1V	

---

## CAPITOLO 6

### RISULTATI E DISCUSSIONI

L'obiettivo di questa tesi è il confronto fra le tecniche di dip coating e spin coating, per la deposizione di film sottili di  $\text{TiO}_2$  impiegati come blocking layer per Dye - Sensitized Solar Cells. Queste tecniche sono state scelte in quanto sono le più comunemente utilizzate per via della loro relativa semplicità ed economicità. La prima fase del lavoro sperimentale ha coinvolto lo sviluppo del processo di spin coating, a seguire sono quindi stati caratterizzati i film ottenuti focalizzando l'attenzione sulla connessione tra le proprietà osservate e le variabili legate alle tecniche di deposizione utilizzate.

#### **6.1 Processo di deposizione tramite spin coating**

Questo studio ha avuto come oggetto il solo processo di spin coating, in quanto le deposizioni tramite dip coating sono state realizzate seguendo il metodo convenzionale ampiamente noto in letteratura<sup>[10,59]</sup>. Sono state inizialmente determinate proprietà le chimico – fisiche dei differenti sistemi di precursore impiegati, che influiscono nel meccanismo di deposizione; a seguire sono stati quindi individuati i parametri di processo più idonei. Lo sviluppo del processo è stato preliminarmente effettuato su vetri non conduttori e solo in un secondo momento riportato su supporti vetrosi rivestiti con  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .

##### **6.1.1 Proprietà dei precursori**

Le deposizioni sono state effettuate a partire da soluzioni acquosa ed alcolica di  $\text{TiCl}_4$  50 mM. La scelta del precursore e della specifica concentrazione è legata al loro utilizzo predominante per questo tipo di applicazione<sup>[10]</sup>. In *tabella 6.1* sono riportate viscosità dinamica e tensione superficiale definite per i due differenti sistemi utilizzati, questa analisi ha lo scopo di fornire una prima indicazione di quali parametri strumentali testare per ciascuno di esso. Le due grandezze in esame possono influire sul grado in cui il liquido risente della

forza centrifuga applicata durante il processo di spin coating e quindi sulla sua tendenza a distribuirsi uniformemente sul supporto per effetto di essa.

**Tabella 6.1:** Proprietà chimico – fisiche di  $TiCl_4$  in  $H_2O$  ed EtOH

Soluzione di Precursore	*Viscosità dinamica [mPa/s]	**Tensione Superficiale [mN/m]
$TiCl_4/H_2O$ (50mM)	$2,70 \pm 0,23$	$72,15 \pm 0,76$
$TiCl_4/EtOH$ (50 mM)	$2,66 \pm 0,23$	$20,90 \pm 0,37$

\* Determinazione eseguita tramite reometro rotazionale Bohlin CVOR 120, shear rate  $50s^{-1}$

\*\* Determinazione eseguita tramite Data Physics OCA 15 Plus

Analizzando i dati ottenuti si può osservare come le viscosità dinamiche di entrambi i sistemi siano molto ridotte e paragonabili a quelle dei solventi puri, questo particolare parametro indica come sia possibile impiegare velocità di rotazione relativamente ridotte in fase di deposizione, rispetto a quelle utilizzate per sistemi polimerici o sol gel, in genere comprese tra i 2000 e 6000 rpm<sup>[52,53,54,55]</sup>. La soluzione acquosa mostra un valore di tensione superficiale decisamente più elevato rispetto al sistema alcolico, questo può comportare una più marcata opposizione alla distribuzione sul supporto e può quindi rendere necessaria una rotazione più veloce e tempi di processo maggiori. Va infine ricordata la differente temperatura di evaporazione dei due solventi utilizzati; la minore volatilità dell'acqua può infatti anche in questo caso comportare tempistiche di processo relativamente più elevate per consentire un più omogeneo allontanamento del solvente ed evitare la formazione di bolle nel film depositato<sup>[54]</sup>.

### 6.1.2 Spin coating su supporti non conduttori

Lo studio del processo di spin coating ha compreso una fase preliminare in cui le deposizioni sono state effettuate impiegando come supporto vetri ottici

commerciali privi del rivestimento di ossido conduttore. I film così ottenuti sono stati inoltre analizzati tramite spettroscopia a forza atomica (AFM) ed elettronica (SEM). Prima dei test di deposizione sono state effettuate prove di angolo di contatto delle due soluzioni sul substrato, ulteriore grandezza indicativa per la scelta dei parametri di processo in base all'interazione rilevata nei due casi. I risultati sono riportati in *tabella 6.2*.

**Tabella 6.2:** Angolo di contatto su supporti in vetro ottico

Soluzione di precursore	*Angolo di contatto su vetro
TiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O (50 mM)	58°±3
TiCl <sub>4</sub> /EtOH (50 mM)	6,8°±0,9

\* *Determinazione eseguita tramite Data Physics OCA 15 Plus*

Si può osservare come nel caso della soluzione alcolica la bagnabilità del supporto sia completa (angolo di contatto estremamente ridotto). Un dato sensibilmente più elevato è invece associato alla soluzione acquosa, legato al maggiore valore di tensione superficiale per questo sistema. Queste evidenze confermano le ricadute sui parametri di processo ipotizzate in precedenza. Di seguito sono riportati i cicli di deposizione testati per le differenti soluzioni impiegate. Viene ricordato come la deposizione per spin coating si sviluppi in due step: il primo in cui si ha l'accelerazione del supporto in rotazione, fino a velocità stabilita, per consentire l'omogeneo spargimento della soluzione; segue quindi una seconda fase di decelerazione per consentire una preliminare evaporazione del solvente, fino all'arresto della rotazione. Sono state inoltre valutate le quantità di soluzione da applicare e le modalità di esecuzione del baking, cioè del consolidamento parziale del film per contatto con piastra riscaldante.

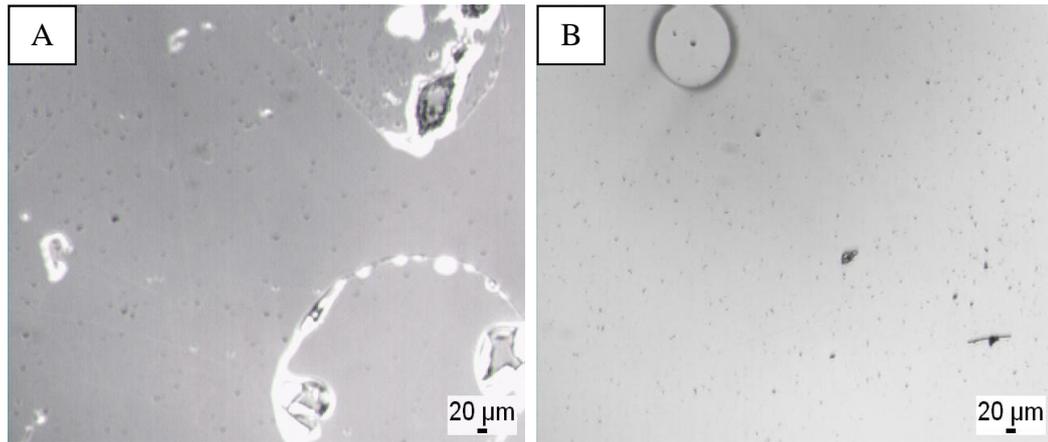
### Soluzione di $\text{TiCl}_4$ in EtOH 50 mM

La deposizione tramite spin coating di sistemi in matrice alcolica è ampiamente nota, in modo particolare per processi sol – gel in cui vengono utilizzati componenti aggiuntivi come ad esempio agenti plastificanti. In questa applicazione viene tuttavia impiegata solamente la soluzione di precursore in quanto l'elevata sensibilità delle DSSC ad eventuali impurezze o difetti rende preferibile escludere l'utilizzo di ulteriori additivi. In *tabella 6.3* sono riportati i cicli di deposizione testati.

**Tabella 6.3:** Parametri strumentali testati per la soluzione alcolica di  $\text{TiCl}_4$  su vetro ottico

Ciclo	Step	Accelerazione [rpm/s]	Velocità [rpm]	Tempo [s]
1	I	1000	2000	5
	II	800	1000	
2	I	800	1500	10
	II			5
3	I	700	1000	10
	II			5

La quantità di soluzione applicata è fissata a 4 ml, nonostante il ricoprimento totale del supporto sia già ottenuto con 2 ml; l'aliquota in eccesso viene aggiunta come previsto comunemente per questa tecnica. Il ciclo numero 3, evidenziato in azzurro, viene considerato ottimale in quanto consente una omogenea distribuzione del film sul substrato, che non si verifica invece per gli altri due cicli testati a causa delle più elevate velocità di rotazione. Una sollecitazione eccessiva può infatti avere come conseguenza tipica l'espulsione di un'eccessiva quantità di soluzione, lasciando così zone non rivestite<sup>[54]</sup>. Queste considerazioni derivano da osservazioni al microscopio ottico di cui è riportato esempio in *figura 6.1*. Si può infatti notare la presenza di zone circolari di discontinuità nel caso del primo ciclo testato, mentre il film depositato secondo il ciclo ottimale mostra una superficie più continua.



**Figura 6.1** – Microscopia ottica: omogeneità del rivestimento A) ciclo 1; B) ciclo 3

Infine il baking, svolto per consolidare il film depositato prima della ciclo di sinterizzazione, e necessario per effettuare deposizioni consecutive di rivestimenti multistrato, è stato eseguito per contatto su piastra riscaldante alla temperatura di 70°C con tempo di permanenza pari a 3'. Un'ulteriore valutazione tramite microscopia ottica permette infatti di riscontrare la quasi totale assenza di gocce di liquido residue nel rivestimento.

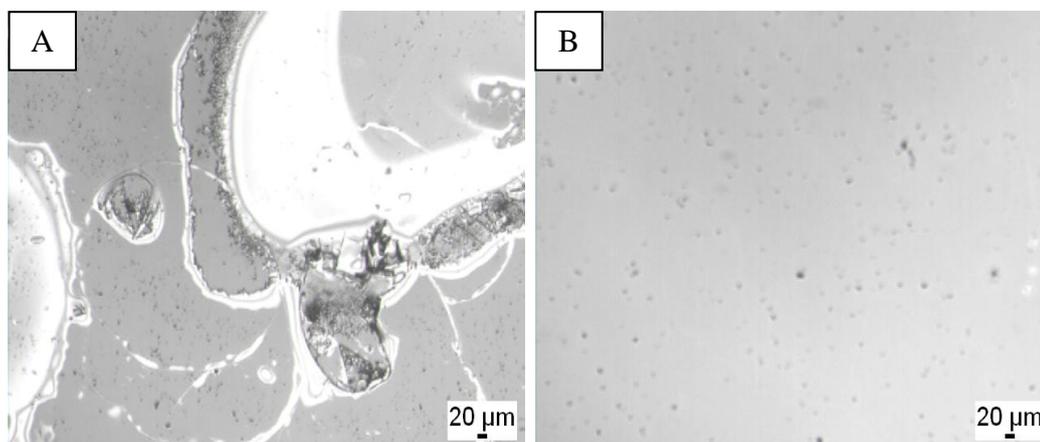
### **Soluzione di $\text{TiCl}_4$ in $\text{H}_2\text{O}$ 50 mM**

L'utilizzo dello spin coating per soluzioni acquose trova ridotte applicazioni in letteratura<sup>[41]</sup>, probabilmente per via della scarsa volatilità confrontata ai solventi organici comunemente impiegati, caratteristica che può rendere più difficoltoso l'omogeneo ricoprimento del substrato. Si tratta tuttavia di un'alternativa che viene valutata in quanto comporterebbe i molti vantaggi legati alla sostituzione dei comuni solventi organici. Di seguito sono quindi riportati i test effettuati.

**Tabella 6.4:** Parametri strumentali testati per la soluzione acquosa di  $TiCl_4$  su vetro ottico

Ciclo	Step	Accelerazione [rpm/s]	Velocità [rpm]	Tempo [s]
1	I	1500	2500	10
	II		1500	5
2	I	1500	2000	10
	II	1000	1500	
3	I	1000	2000	10
	II		1000	15

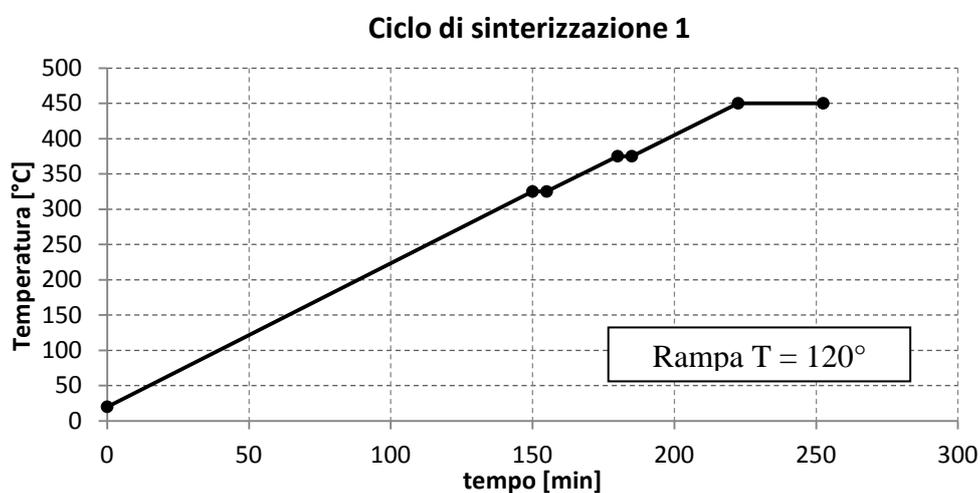
In questo caso i parametri testati sono portati a valori superiori rispetto al caso precedente in relazione alle differenti caratteristiche delle soluzioni, già osservate. Anche in questo caso i cicli inizialmente valutati danno origine a ricoprimenti discontinui per via delle velocità troppo elevate e dei tempi di processo troppo ridotti per questo sistema. Questi parametri sono quindi stati variati fino a definire quelli associati al ciclo numero 3. Immagini esplicative ottenute al microscopio ottico sono riportate in *figura 6.2*.

**Figura 6.2** – Microscopia ottica: omogeneità del rivestimento A) ciclo 1; B) ciclo 3

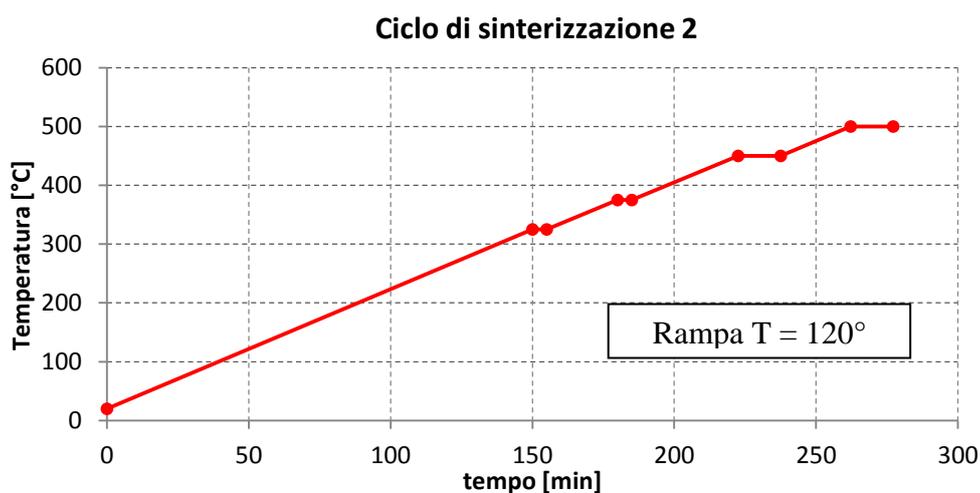
La quantità di soluzione impiegata per il singolo ciclo di deposizione e la fase di baking utilizzate per la soluzione in etanolo risultano invece idonee anche in questo caso sulla base delle considerazioni effettuate in precedenza.

### 6.1.2.1 Trattamenti termici

La fase del processo seguente alla deposizione riguarda la scelta del trattamento termico, effettuato con lo scopo di ottenere un film di  $\text{TiO}_2$  in forma anatasio con buone proprietà meccaniche di adesione al substrato. Per poter identificare le condizioni operative ottimali sono stati considerati due differenti cicli termici impiegati in ISTEC – CNR per il trattamento degli strati serigrafici di titania utilizzati come foto anodi per DSSC. I cicli sono rappresentati in *figura 6.3 – 6.4*



*Figura 6.3* – Ciclo di sinterizzazione numero 1



*Figura 6.4* – Ciclo di sinterizzazione numero 2

Entrambi i cicli sono eseguiti in aria, con rampe di temperatura di 120° C/h e raffreddamento secondo l'inerzia del forno. Si differenziano per il tratto finale del processo, il ciclo 1 infatti prevede una permanenza 450° C per 30'; mentre il ciclo 2 permane a questa temperatura solamente per 15' per poi subire un ulteriore incremento a 500°C per 15'. Vengono impiegate queste temperature in quanto rappresentano il limite per la transizione di fase anatasio – rutilo<sup>[62]</sup>, indesiderata nel caso del blocking layer.

La scelta del trattamento più idoneo è stata quindi legata ad un'analisi diffrattometrica dei film trattati secondo i due cicli impiegati.

### **Analisi diffrattometrica (XRD)**

L'identificazione della struttura cristallina del film è resa difficoltosa per via del segnale proveniente dal substrato. Nel caso di film di spessori molto ridotti infatti si ha un effetto di mascheramento da parte del diffrattogramma del supporto vetroso, è stato rilevato in più casi solamente il segnale tipico di un amorfo legato al vetro ottico utilizzato<sup>[63]</sup>. Per questo motivo è stata appositamente studiata una metodologia opportuna di preparazione dei campioni. Il processo di dip coating già illustrato, con relativo essiccamento finale, è stato ripetuto sei volte, per una durata complessiva di 180', al fine di massimizzare la quantità di titania depositata, riducendo l'effetto del substrato. I film così ottenuti mostrano visivamente una superficie di colore bianco opaco, indice della maggiore consistenza del rivestimento. I diffrattogrammi acquisiti da questi campioni sono considerati rappresentativi dei film ottenuti per spin coating; a giustificazione di tale assunzione vi è la corrispondenza di precursore e temperature di sinterizzazione impiegati, oltre al riscontro di letteratura in cui la tecnica di deposizione risulta un parametro trascurabile per la struttura cristallina finale<sup>[49,64]</sup>. Il confronto fra i diffrattogrammi ottenuti è riportato in *figura 6.5*.

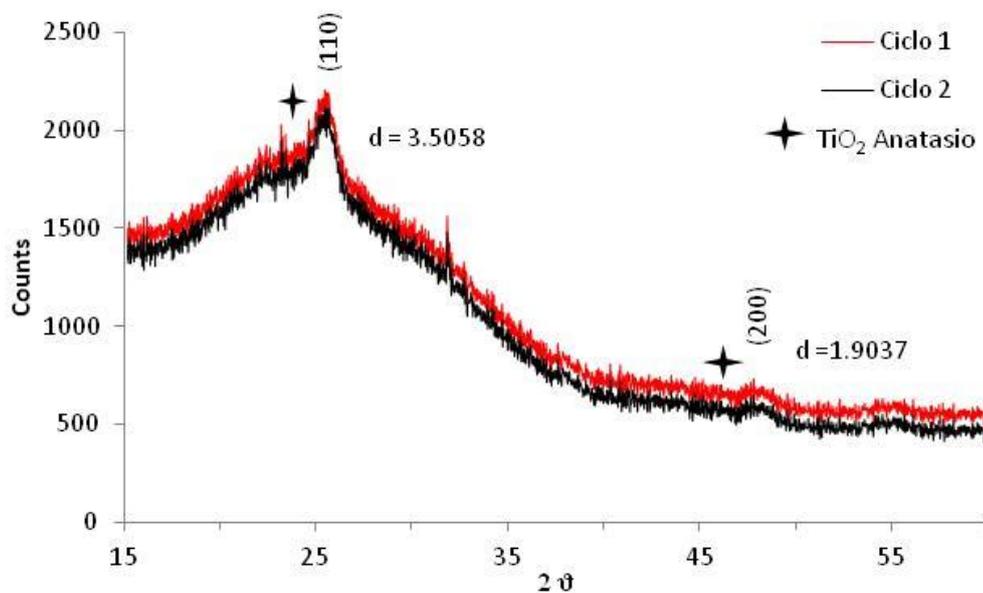


Figura 6.5 – Diffratogrammi relativi ai film depositati su vetri ottici

Si può osservare in entrambi i casi la formazione di anatasio puro, seppure siano rilevabili solamente due picchi di ridotta intensità data la quantità di titanio presente. Per questo motivo nel caso delle deposizioni su vetri ottici non conduttori viene scelto il ciclo di sinterizzazione numero 1, con permanenza a  $450^\circ \times 30'$ . Questo infatti consente di ottenere la cristallizzazione in fase anatasio evitando la formazione di rutilo, alcuni studi indicano come sufficiente una temperatura  $400^\circ\text{C}$ , questo dato è però considerato inattendibile per la cristallizzazione di film molto sottili<sup>[49,64]</sup>, come nel caso trattato. Temperature inferiori potrebbero inoltre portare ad un aggraffaggio non ottimale del film sul substrato vetroso.

### 6.1.3 Spin coating su supporti conduttori

In questa fase dello studio il processo di deposizione sviluppato per i vetrini ottici viene eseguito su supporti conduttori rivestiti con  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO – Fluorine – doped Tin Oxide), substrati utilizzati per lo sviluppo delle DSSC e impiegati successivamente in tutti gli stadi del lavoro sperimentale. I parametri operativi sono quindi stati validati e ottimizzati per la differente natura del supporto impiegato.

È stato inizialmente valutato il modo in cui lo strato di ossido conduttore possa variare l'interazione soluzione – supporto, attraverso ulteriori prove di angolo di contatto i cui risultati sono riportati in *tabella 6.5*.

**Tabella 6.5:** Angolo di contatto su supporti FTO

Soluzione di precursore	* Angolo di contatto su vetro
TiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O (50 mM)	6,5°±0,8
TiCl <sub>4</sub> /EtOH (50 mM)	/

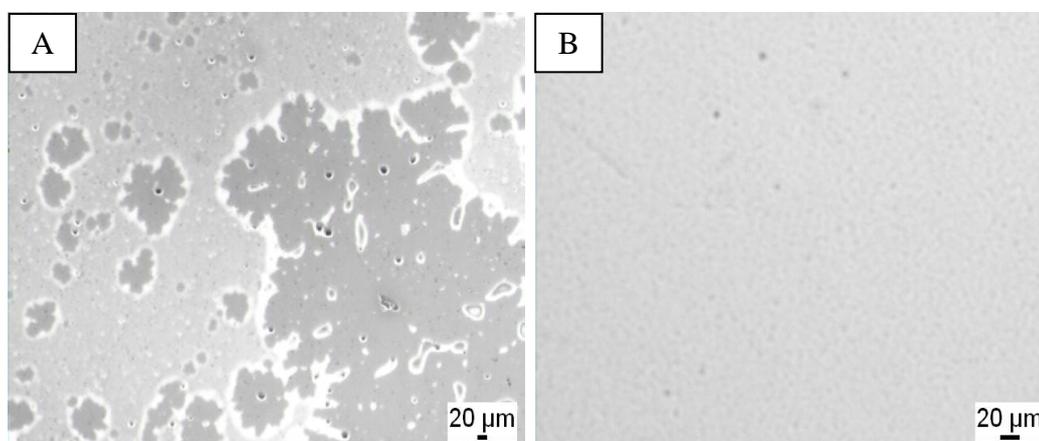
\* *Determinazione eseguita tramite Data Physics OCA 15 Plus*

I dati riportati mostrano come la bagnabilità dell'ossido conduttore nei confronti delle soluzioni impiegate sia superiore rispetto a quanto riscontrato per il vetro ottico analizzato in precedenza. La differenza è particolarmente evidente nel caso della soluzione acquosa, il cui angolo di contatto di 6,5° è notevolmente ridotto rispetto ai 50,4° sul diverso substrato. L'aumentata bagnabilità nei confronti della soluzione alcolica rende impossibile definire un dato di angolo di contatto in quanto il liquido impiegato per la prova si disperde immediatamente sulla superficie del supporto. Questi risultati denotano una migliore interazione soluzione – substrato che potrebbe suggerire velocità di rotazione ridotte, per la più semplice distribuzione del precursore sul vetro conduttore. A seguire è riportato lo sviluppo dei parametri strumentali per le differenti soluzioni.

**Soluzione di TiCl<sub>4</sub> in EtOH 50 mM****Tabella 6.6:** Parametri strumentali testati per la soluzione alcolica di TiCl<sub>4</sub> su FTO

Ciclo	Step	Accelerazione [rpm/s]	Velocità [rpm]	Tempo [s]
1	I	700	1000	10
	II			5
2	I	500	1000	10
	II		700	5
3	I	400	600	10
	II		500	5

Il ciclo numero 1, corrispondente a quello ottimizzato per i supporti non conduttori, risulta non idoneo in quanto tramite microscopio ottico sono visibili zone prive di rivestimento, seppure in quantità ridotta. Sono quindi state effettuate prove diminuendo velocità ed accelerazione (cicli 2 – 3). Nel primo caso il fenomeno risulta ancora evidente mentre nel secondo il film depositato appare omogeneamente presente sul supporto. La possibile spiegazione è ricondotta alla maggiore bagnabilità di questo sistema, in tali condizioni le velocità di rotazione impiegate in precedenza risultano troppo elevate possono dare origine al fenomeno di espulsione di liquido già visto in precedenza<sup>[54]</sup> In *figura 6.6* è riportato un esempio rappresentativo del confronto tra i film depositati tramite ciclo 1 e ciclo 3.

**Figura 6.6** – Microscopia ottica: omogeneità del rivestimento A) ciclo 1; B) ciclo 3

La quantità di precursore impiegata viene invece mantenuta costante a 4 ml, per via delle medesime dimensioni di vetri ottici e conduttori. Anche il processo di baking viene confermato nelle modalità precedenti, 3' su piastra a 70° C, sulla base di osservazioni al microscopio ottico.

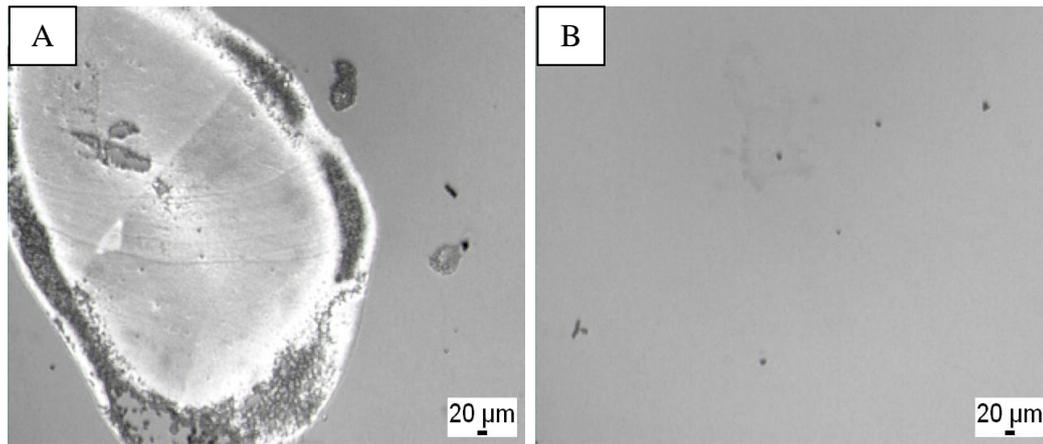
### Soluzione di TiCl<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O 50 mM

In *tabella 6.7* sono raccolti i parametri valutati per la deposizione della soluzione acquosa di precursore.

**Tabella 6.7:** Parametri strumentali testati per la soluzione acquosa di TiCl<sub>4</sub> su FTO

Ciclo	Step	Accelerazione [rpm/s]	Velocità [rpm]	Tempo [s]
1	I	1000	2000	10
	II		1000	15
2	I	800	1500	10
	II		1000	
3	I	700	1500	10
	II		800	

Anche in questo caso il processo ottimizzato per il substrato vetroso non risulta soddisfacente, la logica dei tentativi successivi è quindi stata la medesima seguita per il sistema alcolico già visto. Anche in questo caso migliori risultati in termini di omogeneità del film si ottengono riducendo velocità e tempi operativi, confermando la relazione con l'aumento di bagnabilità, ancora più evidente per il sistema acquoso. *In figura 6.7* è riportato il dettaglio di una zona non ricoperta ottenuta tramite il ciclo numero 1, a confronto con una porzione continua di rivestimento realizzato con il ciclo 3.



**Figura 6.7** – Microscopia ottica: omogeneità del rivestimento A) ciclo 2; B) ciclo 3

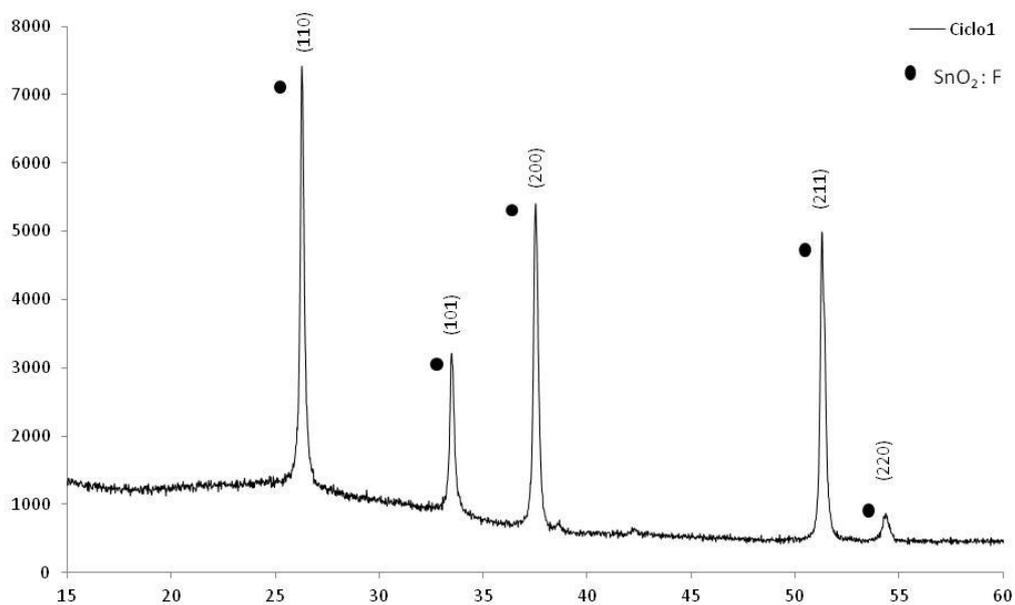
Anche in questo contesto l'aliquota di precursore impiegata per il singolo ciclo e le modalità di baking sono uniformate al processo su supporto non conduttore.

### 6.1.3.1 Trattamenti termici

La verifica delle condizioni ottimali per il trattamento termico è stata eseguita ponendo nuovamente a confronto i due processi di sinterizzazione impiegati per i supporti non conduttori. Viene riassunto come il ciclo termico 1 preveda una fase di permanenza finale a 450° C mentre il ciclo 2 comprende un ulteriore step a 500° C per 15' (*figure 6.3 – 6.4*). Lo studio riguarda in questo caso l'effetto del substrato: la natura cristallina dell'ossido conduttore ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) potrebbe infatti in linea teorica promuovere cristallizzazioni preferenziali di  $\text{TiO}_2$ . Questa possibilità è confortata da osservazioni riscontrate in letteratura, in cui viene rilevata la formazione di rutilo o miscele rutilo – anatasio su substrati differenti<sup>[49]</sup>. La valutazione è stata effettuata tramite analisi diffrattometrica su film ottenuti da entrambi i cicli termici.

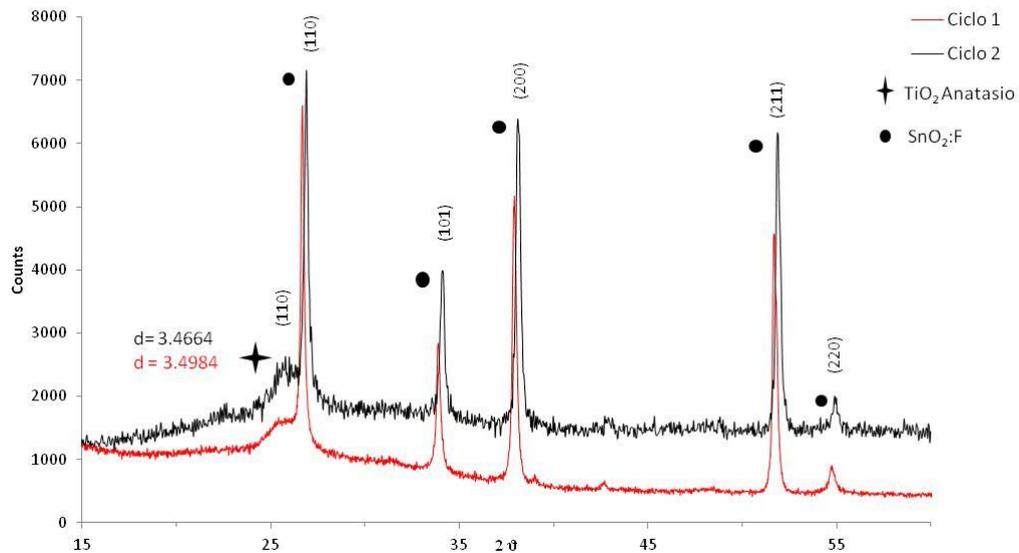
**Analisi diffrattometrica (XRD)**

Le analisi relative alle deposizioni effettuate su supporti conduttori risentono della medesima problematica emersa nel caso dei vetrini ottici non conduttori, legata al ridotto spessore del rivestimento. Come dimostra il diffrattogramma riportato in *figura 6.8* non è infatti possibile rilevare picchi caratteristici del titanio per film depositati secondo le modalità sopra riportate, ma solamente quelli relativi al substrato SnO<sub>2</sub>.



*Figura 6.8* - Diffrattogramma indicativo della mancata rilevazione di titanio

Anche in questo caso viene quindi adottata la procedura di deposizione specifica illustrata in precedenza; tramite la quale è stato possibile ottenere i risultati rappresentati in *figura 6.9*.



**Figura 6.9** – Diffratogrammi relativi ai film depositati su FTO

Si può osservare la presenza di un solo picco relativo ad anatasio puro, evidenza che conferma la formazione di questa fase cristallina in modo indipendente dalla presenza dell'ossido conduttore. I risultati quindi portano a scegliere anche in questo caso il ciclo di sinterizzazione numero 1, escludendo un possibile ruolo del substrato FTO nel processo di cristallizzazione del film di titania.

#### 6.1.4 Processo di dip coating

Prima di passare alla discussione dei dati emersi dal confronto tra i film ottenuti secondo le diverse tecniche, vengono rapidamente riassunte le modalità con cui è realizzato il processo di dip coating, per meglio comprendere i risultati presentati a seguire. Le deposizioni vengono effettuate applicando il processo convenzionale noto in letteratura<sup>[10,40,59,61]</sup>. La soluzione acquosa di  $\text{TiCl}_4$  50 mM viene posta su piastra riscaldante all'interno di un beacker o di un cristallizzatore, la temperatura viene quindi portata a 70°C. Solo al raggiungimento di tale valore si procede con l'immersione dei supporti, in posizione verticale. Il trattamento ha una durata di 30' al termine dei quali i vetrini vengono estratti manualmente, la velocità non è quindi controllata. Una

volta estratti, i supporti sono infine rapidamente lavati con acqua ed etanolo per rimuovere l'eccesso di soluzione residuo.

## 6.2 Confronto tra processi di deposizione

Definiti i processi di spin coating ottimali, la fase successiva dello studio ha coinvolto il confronto con le deposizioni effettuate tramite il metodo di dip coating convenzionale. In *tabella 6.8* sono riportati i campioni oggetto di questa analisi. Il processo di spin coating è stato utilizzato per effettuare deposizioni consecutive, incrementando progressivamente la quantità di precursore applicata. La deposizione tramite dip coating è stata invece effettuata in un'unica esecuzione, da procedura tradizionale.

*Tabella 6.8:* Campioni di blocking layer oggetto dello studio

Campione*	Processo di deposizione	Solvente (TiCl <sub>4</sub> 50mM)	n.° Ripetizioni**	
DC	Dip coating	H <sub>2</sub> O	1	
SC-H <sub>2</sub> Ox2	Spin coating		2 (x 4ml)	
SC-H <sub>2</sub> Ox4			4 (x4 ml)	
SC-H <sub>2</sub> Ox6			6 (x4ml)	
SC-EtOHx2			EtOH	2 (x 4ml)
SC-EtOHx4				4 (x4 ml)
SC-EtOHx6		6 (x4ml)		

\* Il substrato viene denominato **FTO Bare**.

\*\* La sinterizzazione a 450°C per 30' è stata eseguita a ripetizioni complessivamente ultimate

La comparazione tra le due tecniche è realizzata attraverso caratterizzazione morfologica (SEM – AFM), ottica (UV – Vis) ed elettrochimica (CV – EIS) dei film depositati. Ciascuna analisi è stata preliminarmente eseguita sul substrato conduttore FTO, consistente anch'esso in un film sottile cristallino, con proprietà che possono avere un' influenza determinante nelle caratteristiche del film di TiO<sub>2</sub> su di esso applicato. Allo stesso modo è stato

valutata l'effetto dei differenti solventi, H<sub>2</sub>O ed EtOH, utilizzati per la deposizione via spin coating. Di seguito sono riportati singolarmente i risultati ottenuti dalle differenti tecniche di analisi.

### **6.2.1 Caratterizzazione morfologica**

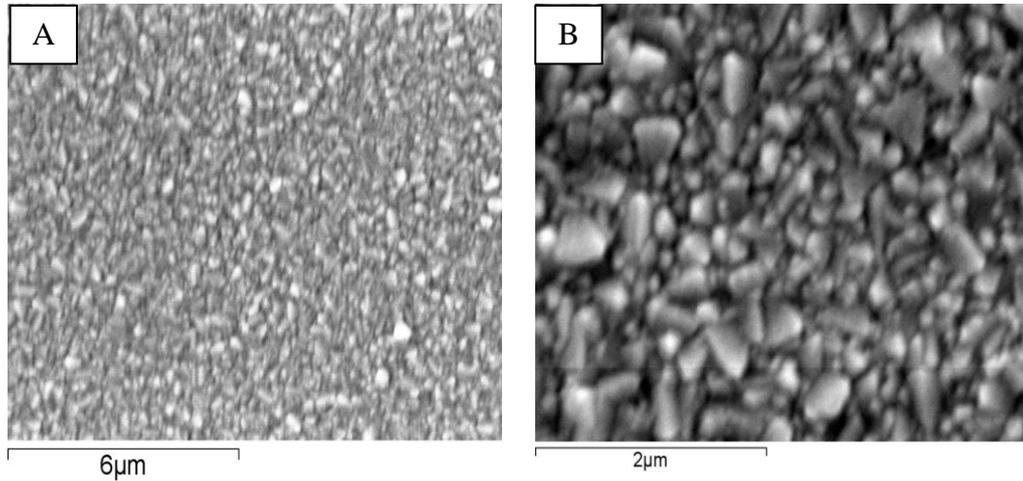
Le analisi effettuate attraverso microscopia elettronica (SEM) e microscopia a forza atomica (AFM), ricoprono un ruolo determinante per la caratterizzazione del blocking layer e la correlazione alle variabili di processo, in quanto sono in grado di fornire informazioni dettagliate ed approfondite riguardanti la natura del rivestimento e la sua distribuzione sul supporto.

#### **6.2.1.1 Microscopia elettronica (SEM)**

Il ridotto spessore dei film analizzati ha reso impossibile lo svolgimento di una completa indagine della loro struttura, in quanto i limiti di rivelazione dello strumento non hanno consentito di raggiungere ingrandimenti tali da visualizzare con chiarezza i blocking layer depositati. Tramite l'ausilio di microanalisi EDS è stato tuttavia possibile trarre alcune indicazioni sulla distribuzione dei film ottenuti dalle diverse tecniche di deposizione. Le condizioni operative non hanno inoltre consentito di individuare sostanziali differenze legate al numero di deposizioni effettuate tramite spin coating; per questo motivo per entrambi i processi vengono riportati i risultati di un solo campione, rappresentativo di tutte le analisi svolte. In ragione delle proprietà elettrochimiche (discusse in seguito) vengono scelti come campioni rappresentativi quelli ottenuti tramite il maggior numero di deposizioni successive, *SC – EtOHx6* e *SC – H<sub>2</sub>Ox6*, oltre al campione DC depositato per dip coating.

**Supporto (FTO Bare)**

In *figura 6.10* sono riportate le micrografie relative alla superficie del substrato conduttore.

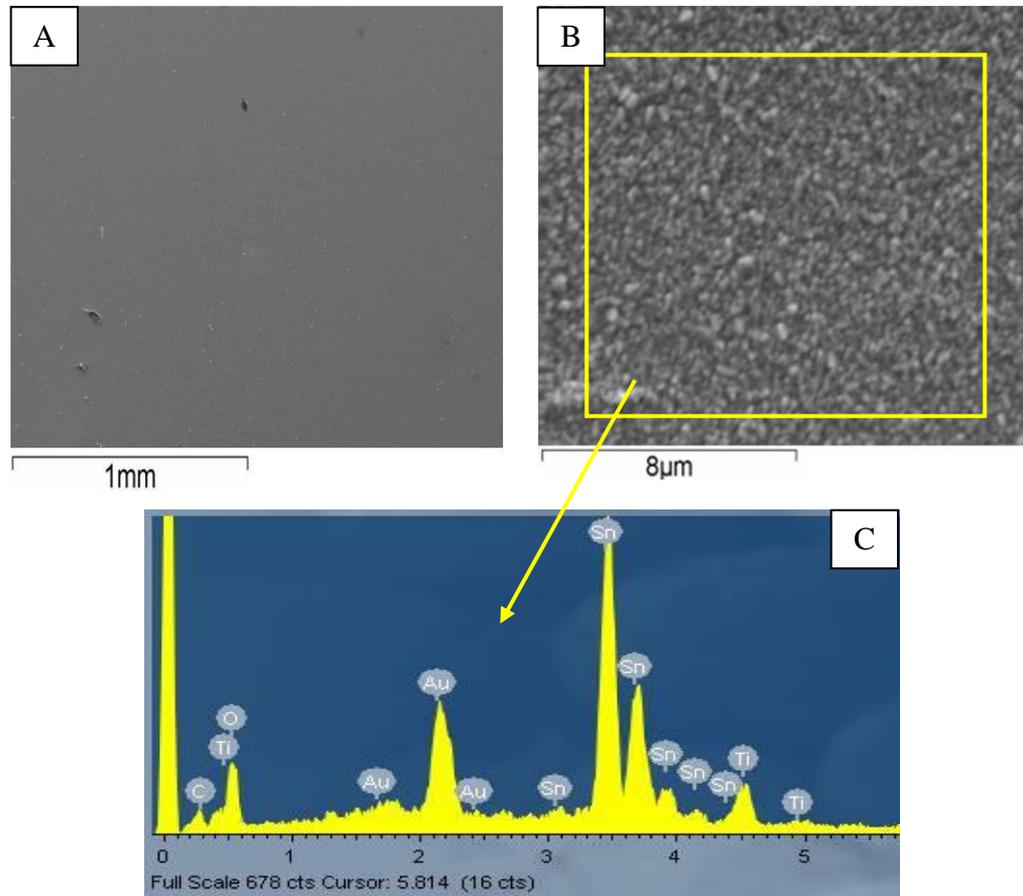


**Figura 6.10** – Micrografie SEM: A-B)superficie FTO Bare

Dalle acquisizioni superficiali è possibile osservare l'aspetto granulare dovuto alla natura cristallina dell'ossido conduttore, si può quindi dedurre come la superficie di supporto abbia un'influenza non trascurabile nel processo di deposizione, ed anche nelle caratteristiche morfologiche dei film di titania.

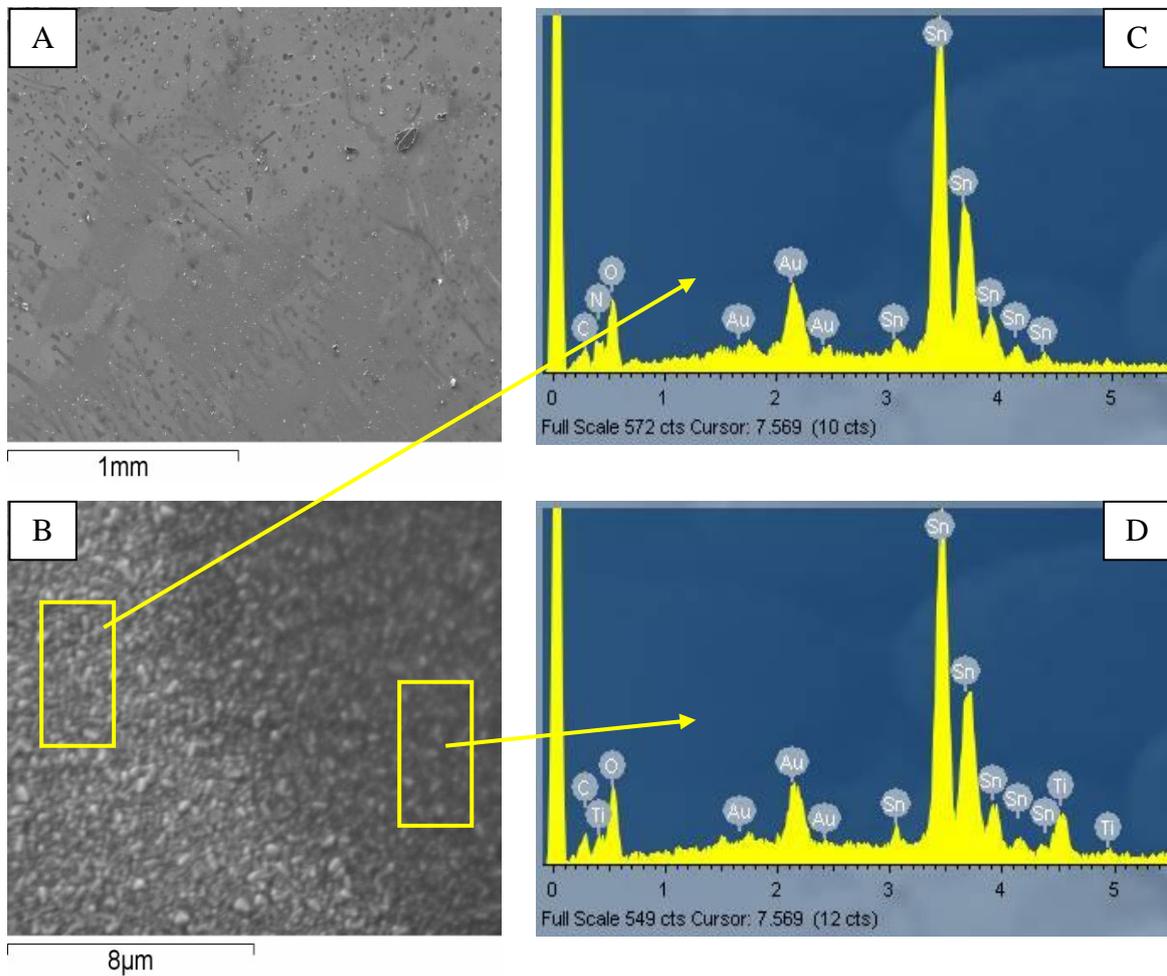
**Campioni SC – EtOH**

Le micrografie riportate in 6.11 si riferiscono al campione *SC – EtOHx6*



**Figura 6.11** - Micrografie SEM: Campione SC – EtOHx6 - A,B) superficie, C)EDS relativa alla superficie B

Le acquisizioni effettuate sono concordi nel presentare una superficie omogenea in cui non sono riscontrabili elementi di discontinuità. A ridotti ingrandimenti (A), il campione non presenta infatti difetti o zone disomogenee, tendenza confermata ad ingrandimenti più elevati (B), da cui emerge una superficie non distinguibile da quella dell'*FTO Bare*. La presenza di titanio in modo costante è verificata attraverso microanalisi EDS come quella riportata nell'immagine (C), relativa all'area compresa nella micrografia precedente.

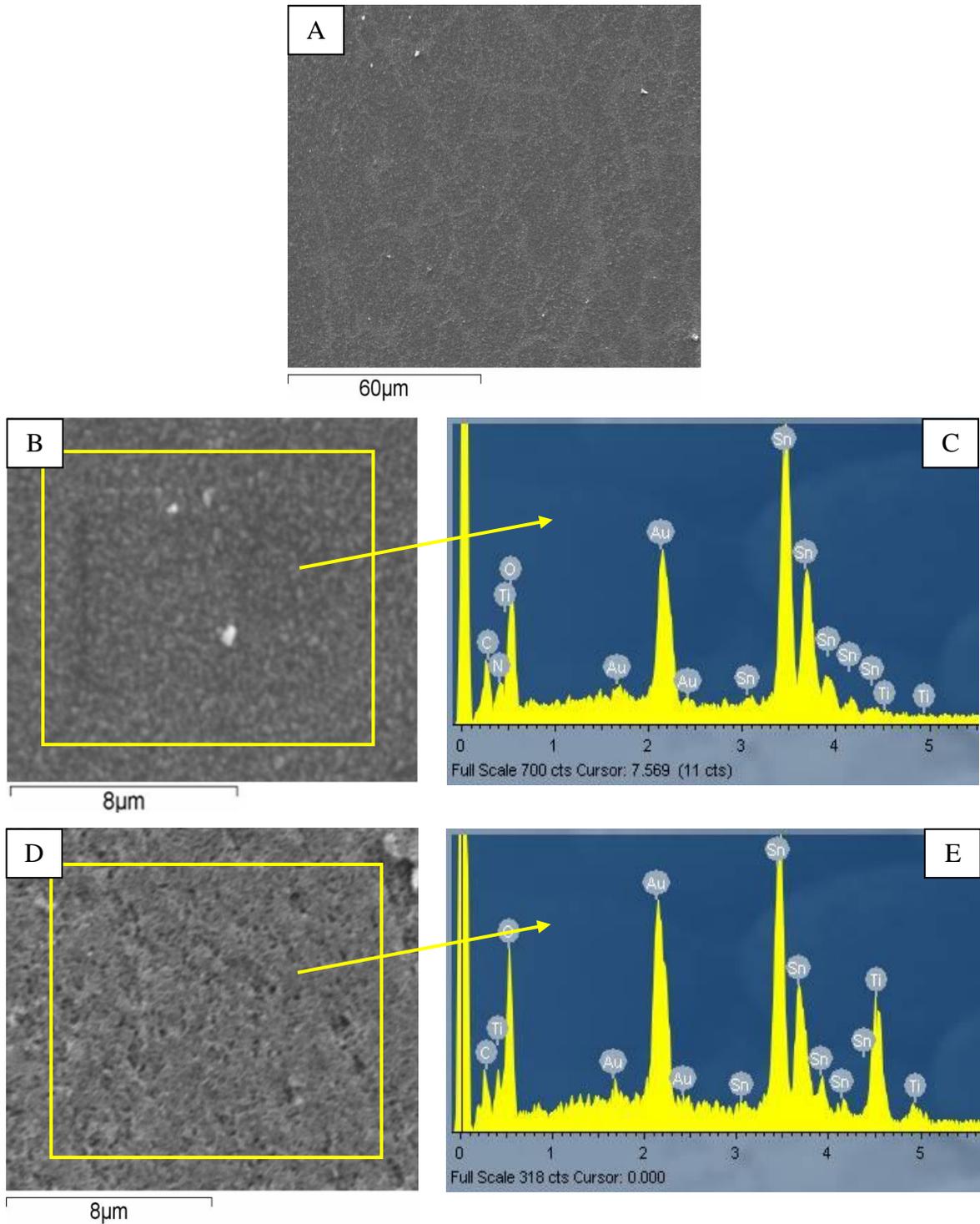
Campioni SC – H<sub>2</sub>O

**Figura 6.12** – Micrografie SEM: Campione SC – H<sub>2</sub>Ox6 - A, B) superficie, C, D) EDS relative alla superficie B

Le immagini riportate in *figura 6.12*, relative al campione SC – H<sub>2</sub>Ox6, mostrano un rivestimento profondamente differente rispetto a quello osservato nel caso precedente. Nella micrografia (A) si può infatti notare come sia possibile identificare un gran numero di aree di dimensione e tonalità differenti; queste conferiscono alla superficie una apparente discontinuità. L'approfondimento su quanto osservato è riportato nella micrografia (B), in cui vengono analizzate tramite EDS due zone a differente tonalità di grigio. I risultati presentati negli spettri (C) e (D) mostrano nella zona più chiara non venga rilevata la presenza di titanio, come invece accade nell'altra area indagata. Questa prova quindi documenta come la superficie sia costituita da

un disomogeneo sviluppo del rivestimento, la rilevazione di titania ha infatti un andamento discontinuo legato all'alternanza di zone chiare e scure.

### Campione DC



**Figura 6.13** – Micrografie SEM: Campione DC - A, B, D) superficie, C, E) EDS relative alle superfici B e D.

La superficie del film depositato per dip coating denota la presenza di zone di tonalità chiara distribuite come una striatura al di sopra di una base più scura, come si può notare nella micrografia (A). L'approfondimento effettuato tramite analisi EDS dimostra come le striature chiare presentino una quantità di titania decisamente maggiore rispetto all'area che le circonda (spettri C - E). Il confronto tra le micrografie B e D dimostra inoltre come queste siano morfologicamente differenti rispetto alle aree di tonalità più scura, queste ultime non distinguibili dal supporto FTO. Quanto osservato collega quindi il processo di dip coating alla formazione rivestimenti caratterizzati da uno sviluppo di  $\text{TiO}_2$  disomogeneo.

#### **6.2.1.2 Microscopia a forza atomica (AFM)**

La caratterizzazione superficiale tramite microscopia a forza atomica assume una rilevanza fondamentale nell'analisi del blocking layer in quanto fornisce una precisa indicazione della topografia del film. Questa tecnica è inoltre comunemente impiegata per ottenere una prima stima indicativa e tangibile della porosità del sistema in esame. In particolare sono stati acquisiti i seguenti parametri rappresentativi delle superfici di interesse:

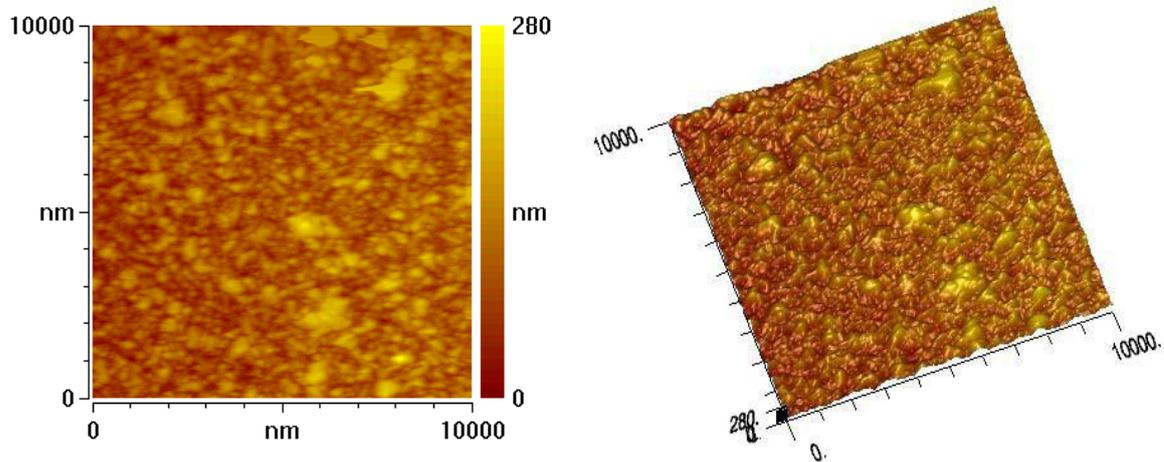
- *rugosità media aritmetica ( $S_a$ )*: definita come il valore medio assoluto degli scarti tra superficie misurata strumentalmente e superficie reale del film.
- *rugosità media quadratica ( $S_q$ )*: definita come il valore quadratico medio degli scarti tra superficie misurata strumentalmente e superficie reale del film.
- *altezza di picco/valle*: rappresenta la massima distanza sull'asse Z tra la cresta più alta e la valle più profonda.

### Supporto (FTO Bare)

In *tabella 6.9* sono raccolti i parametri superficiali ottenuti dall'analisi del substrato, successivamente sono inoltre riportate le proiezioni rappresentative della superficie del campione osservato (*figura 6.14*).

**Tabella 6.9:** Analisi AFM: parametri superficiali substrato FTO

Campione	Sa [nm]	Sq [nm]	Picco/Valle [nm]
FTO bare	$27 \pm 1$	$35 \pm 1$	$279 \pm 31$



**Figura 6.14** - Proiezione 2D e 3D relativa al substrato FTO Bare

I dati di rugosità rilevati risultano sensibilmente maggiori rispetto ai riscontri individuati in letteratura per analoghi rivestimenti, in modo particolare l'altezza di picco/valle i cui valori noti non superano generalmente i  $150 \text{ nm}$ <sup>[65,66,67]</sup>. Non sono disponibili specifiche fornite del produttore, tuttavia un'ipotesi per questo scostamento può essere associata ad un'elevata concentrazione di fluoro in fase di deposizione. È stato infatti provato che la maggiore presenza del drogante può generare quantità consistenti di acido fluoridrico, con un conseguente effetto di "etching" sull'ossido di stagno<sup>[67]</sup>. In questo modo la superficie finale presenterebbe di conseguenza una struttura più rugosa e granulare.

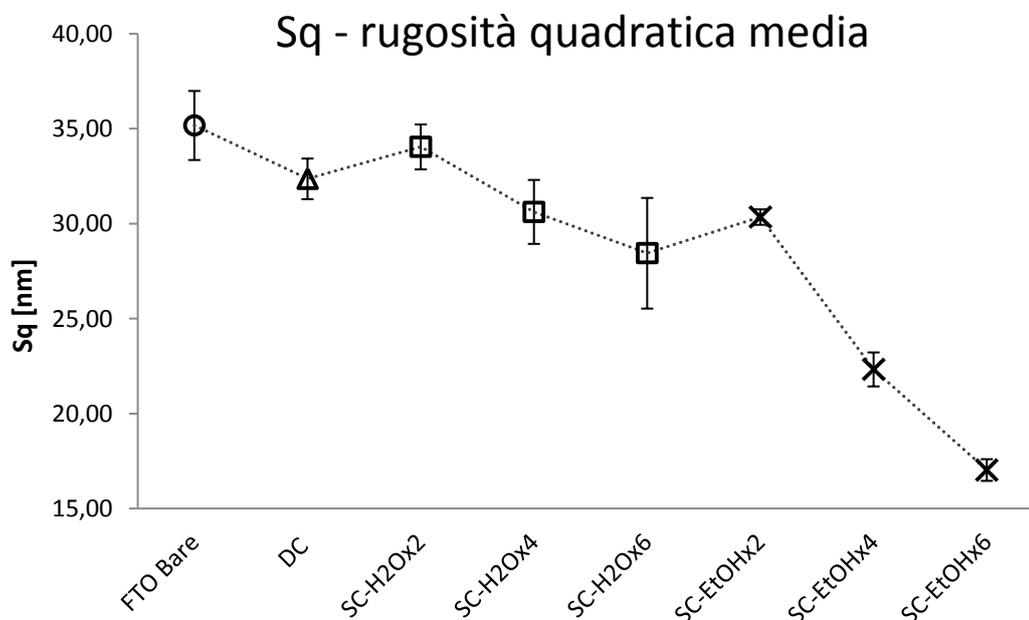
### Blocking layer

In *tabella 6.10* sono riportati i dati raccolti per i campioni analizzati:

**Tabella 6.10** - Analisi AFM: parametri superficiali campioni di blocking layer

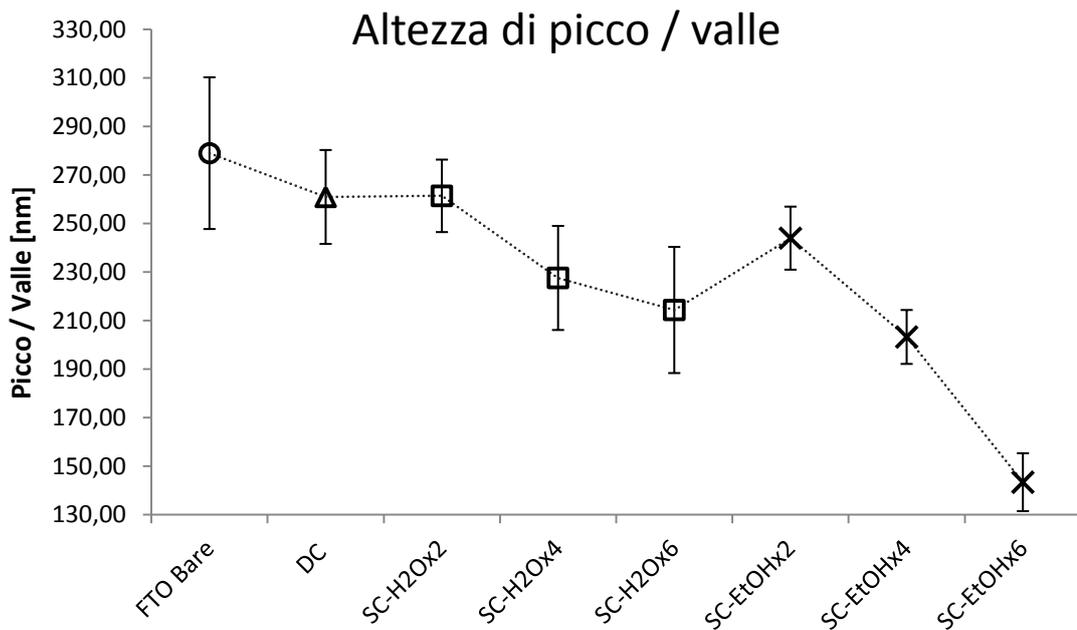
Campione	Sa [nm]	Sq [nm]	Picco /Valle [nm]
DC	25,6±0,2	32±2	260±19
SC-H <sub>2</sub> Ox2	26,8±0,8	34±1	261±15
SC-H <sub>2</sub> Ox4	24±1	30±2	227±21
SC-H <sub>2</sub> Ox6	24±5	31±3	214±26
SC-EtOHx2	23,8±0,3	30,3±0,4	243±13
SC-EtOHx4	17,1±0,4	22,3±0,9	226± 11
SC-EtOHx6	13,4±0,5	17,3±0,5	149±11

In *figura 6.15* è quindi rappresentato l'andamento di Sq, parametro a cui è generalmente attribuita maggiore precisione nella descrizione delle superfici analizzate.



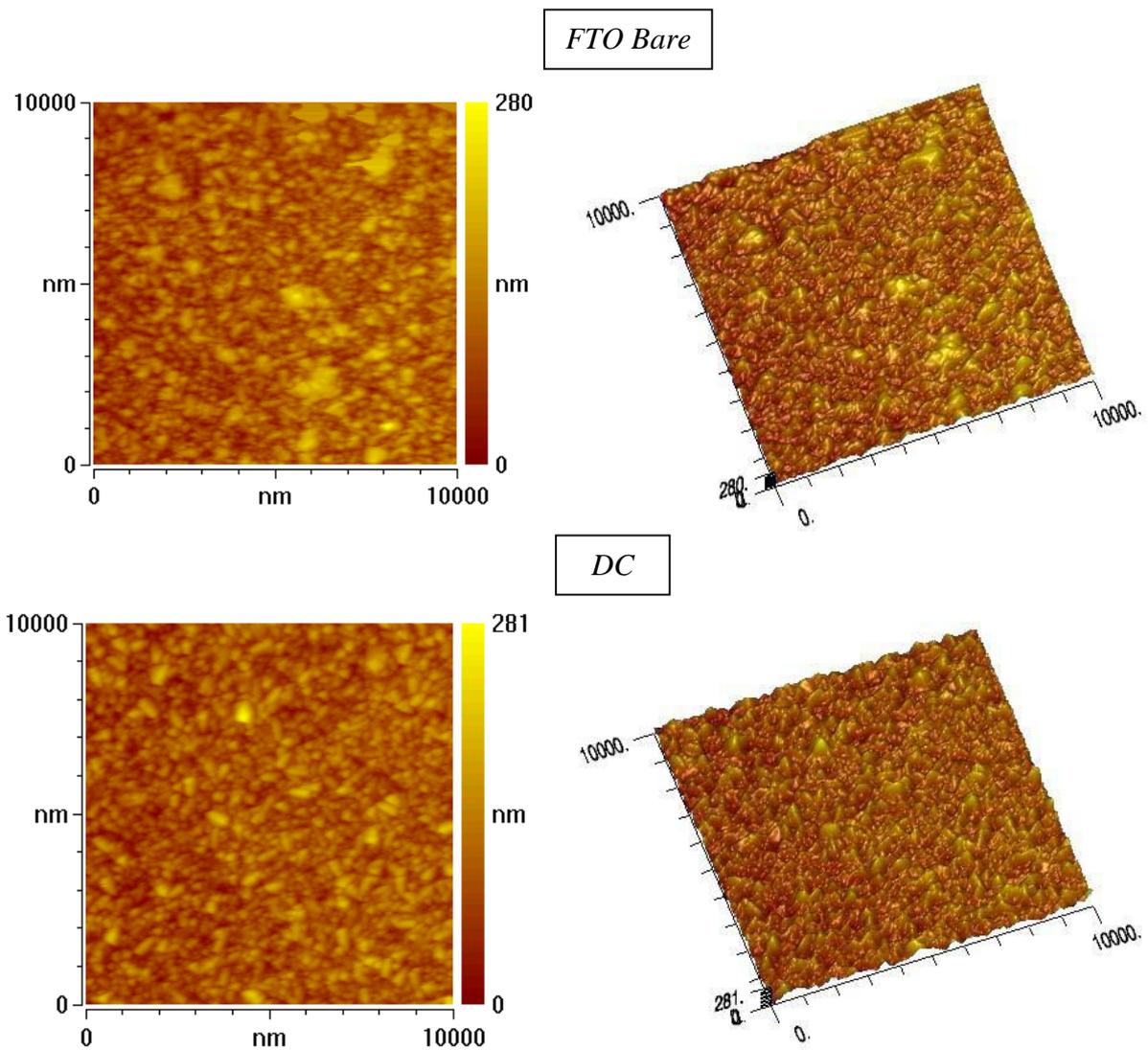
**Figura 6.15** - Andamento rugosità quadratica media

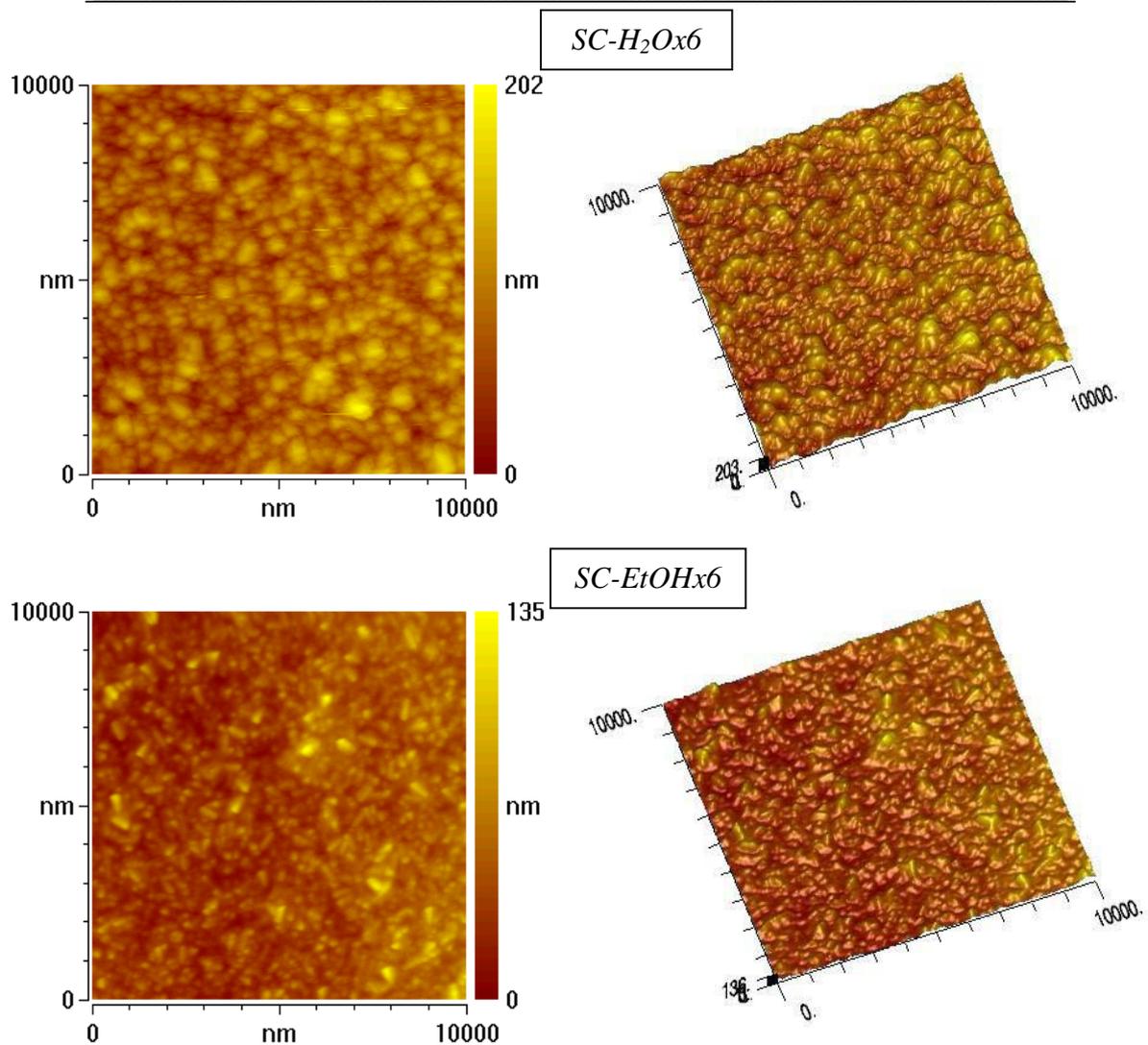
Sulla base del confronto proposto può essere osservato come ogni campione presenti una diminuzione del valore di Sq rispetto al substrato, fattore che indica l'effettiva modificazione della superficie ad opera del film depositato. È inoltre importante sottolineare come una maggiore soppressione della rugosità del substrato sia comunemente associata ad una più marcata densità del film depositato su di esso<sup>[27,41,49,64]</sup>. Nel caso studiato questo effetto è più evidente nel campione *SC-EtOHx6*, dove il valore di Sq è circa dimezzato rispetto all'*FTO Bare*. I campioni preparati per spin coating della soluzione alcolica di precursore presentano generalmente valori di rugosità sensibilmente più ridotti dei loro corrispettivi da sistema acquoso, mostrando inoltre una diminuzione di Sq proporzionale al numero di cicli di deposizione ripetuti. I campioni preparati da dip coating e spin coating della soluzione acquosa di TiCl<sub>4</sub> presentano invece valori di Sq differenti in maniera minima da quelli del substrato, oscillanti in un range di 5 nm di riduzione. Entrambi questi sistemi presentano intervalli di errore maggiori rispetto a quelli registrati per i film da soluzione alcolica, indice di una maggiore discontinuità del rivestimento. Il confronto viene ripetuto per i dati di picco / valle, a conferma di quanto considerato.



**Figura 6.16** - Andamento altezza di picco valle

Il grafico riportato in *figura 6.16* rispecchia sostanzialmente quanto osservato in precedenza; il campione *SC-EtOHx6* mostra infatti il valore più ridotto di picco / valle, è inoltre evidente la relazione con il numero di deposizioni per il sistema in etanolo. Il campione *DC* presenta un dato anche in questo caso poco differente dal substrato; mentre i campioni relativi allo spin coating della soluzione acquosa confermano una elevata variabilità dei risultati. Risulta quindi per questo sistema impossibile stabilire una correlazione tra cicli di deposizione effettuati e caratteristiche dei film. A supporto dei dati discussi vengono presentate in *figura 6.17* le acquisizioni planari e tridimensionali relative ai campioni *FTO Bare*, *DC*, *SC-H<sub>2</sub>Ox6* ed *SC-EtOHx6*.





**Figura 6.17**– Proiezioni 2D e 3D relative ai campioni FTO Bare DC, SC-H<sub>2</sub>Ox6 e SC-EtOHx6

Da queste immagini si può osservare come le superfici dei campioni *DC* ed *SC-H<sub>2</sub>Ox6* differiscano notevolmente nonostante la comune soluzione di precursore impiegata ed i valori di *Sq* paragonabili emersi in precedenza; effetto quindi associato al diverso metodo di deposizione impiegato. Nel primo caso si rileva infatti una topografia distinta da accrescimenti di dimensioni ridotte omogeneamente distribuiti sulla superficie, che non appare molto differente da quella riportata per *FTO Bare*. Il film depositato per spin coating mostra invece una struttura costituita da grani di dimensioni più elevate. Queste osservazioni giustificano i valori di rugosità relativamente alti trattati in precedenza e con essi possono dare un'indicazione della scarsa densità dei film ottenuti da soluzione acquosa. Risulta invece evidente la grande differenza presente nel campione *SC-EtOHx6*; le acquisizioni superficiali mostrano infatti

---

uno sviluppo topografico estremamente più omogeneo, grani di dimensioni ridotte ed un'alternanza di picchi e valli decisamente soppressa. In relazione alla caratterizzazione AFM quest'ultimo rivestimento appare quindi il più denso e compatto tra quelli analizzati. La superficie così ottenuta (FTO + TiO<sub>2</sub>) parte costituente dell'anodo della DSSC completa, mantiene inoltre un valore di rugosità non trascurabile, rappresentativo di una superficie non perfettamente liscia; questo aspetto assume notevole importanza per la realizzazione della cella completa. È infatti bene ricordare come al di sopra di questo film sottile venga depositato tramite serigrafia uno strato di TiO<sub>2</sub> mesoporoso, con spessori fino a 10 µm, con il ruolo fondamentale di assorbire il sensibilizzante organico e trasportare gli elettroni generati al circuito esterno. Come già illustrato in precedenza il blocking layer riveste anche la funzione di migliorare l'adesione fra lo strato serigrafico di TiO<sub>2</sub> ed il supporto. Questo è reso possibile dalla migliore compatibilità dei film, entrambi di TiO<sub>2</sub>, e dalla rugosità del blocking layer che consente un effetto di aggraffaggio allo strato serigrafico. Per questo motivo è necessario ottenere, in fase di deposizione, un buon compromesso fra densità e rugosità del film.

La caratterizzazione morfologica dei blocking layer permette di effettuare considerazioni riguardanti i processi di deposizione posti a confronto nel corso dello studio. I risultati emersi dalle analisi SEM ed AFM individuano infatti evidenze corrispondenti e complementari tra loro. Prendendo in considerazione i film depositati tramite spin coating della soluzione alcolica di precursore, entrambe le tecniche di indagine forniscono risultati indicativi di un film continuo ed omogeneamente distribuito sulla superficie di FTO. La microscopia a forza atomica consente in particolare di associare a questi film una densità maggiore rispetto agli altri sistemi studiati, intesa come riduzione della rugosità rispetto al supporto non rivestito. Questa caratteristica segue inoltre un andamento proporzionale al numero delle deposizioni effettuate. La tendenza evidenziata può essere indicativa di come la deposizione di strati successivi sia in grado di conferire una maggiore densità a film sottili. Questi infatti denotano generalmente una porosità intrinseca legata al processo di sinterizzazione in presenza di un supporto, che ne ostacola la densificazione.

---

Un differente comportamento è invece riscontrato per i campioni depositati per spin coating della soluzione acquosa di precursore. In questo caso la rugosità dei sistemi risulta elevata, inoltre i dati ottenuti sono affetti da una elevata variabilità indice di una marcata discontinuità del film. La discontinuità è inoltre comprovata dalle analisi SEM, in cui il rivestimento appare distinto da zone a diverso sviluppo di titania. Queste evidenze possono essere compatibili con le caratteristiche del solvente, in particolare tensione superficiale e volatilità, che non consentono un'omogenea distribuzione del precursore in scale così ridotte, tramite questo processo. La soluzione acquosa di precursore fornisce risultati disomogenei anche nel processo di dip coating. In questo caso infatti AFM e soprattutto SEM forniscono l'indicazione di un rivestimento caratterizzato da accrescimenti preferenziali di titania. Le discontinuità seguono apparentemente l'andamento di striature, a differenza di quanto osservato per lo spin coating.; è quindi ipotizzabile la correlazione allo svolgimento manuale del processo, in particolare l'estrazione del supporto dal bagno di reazione, che non consente la corretta distribuzione del film.

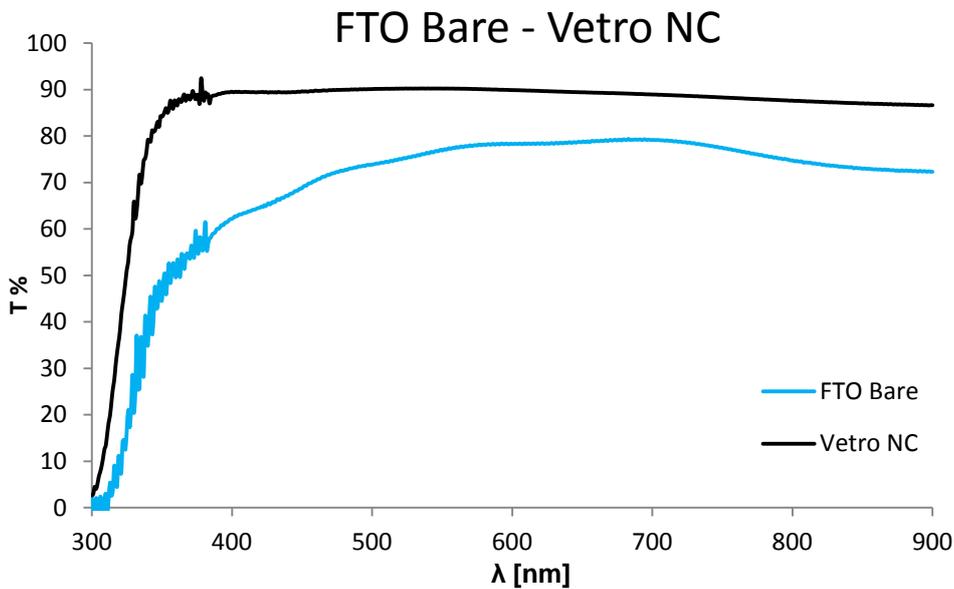
Le considerazioni effettuate necessitano tuttavia del supporto di ulteriori prove, in particolare di caratterizzazioni elettrochimiche, in grado di fornire inoltre un'indicazione delle possibili prestazioni operative dei differenti blocking layer.

### **6.2.2 Caratterizzazione Ottica (Uv – Visibile)**

Il corretto funzionamento del blocking layer non può prescindere dall'elevata trasparenza alla radiazione solare. Come già introdotto infatti, una sua eccessiva riduzione porterebbe inevitabilmente ad un decremento delle prestazioni di cella. La spettroscopia UV-Visibile in trasmittanza rappresenta quindi il metodo di riferimento nella valutazione degli effetti di questo film sulle caratteristiche ottiche del substrato<sup>[27,43,45,49,61]</sup>.

### Supporto (FTO Bare)

In *figura 6.18* vengono messi a confronto gli spettri relativi al supporto impiegato per le deposizioni, *FTO Bare*, ed a un vetrino privo del rivestimento di  $\text{SnO}_2\text{:F}$  conduttore (*vetro NC*). Questa prova viene effettuata considerando l'assunzione semplificativa che il vetro sottostante al rivestimento di ossido ed il vetro ottico usato per il confronto abbiano simili caratteristiche.



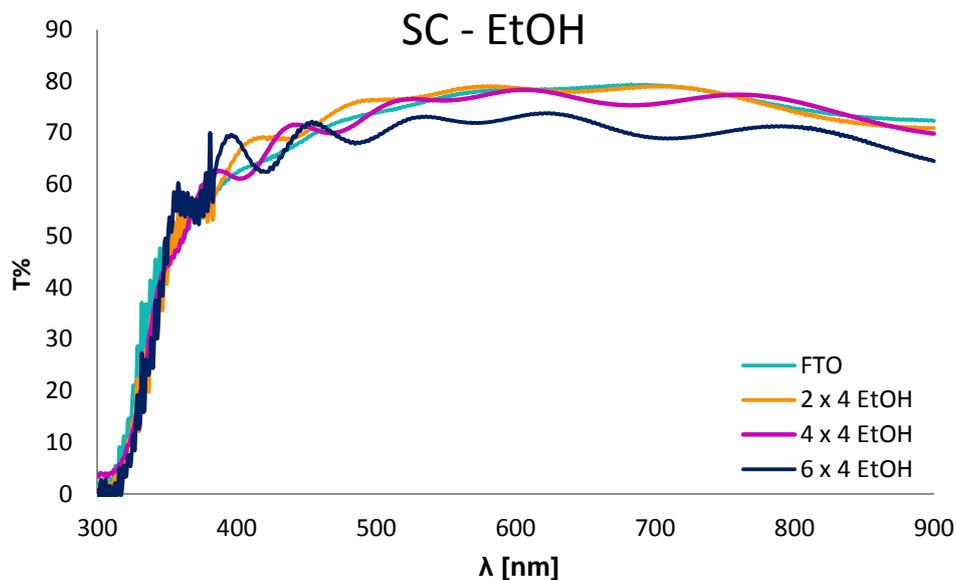
*Figura 6.18* - Spettri UV-Vis: Confronto vetro NC – FTO Bare

Si può osservare come nel caso del vetro non conduttore la trasmittanza raggiunga il 90% a circa 400 nm, valore mantenuto pressoché costante in seguito. Il supporto conduttore rivestito con  $\text{SnO}_2\text{:F}$  mostra un graduale aumento di trasmittanza fino a circa 80% intorno ai 700 nm, andamento che poi tende a ritornare a valori decrescenti. È quindi evidente come l'applicazione del film di ossido conduttore comporti una prima diminuzione di trasmittanza rispetto ad un comune vetro ottico. La leggera opacità del supporto rispetto ad un vetro comune è chiaramente distinguibile anche ad una valutazione visiva. Il caratteristico andamento spettrale definito per il substrato trova numerose corrispondenze in letteratura<sup>[27,45,61,65,66]</sup>, dove viene inoltre specificato come l'aumento della concentrazione di fluoro, impiegato come drogante, possa

incrementare la trasmittanza nel visibile di questi film. Lo spettro relativo al substrato sarà riportato come riferimento nei risultati riportati di seguito.

### Campioni SC – EtOH

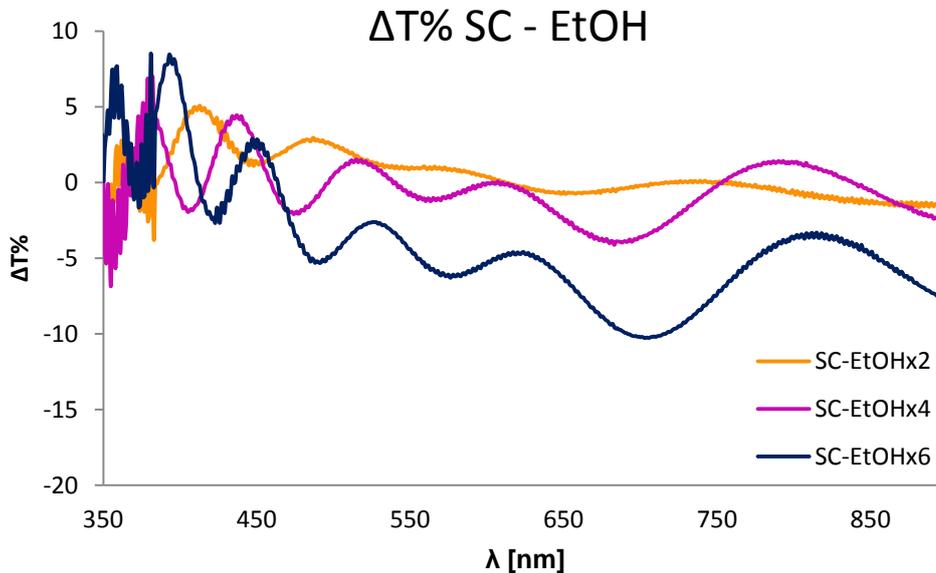
In *figura 6.19* vengono presentati gli spettri relativi ai campioni depositati spin coating della soluzione di  $\text{TiCl}_4$  in etanolo.



*Figura 6.19* - Spettri UV – Vis: campioni SC – EtOH

L'andamento di base ricalca quello imposto dallo strato di FTO, tuttavia questi campioni si differenziano per alcune caratteristiche. In ognuno dei tre casi osservati si rileva la formazione di frange di interferenza<sup>[68]</sup>, la cui definizione aumenta pressoché proporzionalmente al numero di ripetizioni del ciclo di spin coating. Questo fenomeno, ampiamente documentato in letteratura per film sottili semitrasparenti, viene comunemente associato alla formazione di rivestimenti omogeneamente depositati e caratterizzati da una struttura densa e compatta<sup>[45,68,69]</sup>. Viene inoltre rilevato un graduale incremento di trasmittanza rispetto al substrato nell'intervallo 350-500 nm, tale osservazione trova riscontro nei lavori di Yoo<sup>[27,45]</sup> che assegna a questo fenomeno un importante contributo nell'aumento delle prestazioni di cella. Esso infatti comporterebbe l'assorbimento di una maggiore quantità di radiazione solare, incrementando così l'efficienza di conversione dei fotoni incidenti (IPCE). La collocazione del

valore massimo di trasmittanza in tale intervallo viene inoltre associata alla composizione del film, precisamente al gap energetico caratteristico del  $\text{TiO}_2$  in fase anatasio <sup>[69,70]</sup>. Da queste osservazioni risulta chiaro come il processo di spin coating della soluzione alcolica di precursore generi un film denso in grado di ridurre i fenomeni di scattering generati dallo strato di FTO sottostante, consentendo così una migliore trasmissione della luce <sup>[27,68,69]</sup>. Per approfondire quanto osservato viene effettuata la sottrazione dello spettro del substrato a quelli registrati per i film di titania; in questo modo si ottengono gli andamenti di  $\Delta T\%$  riportati in *figura 6.20*. Lo zero corrisponde quindi allo spettro dell'FTO.



**Figura 6.20** - Andamento di  $\Delta T\%$  in funzione della lunghezza d'onda.

L'aumento di trasmittanza nell'intervallo 350 – 500 nm risulta massimo nel caso del campione *SC-EtOHx6*, dove raggiunge circa il 10% a 400 nm. Tale valore decade però rapidamente collocandosi ad un 5% negativo pressoché costante, con un minimo a circa 700 nm. Questa marcata diminuzione potrebbe diversamente comportare effetti negativi sulle prestazioni della cella, in relazione alle dinamiche già illustrate. In letteratura è inoltre riportata l'elaborazione di spettri UV – Vis caratterizzati da frange di interferenza per il calcolo indiretto dello spessore del film analizzato <sup>[68,69,71]</sup>. Il modello matematico sviluppato da Swanepoel <sup>[68]</sup> è tuttavia applicabile a sistemi

composti da un unico film depositato su un supporto vetroso, caso differente da quello in esame in quanto il rivestimento di FTO e lo strato di  $\text{TiO}_2$  formano un bi – layer. Per questo motivo le deposizioni sono state ripetute sui vetri ottici impiegati nella fase di sviluppo del processo.

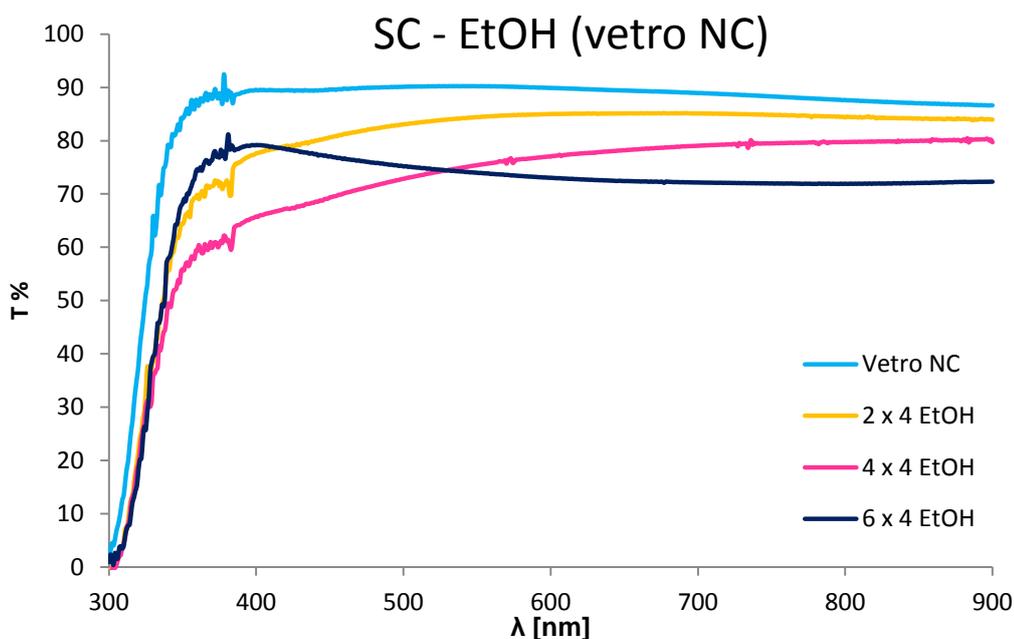
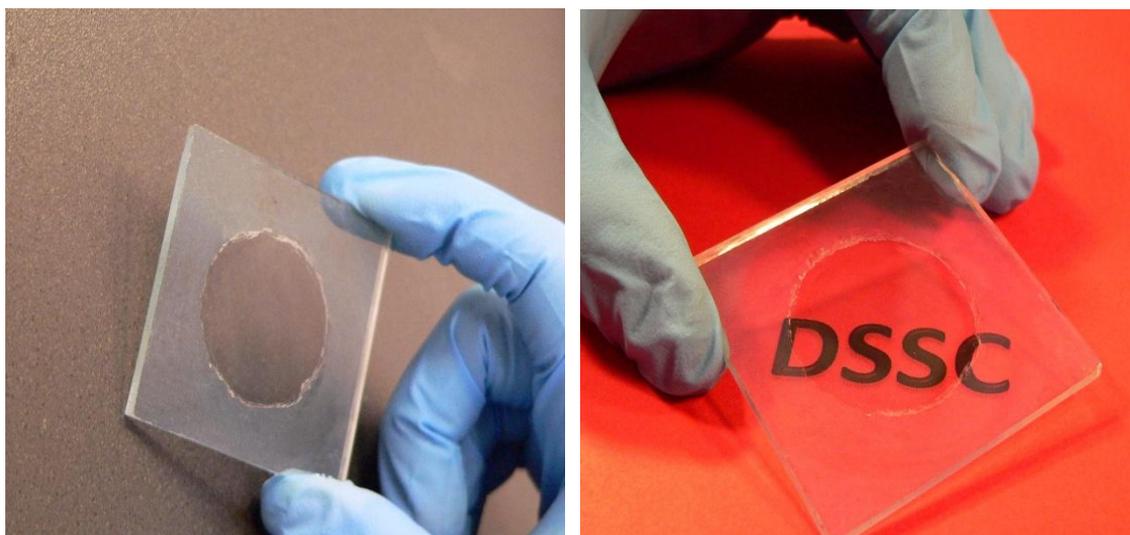


Figura 6.21- Spettri UV – Vis: campioni SC – EtOH (vetro NC)

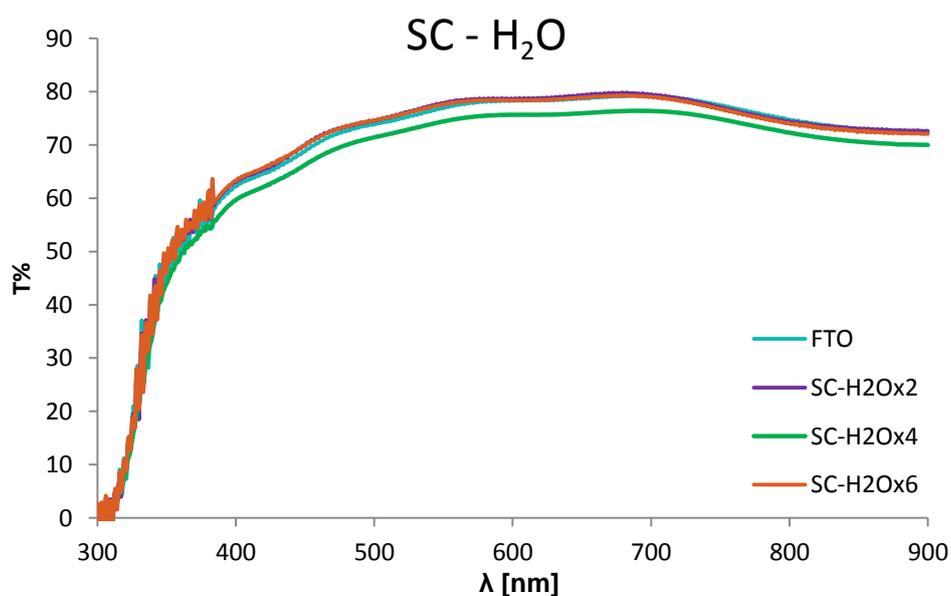
Come si può chiaramente notare dagli spettri ottenuti, riportati in *figura 6.21*, in questo caso non si verifica la formazione di frange di interferenza; viene così esclusa la possibile elaborazione per risalire allo spessore dei film. Questa osservazione non confuta tuttavia le considerazioni effettuate in precedenza sulla densità di questi film. La formazione di frange di interferenza risulta infatti dipendete anche dallo spessore del rivestimento analizzato<sup>[68]</sup>. La scomparsa di questo fenomeno a seguito dell'esclusione dello strato di FTO può quindi essere ricollegata a uno spessore troppo ridotto del film di titania per darvi origine, se applicato come unico rivestimento. Questo non implica quindi necessariamente una maggiore discontinuità del film; ulteriori approfondimenti saranno comunque svolti attraverso analisi elettrochimiche. Viene infine proposto un dettaglio relativo al campione *SC-EtOHx6*; si osserva come per questo rivestimento sia possibile apprezzare visivamente una maggiore trasparenza rispetto al film di FTO.



**Figura 6.22** - Dettaglio trasparenza campione SC-EtOHx6

In *figura 6.22* vengono riportate due fotografie esplicative; il ricoprimento di titanio è stato depositato solamente nella zona circolare al centro. Si può facilmente notare la differente interazione con la luce rispetto all'area circostante non rivestita, che appare visibilmente più opaca.

### Campioni SC – H<sub>2</sub>O

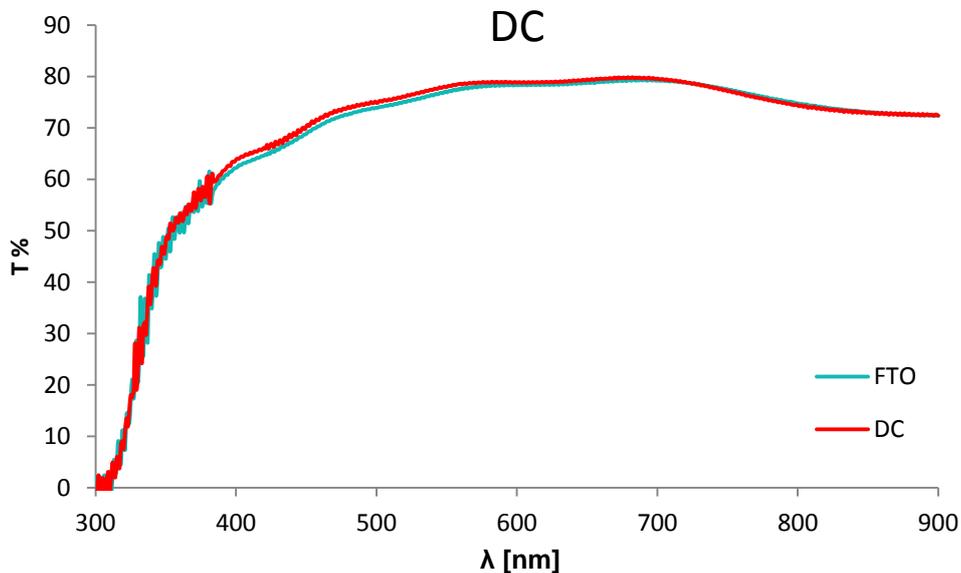


**Figura 6.23**- Spettri UV – Vis: campioni SC – EtOH

In *figura 6.23* sono raccolti gli spettri relativi ai film ottenuti per spin coating della soluzione acquosa di precursore. In questo caso gli andamenti per tutti i film sono paragonabili a quello osservato per il supporto *FTO Bare*, non viene infatti riscontrata la formazione di frange di interferenza o di sostanziali variazioni di trasmittanza. In base a quanto discusso per i campioni *SC – EtOH* questo risultato sembra indicare una maggiore disomogeneità dei film ottenuti dalla soluzione acquosa del precursore. È stata tuttavia effettuata anche in questo caso una deposizione su vetri ottici non conduttori, anche questa verifica ha confermato l'influenza trascurabile del rivestimento sulle proprietà ottiche del supporto.

### Campione DC

In *figura 6.24* viene riportato lo spettro acquisito per il campione DC.



*Figura 6.24* – Spettro UV – Vis campione DC

L'applicazione del blocking layer secondo tale processo non provoca in pratica alcuna variazione nell'interazione con la radiazione impiegata. Tale evidenza conferma quanto presente in letteratura per film depositati seguendo questa tecnica<sup>[61]</sup>. Il test su supporti non conduttori ha fornito gli stessi risultati paragonabili a quelli emersi nei casi precedenti.

La caratterizzazione tramite spettroscopia UV – Vis ha quindi permesso di mettere in evidenza come gli spettri acquisiti risentano fortemente della presenza dello strato di FTO, con differenze dettate dal sistema di precursore impiegato. È infatti emerso come i campioni ottenuti da soluzione acquosa non mostrino significative variazioni rispetto al supporto, indipendentemente dalla tecnica di deposizione impiegata. I film depositati per spin coating della soluzione di  $TiCl_4$  in etanolo determinano invece la formazione di frange di interferenza e di un aumento di trasmittanza a ridotte lunghezze d'onda, seguito da un più pronunciato decremento. Queste osservazioni, pur non permettendo una precisa correlazione con le tecniche di deposizione impiegate, supportano quanto emerso in precedenza dalla caratterizzazione morfologica. In accordo con essa è infatti ipotizzabile come il processo di deposizione da soluzione alcolica di precursore consenta la formazione di film con migliori caratteristiche di continuità ed omogeneità.

### **6.2.3 Caratterizzazione elettrochimica**

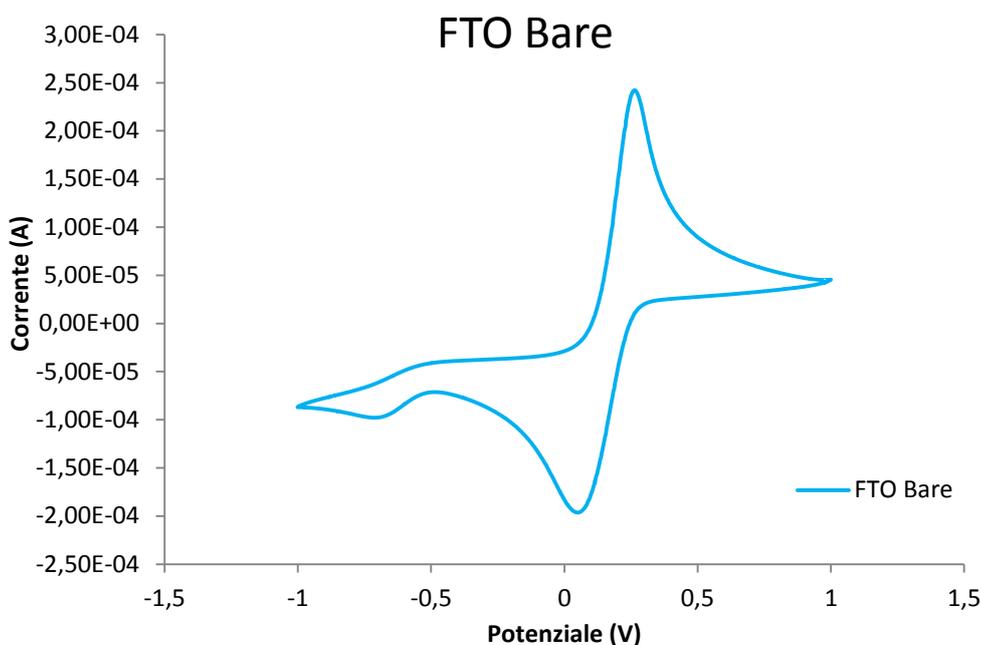
#### **6.2.3.1 Voltammetria Ciclica (CV)**

La voltammetria ciclica risulta particolarmente utile per la caratterizzazione del blocking layer in quanto è in grado di fornire una indicazione attendibile della porosità del film depositato. Il modo in cui viene effettuata questa analisi inoltre ricalca in parte quanto accade nel sistema reale interno di una DSSC. Con questa tecnica è infatti possibile valutare la capacità dell'elettrolita di scambiare elettroni attraverso il film di titania fino alla superficie dell'FTO, analizzando la reazione redox che si instaura alla superficie attiva dell'elettrodo modificato. Il film sottile è generalmente considerato denso quando comporta una rilevante riduzione della corrente faradica scambiata all'elettrodo, per via della maggiore difficoltà incontrata dagli elettroni nel raggiungimento della superficie elettrodica di FTO<sup>[33,36,41,72]</sup>. In questo modo la reazione di ossido – riduzione viene limitata o impedita. Questo fenomeno viene osservato dalla soppressione dei picchi anodico e catodico caratteristici dei voltammogrammi. I risultati riportati sono rappresentativi di prove effettuate su più campioni,

preparati seguendo le medesime condizioni, con lo scopo di valutare l'omogeneità dei film e la ripetibilità delle deposizioni.

### Supporto (FTO Bare)

L'analisi del supporto rivestito di ossido conduttore ha lo scopo di determinare le condizioni operative in cui avviene la reazione di ossido-riduzione della specie redox  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , impiegata nel corso di questo studio. Il voltammogramma riportato in *figura 6.25* presenta l'andamento caratteristico di questo sistema elettrolitico<sup>[72]</sup>, con un picco anodico a circa +0,30 V e un picco catodico a +0,05V, ad una velocità di scansione di 100mV/s.



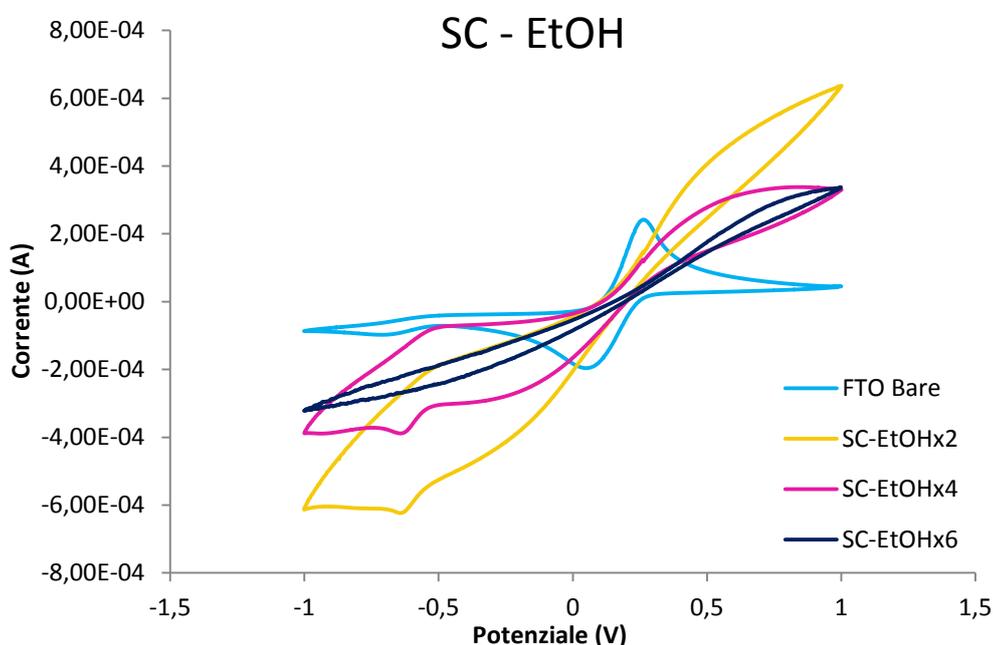
**Figura 6.25** - Voltammetria ciclica FTO bare in  $\text{KNO}_3$  0,1M,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5mM;  $v=100$  mV/s

Viene posto in evidenza come questo tipo di rilevazioni siano condotte ad un potenziale di partenza corrispondente all'OCP (Open Circuit Potential), situazione di equilibrio in cui si ha la certezza di operare in assenza di specie parzialmente ossidate o ridotte in soluzione al momento dell'analisi<sup>[71]</sup>. La voltammetria ciclica consente inoltre di individuare il valore di  $E_{1/2}$ , potenziale di semionda caratteristico per ogni differente sistema elettrolitico, in questo

caso pari a circa 0,25V, necessario per poter svolgere le successive prove di impedenza.

### Campioni SC – EtOH

Il diagramma riportato in *figura 6.26* mostra l'andamento riscontrato per i campioni depositati per spin coating della soluzione di  $\text{TiCl}_4$  EtOH. Le prove effettuate sono ripetibili, indice dell'affidabilità del processo e dell'omogeneità dei film. La discussione viene quindi effettuata su un singolo set di risultati.



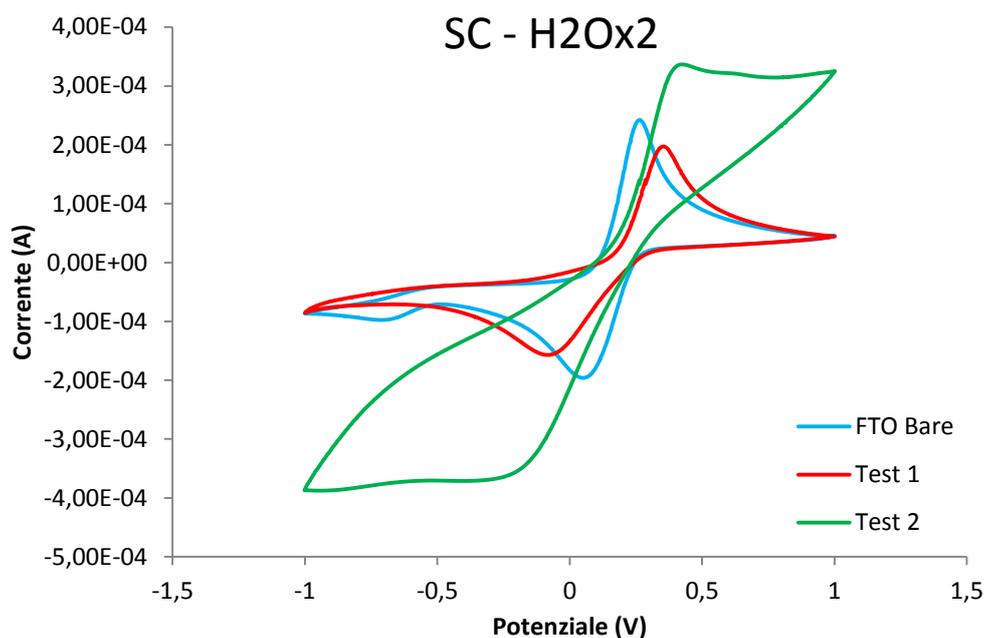
*Figura 6.26* – Voltammetrie cicliche campioni SC – EtOH in  $\text{KNO}_3$  0,1M,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5mM;  $v=100$  mV/s

I film ottenuti secondo tale processo mostrano un significativo blocco della reazione redox sulla superficie dell'elettrodo modificato. Si possono infatti osservare correnti scambiate decisamente inferiori rispetto al caso relativo all'*FTO Bare*; questo fenomeno è inoltre proporzionale rispetto al numero di deposizioni effettuate. La riduzione dei picchi di reazione diventa infatti più significativa passando dal campione *SC – EtOHx2* al *SC – EtOHx6*, in quest'ultimo in particolare i processi redox risultano quasi totalmente soppressi. Tale evidenza è compatibile con la formazione di un film denso, che

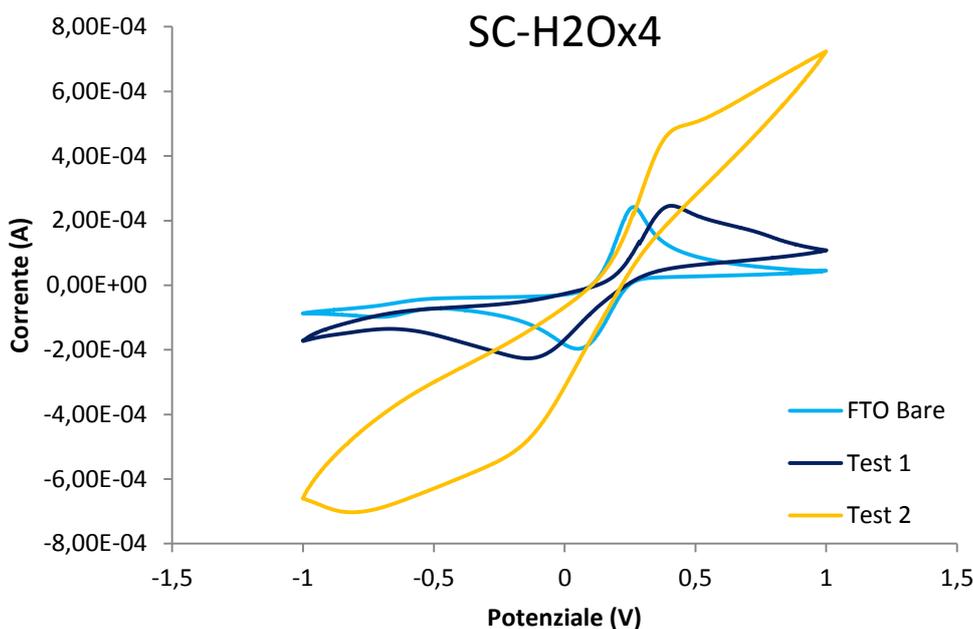
consente un efficace blocking effect per il contatto FTO/elettrolita<sup>[36,72]</sup>. In ciascun campione viene inoltre evidenziato un marcato comportamento resistivo del film, esplicitato dall'inclinazione dei voltammogrammi rispetto alla linea di base del substrato *FTO Bare*.

### Campioni SC – H<sub>2</sub>O

I risultati ottenuti dall'analisi dei film depositati per spin coating della soluzione acquosa di precursore mostrano un andamento discontinuo, indice di una significativa disomogeneità dei rivestimenti che consente un'interazione tra elettrolita e superficie dell'elettrodo variabile in relazione al singolo caso esaminato. Esempi relativi a due differenti test condotti sui campioni SC – H<sub>2</sub>Ox2 ed SC – H<sub>2</sub>Ox4 sono riportati nelle figure 6.27 – 6.28.



**Figura 6.28** - Voltammetrie cicliche campione SC – H<sub>2</sub>Ox2 in KNO<sub>3</sub> 0,1M, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 5mM; v =100 mV/s

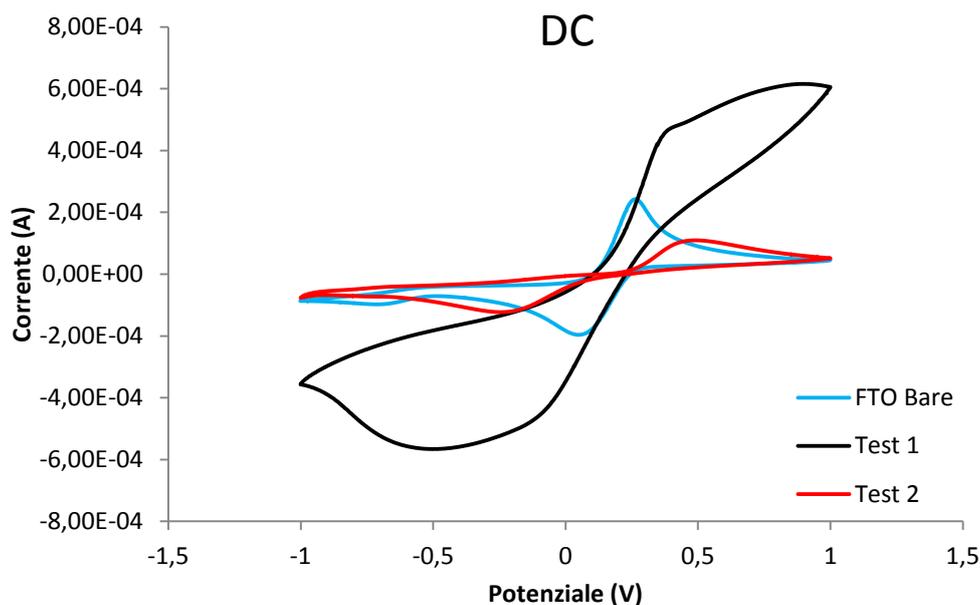


**Figura 6.29** - Voltammetrie cicliche campioni  $SC - H_2Ox4$  in  $KNO_3$  0,1M,  $K_3Fe(CN)_6$  5mM;  $v = 100$  mV/s

Come anticipato, in entrambi i casi è possibile osservare andamenti discordanti per campioni preparati seguendo le medesime modalità; i voltammogrammi registrati infatti non risultano paragonabili tra loro. Quanto riportato dimostra le ipotesi effettuate in precedenza sulla disomogeneità dei film ottenuti con questo processo. I diversi diagrammi riportati sono infatti imputabili a rivestimenti sviluppati in maniera differente nelle aree analizzate, e quindi nei singoli campioni. Più precisamente in entrambi i casi si osserva la discordanza tra una leggera soppressione delle correnti anodica e catodica (*test 1*) ed un più accentuato andamento resistivo nel campione omologo (*test 2*), in quest'ultimo il voltammogramma tende infatti ad assumere una pendenza a  $45^\circ$  tipico di una più sviluppata resistenza. Non è quindi possibile effettuare ulteriori considerazioni significative sulla densità di questi film, in quanto il processo di deposizione non ne assicura ripetibilità ed omogeneità.

### Campione DC

In *figura 6.30* vengono presentati i voltammogrammi relativi a film depositati tramite dip coating, sono riportati due test su campioni distinti, ottenuti con la stessa procedura.



*Figura 6.30* - Voltammetria Ciclica campione DC in  $\text{KNO}_3$  0,1M,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5mM;  $v = 100$  mV/s

Si può osservare come anche in questo caso i risultati ottenuti non siano confrontabili, i diagrammi riportati mostrano infatti andamenti differenti, che seguono la tendenza già emersa in precedenza per campioni SC –  $\text{H}_2\text{O}$ . Questa analisi permette quindi di concludere come anche la deposizione per dip coating, nelle modalità adottate, non consenta la formazione di film omogenei e continui, dando origine a zone di diversa porosità e spessore.

#### 6.3.3.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia ad impedenza elettrochimica rappresenta una delle tecniche maggiormente impiegate per lo studio dei meccanismi alla base del funzionamento delle DSSC. Questa tecnica consente infatti di analizzare i

fenomeni elettrochimici alle interfacce fra i diversi componenti, individuando e separando singoli contributi di ciascuno di essi alle dinamiche di trasporto elettronico interne al dispositivo<sup>[73]</sup>. Nel corso di questo studio le prove di impedenza sono state condotte con lo scopo di verificare l'effettiva riduzione del trasferimento di carica tra FTO ed elettrolita ad opera del blocking layer depositato. Particolare attenzione viene riservata al processo di identificazione del circuito equivalente associato ai sistemi analizzati, principale origine della complessità di queste prove. Alla luce di quanto emerso dall'indagine tramite voltammetria ciclica, i risultati ottenuti vengono quindi discussi principalmente per i film legati al processo di spin coating della soluzione alcolica di precursore, mentre quelli relativi alle agli altri sistemi studiati sono riportati solamente come ulteriore dimostrazione della loro discontinuità.

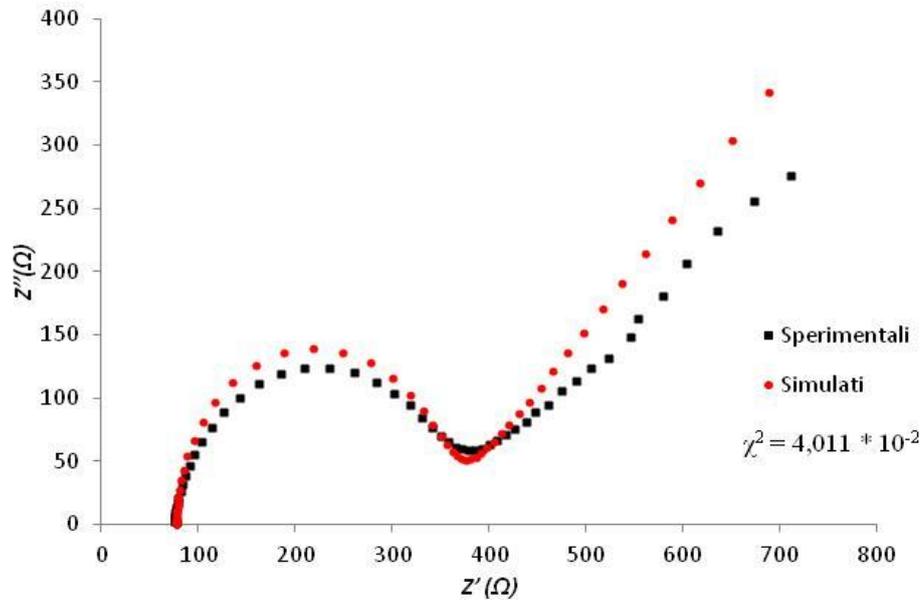
### Simulazione e fitting del circuito equivalente

In *figura 6.31* viene rappresentato un diagramma di flusso che individua le differenti fase dello studio tramite spettroscopia ad impedenza<sup>[74]</sup>.



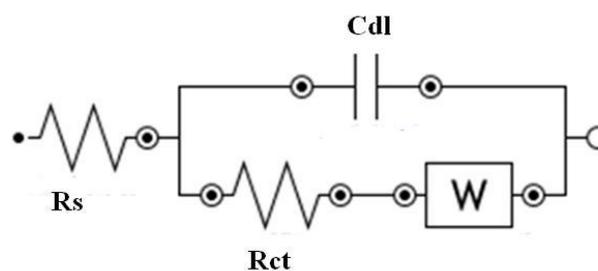
*Figura 6.31* - Diagramma di flusso dell'analisi EIS

Il primo passaggio è naturalmente l'acquisizione degli spettri di impedenza, in questo caso eseguita per tutti i campioni al potenziale di 0,25V, valore in prossimità dell' $E_{1/2}$  specifico della coppia redox impiegata, emerso dalle analisi voltammetriche. Successivamente, sulla base degli spettri ottenuti viene ipotizzato un circuito equivalente, ossia un modello in grado di rappresentare tramite i comuni componenti di un circuito elettrico il comportamento fisico del sistema analizzato. Tramite il circuito così teorizzato viene quindi generato uno spettro simulato, il cui fitting con i dati sperimentali determina la validità o meno del modello. La precisione del fitting viene quantificata attraverso l'indice  $\chi^2$ , i cui valori per una simulazione accettabile rientrano nel range di ordini di grandezza  $10^{-3} - 10^{-5}$ <sup>[71]</sup>. Questa fase richiede una approfondita conoscenza del sistema analizzato, per via delle elaborazioni matematiche alla base della simulazione è infatti possibile ottenere fitting di elevata precisione pur impiegando circuiti equivalenti che non rappresentano la realtà fisica del sistema di interesse<sup>[74]</sup>. A seguire sono riassunti i passaggi che hanno portato all'individuazione del circuito equivalente ottimale e quindi alla discussione dei risultati. In *figura 6.32* è riportato lo spettro ottenuto dall'analisi del supporto FTO, affiancato ad un tentativo preliminare di fitting che verrà discusso in seguito. Entrambi sono espressi tramite diagrammi di Nyquist, rappresentazione che colloca sulle ascisse il valore  $Z'$  di resistenza reale mentre sulle ordinate il contributo immaginario  $Z''$ . Come si può osservare lo spettro presenta un semicerchio nella zona sinistra (alte frequenze) indicativo della cinetica dei processi di trasferimento di carica, ed una retta, associata a fenomeni diffusivi, nella parte destra (basse frequenze).



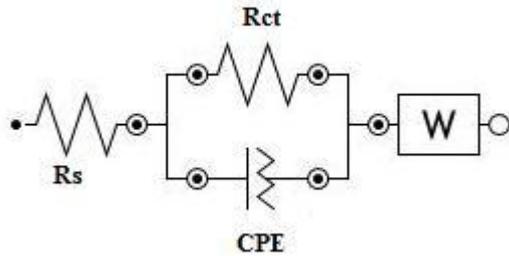
*Figura 6.32* - Fitting FTO: cella di Randles

L'andamento ottenuto è caratteristico per sistemi costituiti da una singola interfaccia, in questo caso FTO/elettrolita. Uno dei circuiti più comunemente impiegati per rappresentare sistemi di questo tipo è la cosiddetta “cella di Randles” (*figura 6.33*) Come è possibile notare dal confronto tra gli spettri e dal valore troppo elevato di  $\chi^2$ , non risulta adatto alla rappresentazione del sistema, impiegata per la simulazione sopra riportata. Nel caso generale i componenti del modello sono così descritti. **Rs** rappresenta la resistenza fornita unicamente dalla soluzione elettrolitica; **Rct** esplicita la resistenza al trasferimento di carica che si instaura all'interfaccia elettrodo/elettrolita, mentre **Cdl** identifica il condensatore rappresentativo del doppio strato elettrico alla medesima interfaccia. L'elemento di Warburg (**W**) definisce infine i fenomeni diffusivi che si verificano all'interno della soluzione elettrolitica.



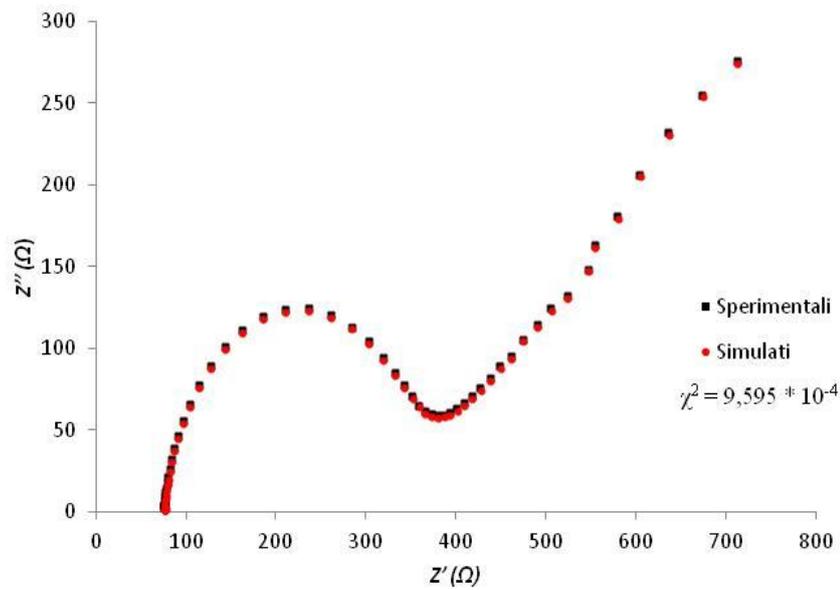
*Figura 6.33* – Cella di Randles

Come è tuttavia possibile dedurre dal confronto tra spettro reale e simulato e dal valore troppo elevato di  $\chi^2$  (*figura 6.32*), il modello impiegato non è idoneo alla descrizione dei fenomeni indagati. L'evoluzione delle prove, legate ad un più approfondito studio del sistema, ha portato a scegliere il circuito equivalente presentato di seguito.



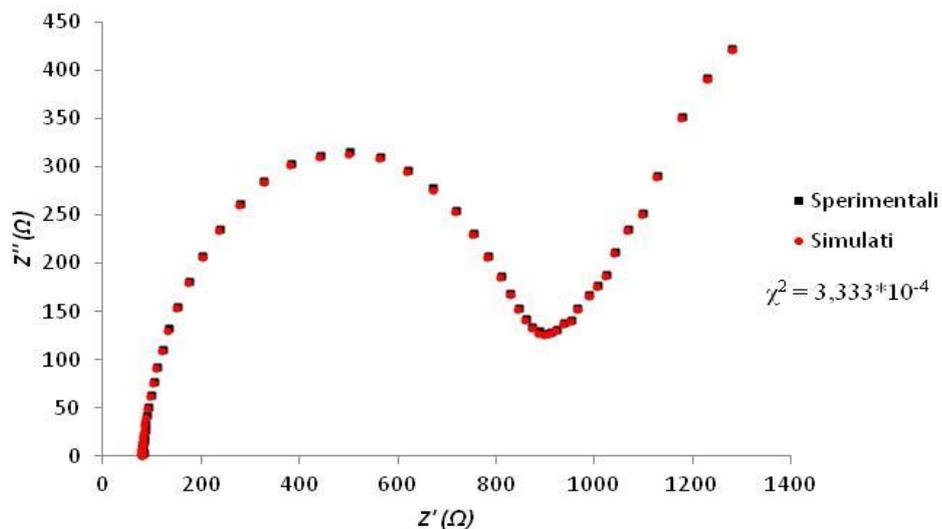
*Figura 6.34* - Circuito equivalente rappresentativo del campione FTO Bare.

Rispetto alla cella precedentemente impiegata, questo sistema sostituisce il normale capacitore con un elemento a fase costante (**CPE** – Constant Phase Element); questo componente permette infatti di simulare più accuratamente superficie elettrodiche rugose e quindi non perfettamente lisce, come nel caso dell'elettrodo FTO utilizzato. L'impedenza associata a questo componente è data dalla relazione esponenziale  $Z_{CPE} = Q(j\omega)^{-n}$ , dove  $Q$  è un fattore di proporzionalità,  $j\omega$  la componente immaginaria della frequenza ed  $n$  un parametro che può variare da -1 a +1. Un'ulteriore differenza rispetto al caso precedente riguarda  $R_s$ , in questo caso è rappresentativa della resistenza complessiva di elettrolita, superficie elettrodica e contatti elettrici. L'elemento di Warburg viene inoltre posto in serie agli altri componenti del circuito in quanto questa variazione permette un migliore fitting senza compromettere la corrispondenza del modello al sistema reale. I risultati della simulazione sono riportati in *figura 6.35*, in cui si può notare un valore molto più ridotto di  $\chi^2$  ed una migliore sovrapposizione della simulazione allo spettro sperimentale.



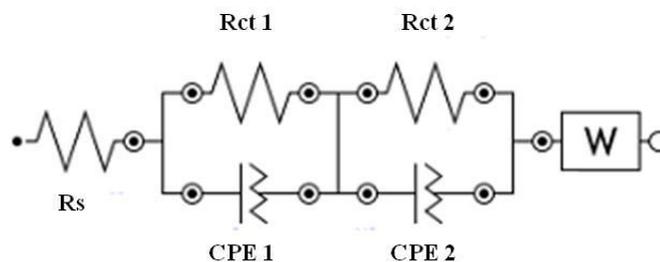
**Figura 6.35** - Fitting FTO: circuito equivalente ottimizzato per una singola interfaccia

Il circuito equivalente impiegato per rappresentare il supporto *FTO Bare* viene applicato inizialmente anche ai sistemi comprensivi del blocking layer, con i risultati mostrati in *figura 6.36*, dove viene impiegato come esempio il campione *SC – H<sub>2</sub>Ox2*.



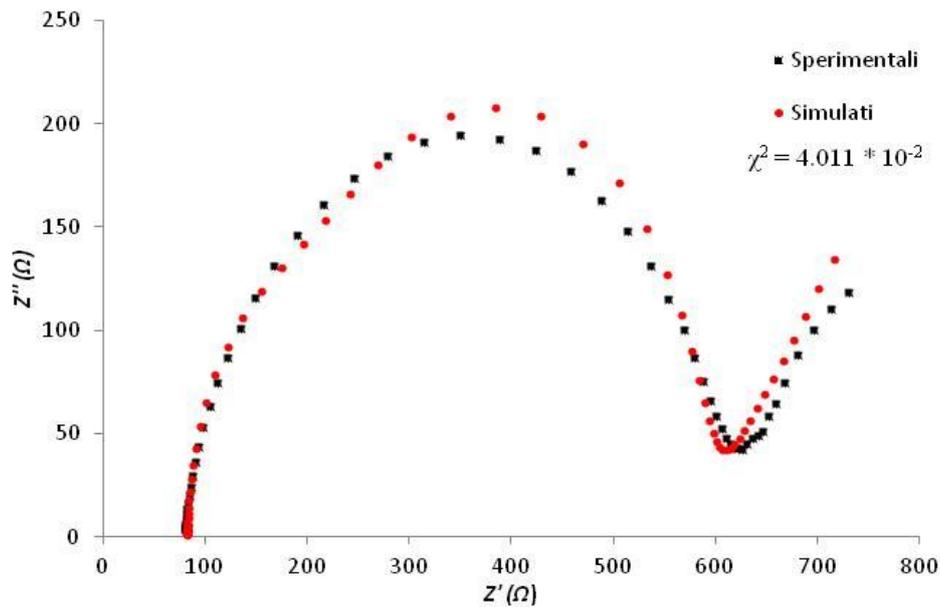
**Figura 6.36** - Fitting blocking layer: circuito equivalente ottimizzato per una singola interfaccia

Il fitting denota una corrispondenza tra dati sperimentali e simulazione paragonabile a quella ottenuta per il supporto *FTO Bare*. È tuttavia necessario effettuare un ulteriore approfondimento, in quanto la natura fisica dell'elettrodo risulta modificata per l'aggiunta del blocking layer. Infatti, contrariamente al caso previsto dal circuito impiegato, in queste condizioni sono presenti due interfacce, FTO/TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/elettrolita. Sono perciò state effettuate prove impiegando circuiti equivalenti rappresentativi di questo sistema, di cui un esempio è riportato in *figura 6.37*



**Figura 6.37** - Esempio di circuito equivalente rappresentativo per un sistema a due interfacce

L'inserimento di un ulteriore parallelo CPE – Rct, in serie al precedente, ha la funzione di simulare la presenza dell'interfaccia aggiuntiva. Nonostante questa modifica, effettuata per rispettare più precisamente la struttura del sistema, i risultati presentati in *figura 6.38*, evidenziano l'inadeguatezza di questo modello.



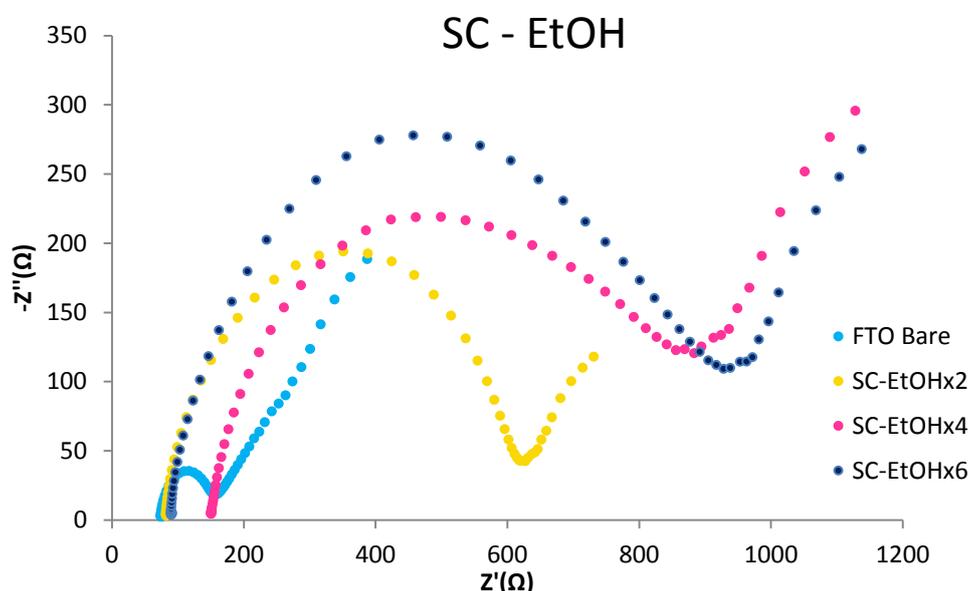
**Figura 6.38** - Fitting blocking layer: circuito equivalente per due interfacce

Quanto osservato porta quindi a confermare la possibilità di utilizzare il circuito equivalente rappresentativo di una singola interfaccia (*FTO Bare*) anche per i sistemi comprensivi del blocking layer. I risultati che hanno condotto a questa scelta sono giustificati dal ridotto spessore del film di titania, che non deve essere quindi rappresentato come un componente distinto nel modello di impedenza<sup>[44]</sup>. I suoi effetti al contrario si riflettono sugli altri elementi del circuito, in particolare  $R_{ct}$ , variandone i valori. È tuttavia necessario specificare come questa assunzione sia valida e rappresentativa esclusivamente nelle condizioni di analisi utilizzate. L'impiego di altre soluzioni elettrolitiche o l'applicazione di differenti potenziali può infatti modificare il comportamento del film di  $TiO_2$ , o più in generale di un semiconduttore, permettendo di discriminare i contributi dei diversi componenti reali del sistema studiato. Le condizioni impiegate nel corso di queste analisi sono state scelte e mantenute costanti in quanto consentono di osservare con chiarezza la cinetica dei processi di trasferimento di carica, e con essa l'effetto del blocking layer.

Attraverso il circuito equivalente scelto è possibile completare l'ultima fase del processo di analisi tramite EIS, la caratterizzazione dei sistemi osservati è quindi riportata a seguire.

### Campioni SC – EtOH

In *figura 6.39* sono rappresentati gli spettri di impedenza relativi ai campioni realizzate tramite il processo di spin coating della soluzione alcolica di  $TiCl_4$ , lo spettro relativo all'*FTO Bare* è riportato come riferimento.



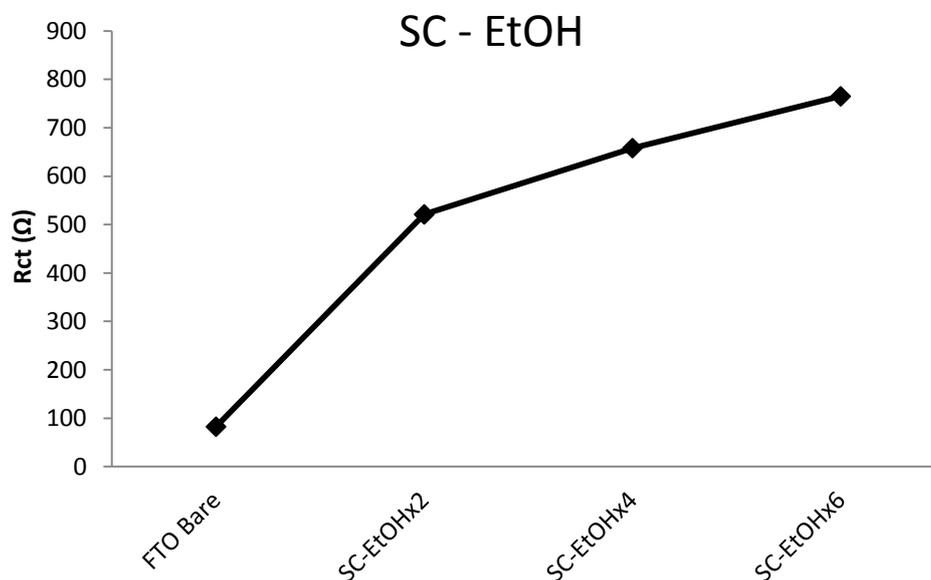
*Figura 6.39* - Spettri EIS campioni SC - EtOH

L'osservazione di questi spettri consente l'immediata osservazione dell'aumento di resistenza al trasferimento di carica collegata alla deposizione del blocking layer. La maggiore ampiezza dei semicerchi presenti negli spettri associati a campioni *SC – EtOH*, rispetto all'*FTO Bare*, è infatti indicativa di un rallentamento della cinetica dei processi elettrochimici. I valori relativi ai singoli componenti del circuito vengono acquisiti tramite simulazione e riportati in *tabella 6.11* A questi risultati viene associato un errore pari all'1% connesso alla calibrazione dello strumento.

**Tabella 6.11** - Valori relativi ai componenti del circuito equivalente

Campione	Rs ( $\Omega$ )	Rct ( $\Omega$ )	CPE		W (Mho)	$\chi^2$
			Q (Mho)	n		
FTO Bare	72,4	82,5	$9,1 \cdot 10^{-6}$	0,857	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$9,525 \cdot 10^{-4}$
SC-EtOHx2	79,3	521,1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,816	$7,65 \cdot 10^{-3}$	$3,166 \cdot 10^{-4}$
SC-EtOHx4	145,2	658,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,745	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$5,387 \cdot 10^{-4}$
SC-EtOHx6	85,5	765,6	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,796	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$1,445 \cdot 10^{-4}$

I ridotti valori di  $\chi^2$  denotano una buona convergenza tra gli spettri ottenuti ed il circuito equivalente impiegato per la simulazione. La discussione viene quindi concentrata sui valori di Rct, parametro sui cui l'applicazione del blocking layer ha la maggiore influenza, si può inoltre osservare come gli altri parametri non mostrino significative variazioni. Per una migliore comprensione l'andamento relativo alla resistenza al trasferimento di carica è rappresentate graficamente in *figura 6.40*.



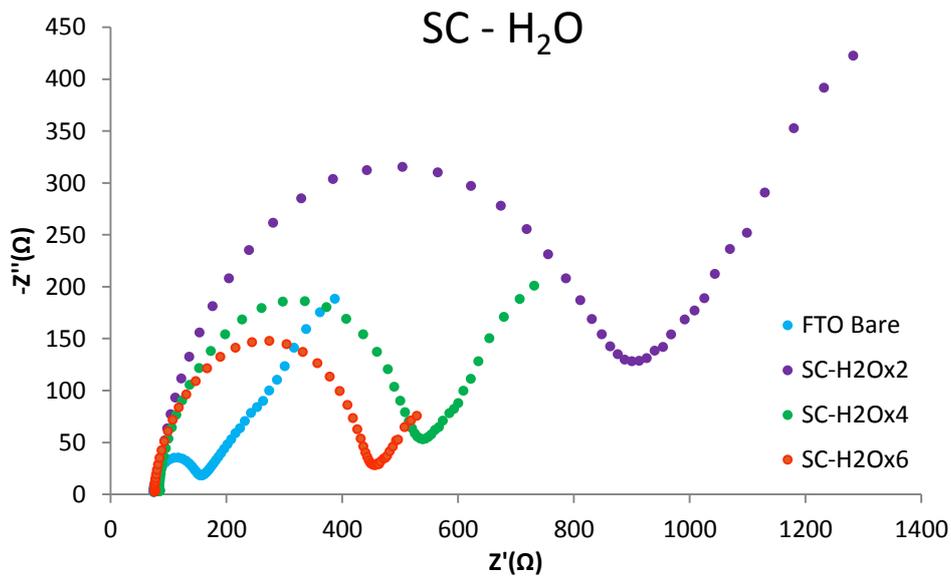
**Figura 6.40** – Andamento di Rct per campioni SC – EtOH

Il diagramma riportato dimostra chiaramente l'aumento di Rct provocato dalla deposizione del blocking layer, in modo direttamente proporzionale al numero di deposizioni effettuate; il valore massimo rilevato è infatti 765,6  $\Omega$  per il campione SC – EtOHx6. L'incremento di Rct è inoltre generalmente associato,

tra i diversi fattori, ad uno spessore crescente dei film analizzati<sup>[36,41]</sup>. Questa osservazione può quindi si trova in completo accordo con quanto osservato attraverso le precedenti caratterizzazioni, in ogni caso infatti le proprietà riscontrate per i film preparati secondo tale processo mostrano una diretta relazione con il numero di deposizioni, associabile ad un aumento dello spessore.

### Campioni SC – H<sub>2</sub>O

In *figura 6.41* sono riportati spettri di impedenza relativi ai film depositati tramite processo di spin coating della soluzione acquosa di TiCl<sub>4</sub>.

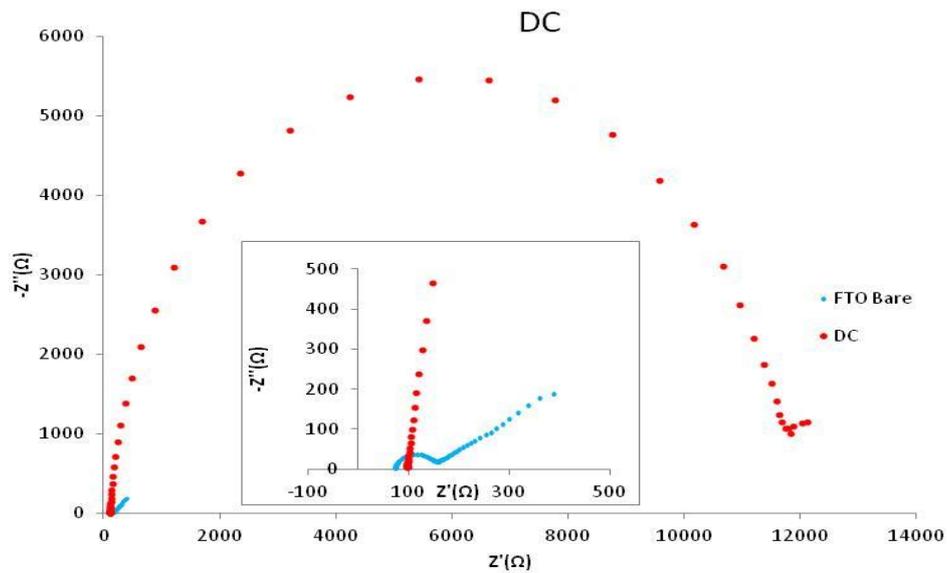


*Figura 6.41* - Spettri EIS campioni SC – H<sub>2</sub>O

Da quanto riportato si può osservare come in ciascun caso si abbia un effettivo aumento di resistenza al trasferimento di carica rispetto all'elettrodo *FTO Bare*, in base alla maggiore ampiezza dei semicerchi ad alte frequenze. la relazione con il numero di deposizioni in questo caso risulta tuttavia inversa. Il valore più alto di  $R_{ct}$  sarebbe infatti associato al campione SC – H<sub>2</sub>O, e con esso il più elevato spessore. L'ipotesi di un film di spessore decrescente con l'incremento dei cicli di deposizione risulta infondata; quanto osservato risulta più realisticamente un'ulteriore conferma della discontinuità dei film ottenuti secondo tale processo di deposizione. Sulla base di queste osservazioni non

vengono quindi effettuate considerazioni su valori numerici di  $R_{ct}$ , in quanto non rappresentativi.

### Campione DC



**Figura 6.42** - Spettro EIS campione DC

Lo spettro di impedenza riportato in *figura 6.42*, relativo al campione preparato per dip coating in soluzione acquosa di  $TiCl_4$ , rappresenta una prova della discontinuità di questi film, a conferma dei risultati emersi dalle caratterizzazioni precedenti. Esso infatti presenta un andamento indicativo di una resistenza al trasferimento di carica ordini di grandezza superiori al supporto FTO Bare, ed anche ai campioni precedentemente analizzati. Questo fenomeno sarebbe compatibile con un film di spessore estremamente più elevato rispetto rivestimenti depositati tramite spin coating. Sulla base delle caratterizzazioni morfologiche e voltammetriche precedenti tuttavia questo effetto viene associato alla presenza di un accrescimento preferenziale titania, particolarmente sviluppato, nella superficie di analisi. Anche in questo caso non vengono quindi effettuate ulteriori considerazioni per via della disomogeneità su tali rivestimenti.

La caratterizzazione elettrochimica dei blocking layer fornisce in definitiva la conferma di quanto osservato tramite le analisi morfologiche precedenti. In particolare i risultati forniti dalla voltammetria ciclica definiscono la differente omogeneità dei film depositati tramite i processi realizzati. Le deposizioni da spin coating della soluzione alcolica di precursore risultano le più uniformi e consentono una buona ripetibilità dei dati rilevati. I risultati estratti confermano inoltre la correlazione tra densità del film e numero dei cicli di deposizione, la corrente scambiata all'elettrodo viene infatti effettivamente ridotta in modo significativo e proporzionale ad esso. La discontinuità dei film ottenuti dalla soluzione acquosa di  $TiCl_4$  è a sua volta confermata per entrambi i processi di dip coating e spin coating. Le voltammetrie infatti non risultano ripetibili, alternando una rilevante soppressione della corrente scambiata a zone in cui questa viene addirittura incrementata rispetto all'elettrodo non rivestito. Questo andamento è con buona certezza compatibile con un sviluppo altamente disomogeneo del rivestimento. Vengono quindi rafforzate anche le ipotetiche correlazioni ai processi di deposizione, avanzate al termine della caratterizzazione morfologica. I difetti associati al processo di dip coating possono essere quindi associati alle modalità non rigorose in cui è condotto, nonostante la variante semplificata utilizzata sia comunemente riportata in letteratura<sup>[11,16,46]</sup>. Riguardo al processo di spin coating la disomogeneità sembra quindi essere legata alle caratteristiche dell'acqua, che provoca una distribuzione discontinua del precursore. In particolare tensione superficiale e ridotta volatilità possono causare la formazione di gocce di dimensioni nanometriche che, in fase di trattamento termico, danno origine a zone in cui si ha una maggiore concentrazione di titania. Accertata la discontinuità di questi sistemi, i blocking layer da spin coating della soluzione alcolica sono stati analizzati tramite spettroscopia EIS, per ottenere un'indicazione delle effettive prestazioni operative. I risultati hanno evidenziato come questi film provochino una reale incremento della resistenza al trasferimento di carica tra elettrodo ed elettrolita, generalmente associata ad un efficace blocking effect<sup>[73]</sup>. È di conseguenza emerso come la ripetizione delle deposizioni provochi un graduale aumento dello spessore del film. Le caratteristiche osservate sono chiaramente collegate ad una migliore distribuzione della soluzione di

precursore sul supporto in fase di deposizione, anche in questo caso hanno quindi rilevanza le proprietà del solvente utilizzato. Considerando la proporzionalità evidenziata rispetto al numero di deposizioni è infine ipotizzabile che le proprietà del film siano compatibili con la possibile realizzazione di un processo assimilabile ad un sol gel, per la natura del solvente impiegato, nonostante l'elevata diluizione e l'assenza di ulteriori additivi<sup>[55]</sup>.

---

## CAPITOLO 7

### CONCLUSIONI

Le Dye – Sensitized Solar Cells (DSSC) sono attualmente considerate tra le più promettenti alternative al fotovoltaico tradizionale. I ridotti costi di produzione e l'elevata versatilità di utilizzo rappresentano i punti di forza di questi dispositivi innovativi. Ad oggi la ricerca è attivamente concentrata sull'incremento delle prestazioni delle DSSC, possibile solamente attraverso la continua evoluzione dei singoli costituenti ed il miglioramento dell'interazione sinergica tra questi. Particolare interesse è suscitato dal *blocking layer*, componente costituito da un film sottile di  $\text{TiO}_2$  che risulta funzionale all'incremento delle prestazioni operative, per effetto dell'ottimizzazione dell'interfaccia FTO/ $\text{TiO}_2$ /elettrolita all'anodo della cella.

Nel corso di questo lavoro di tesi si è cercato di approfondire la reale funzione del blocking layer, i principi alla base del suo contributo alle prestazioni della cella nonché le sue proprietà morfologico – strutturali, mettendo in correlazione il processo di deposizione con le caratteristiche finali del film ottenuto.

A questo scopo è stato sviluppato un processo di spin coating, utilizzato per la deposizione di soluzioni acquosa ed alcolica di precursore  $\text{TiCl}_4$  50mM. Questa fase del lavoro ha messo in evidenza come un supporto funzionalizzato con FTO, permetta una migliore distribuzione del precursore sulla sua superficie e quindi una migliore qualità di film ottenuto rispetto a supporti privi di ossido. Non è invece stato rilevato un effetto dei diversi supporti sulla natura cristallina del film di  $\text{TiO}_2$ , presente in fase anatasio in entrambi i casi studiati. È inoltre emersa la necessità di impiegare parametri di processo differenti per le due soluzioni impiegate, in relazione alle diverse proprietà chimico – fisiche dei solventi. I film così ottenuti sono stati quindi posti a confronto con quelli realizzati tramite dip coating in soluzione acquosa di  $\text{TiCl}_4$  alla medesima concentrazione, processo standard di riferimento da letteratura<sup>[10]</sup>.

L'analisi delle proprietà dei blocking layer è stata realizzata tramite un'approfondita caratterizzazione morfologica, ottica ed elettrochimica.

---

I risultati ottenuti hanno messo in evidenza come il processo di dip coating dia origine a film disomogenei e scarsamente riproducibili, a causa probabilmente delle modalità non rigorose di estrazione del supporto dal bagno di reazione, nonostante il processo sia comunemente utilizzato in questi termini in letteratura<sup>[10,16,46]</sup>.

Una elevata discontinuità viene riscontrata anche per i film depositati tramite spin coating della soluzione acquosa di precursore. In questo caso la motivazione può essere imputata alla tensione superficiale relativamente elevata ed alla bassa volatilità del solvente, che possono comportare la formazione di gocce nanometriche che in fase di trattamento termico danno origine ad uno sviluppo disomogeneo del rivestimento. I film così ottenuti non presentano quindi caratteristiche idonee all'impiego nelle DSSC. I molteplici vantaggi associati all'impiego di soluzioni acquose di precursore portano tuttavia a considerare la possibilità futura di valutare l'impiego di additivi (leganti, plastificanti, etc.) per migliorarne la distribuzione sul supporto e rendere quindi utilizzabile l'acqua come solvente.

I blocking layer ottenuti per spin coating della soluzione alcolica di  $TiCl_4$  hanno invece mostrato una elevata riproducibilità, omogeneità, nonché una uniforme distribuzione sulla superficie del supporto. Tali caratteristiche sono chiaramente legate alle proprietà chimico fisiche del solvente, più idonee per questo processo di deposizione.

Misure elettrochimiche hanno permesso di confermare una correlazione tra le proprietà resistive del blocking layer ed il numero di cicli di deposizione via spin coating, dovute ad un graduale incremento dello spessore e densità del film, quest'ultima caratteristica emersa anche dall'analisi AFM. La spettroscopia di impedenza ha in particolare evidenziato come questi film provochino un effettivo aumento della resistenza al trasferimento di carica tra elettrodo ed elettrolita, generalmente associato ad un efficace blocking effect<sup>[71]</sup>.

Le analisi effettuate sono infine concordi nell'individuare il campione *SC-EtOHx6*, come il più idoneo per l'utilizzo nelle DSSC, in base alle sue più sviluppate caratteristiche resistive e densità.

---

Lo sviluppo futuro di questo lavoro di tesi potrà quindi riguardare la verifica della validità di questo specifico blocking layer, e più in generale di quelli depositati da soluzione alcolica, attraverso l'analisi delle reali prestazioni dello stesso in una cella completa. Utilizzando un simulatore solare potranno essere infatti quantificate le performance del dispositivo in presenza o meno di questo film denso di titania, con la possibilità quindi di confermare ed approfondire ulteriormente la conoscenza del suo ruolo all'interno del complesso meccanismo di funzionamento delle Dye – Sensitized Solar Cells.

---

## BIBLIOGRAFIA

1. “BP Statistical Review of World Energy June 2011” BP p.l.c., 2011.
2. Grätzel, M. *Nature A* **2001**, 414, 338 – 344.
3. “Renewables 2011 – Global Status Report”, REN21 – Renewable Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> Century.
4. *Direttiva 2009/28/CE* del Parlamento Europeo.
5. “Solar Generation 6”, EPIA- European Photovoltaic Industry Association, Febbraio 2011.
6. Donanzan, M. “Studio della stabilità, dell’ affidabilità e della risposta spettrale di celle solari DSC” Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica, Università degli Studi di Padova, AA 2010/2011
7. Sgobba, V. “Dye Sensitized Solar Cells: synthesis and applications of a novel sensitizer and pentacene as hole conductor material” Tesi di Dottorato in Ingegneria dei Materiali, Università di Lecce, AA 2003/2004.
8. Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841 – 6851.
9. Cortecchia, D. “Studio e ottimizzazione di strati serigrafici di TiO<sub>2</sub> per celle solari fotovoltaiche di terza generazione”, Tesi di Laurea in Chimica dei Materiali e Tecnologie Ceramiche, Università di Bologna, AA 2009/2010.
10. Hagfeldt, G.; Boschloo, L.; Sun, L.; Kloo; Petterson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595 – 6663.
11. “Global Market Outlook for Photovoltaics Until 2015”, EPIA- European Photovoltaic Industry Association, Maggio 2011 EPIA- European Photovoltaic Industry Association, Settembre 2011.
12. “Solar Photovoltaic Competing in the Energy Sector – On the Road to Competitiveness”, EPIA- European Photovoltaic Industry Association, Settembre 2011.
13. Xiao, Y.; Wu, J.; Yue, G.; Xie, G.; Lin, J.; Huang, M. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 4573 – 4578.
14. Nozik, A. J. *Physica E* **2002**, 14, 115 – 120

- 
15. Grätzel, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4, 145 – 153.
  16. O'Regan, B; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737 – 739.
  17. Sito Web, [www.gse.it](http://www.gse.it) , Gestore Servizi energetici .
  18. Sito Web, [www.Dyesol.com](http://www.Dyesol.com).
  19. Wei, D.; Amaratunga, G. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, 2, 897 – 912
  20. Ruhle, S.; Shalom, M.; Zaban, A. *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2290 – 2304.
  21. Mora-Sero, I.; Bisquert, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3046 – 3052.
  22. Yanagida, S.; Yu, Y.; Manseki, K. *Accounts of chemical research* **2009**, 42, 1827 – 1838.
  23. Kao, M.; Chen, Z.; Young, S.; Kung, C.; Lin, C. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 5096 – 5099.
  24. Bwana, N. *J. Nanopart. Res.* **2009**, 11, 1917 – 1923.
  25. Lee, J.; Jeong, B.; Jang, S.; Kim, Y.; Jang, Y.; Lee, S.; Kim, R. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2009**, 15, 724 – 729.
  26. Nogueira, V.; Longo, C.; Nogueira, A.; Soto-Oviedo, M.; De Paoli, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, 181, 226 – 232.
  27. Yoo, B.; Kim, K.; Lee, D.; Jae Ko, M.; Lee, H.; Kim, Y.; Kim, W.; Park, N. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4392 – 4398.
  28. P. Cameron, L. Peter “Characterization of titanium dioxide blocking layers in Dye – Sensitized nanocrystalline Solar Cells”, *J. Phys. Chem* 107 (2003) 14394 – 14400.
  29. Cameron, P.; Peter, L. *J. Phys. Chem.* **2005**, 109, 930 – 936.
  30. Cameron, P.; Peter, L. *J. Phys. Chem.* **2005**, 109, 7392 – 7398.
  31. Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, N.; Kay, A.; Nazeeruddin, M.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2005** 4351 – 4353.
  32. Xia, J.; Masaki, N.; Jiang, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Chemistry Letters* **2006**, 3, 252 – 253.
  33. Gregg, B.; Pichot, F.; Ferrere, S.; Fields, C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1422 – 1429.

- 
34. Manca, M.; Malara, F.; Martiradonna, L.; De Marco, L.; Giannuzzi, R.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 7147 – 7151.
  35. Zhu, K.; Schiff, E.; Park, N.; Van de Lagemaat, J.; Frank, A. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 4, 685 – 687.
  36. Kim, J.; Choi, H.; Nahm, C.; Moon, J.; Kim, K.; Nam, S.; Jung, D.; Park, B. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 10526 – 10351.
  37. Yu, H.; Zhang, S.; Zhao, H.; Will, G.; Liu, P. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 1319 – 1324.
  38. Wang, M.; Anghei, A.; Marsan, B.; Ha, N.; Pootrakulchote, N.; Zakeeruddin, S.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15976 – 15977.
  39. Qian, D.; Li, Y.; Zhang, Q.; Shi, G.; Wang, H. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, 10212 – 10126.
  40. Choi, H.; Nahm, C.; Kim, J.; Moon, J.; Nam, S.; Jung, D.; Park, B. *Current Applied Physics* **2011**.
  41. Tachibana, Y. Umekita, K.; Otsuka, Y.; Kuwabata, S. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 102002 – 102007.
  42. Seo, H.; Son, M.; Kim, J.; Shin, I.; Prabakar, K.; Kim, H. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2011**, 95, 340 – 343.
  43. Kim, J.; Seo, H.; Son, M.; Shin, I.; Choi, J.; Choi, S.; Kim, H. *Phys. Status Solidi C* **2011**, 8, 634 – 636.
  44. Shi, J.; Liang, J.; Peng, S.; Xu, W.; Pei, J.; Chen, J. *Solid State Sciences* **2009**, 11, 433 – 438.
  45. Yoo, B.; Kim, K.; Bang, S.; Ko, M.; Kim, K.; Park, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 638, 161 – 166.
  46. Meng, L.; Li, C.; *Nanosci. Nanotechol. Lett.* **2011**, 3, 181 – 185.
  47. Vesce, L.; Riccitelli, R.; Soscia, G.; Brown, T.; Di Carlo, A.; Reale, A.; *Journal of Non – Crystalline Solids* **2010**, 356, 1958 – 1961.
  48. Waita, S.; Aduda, B.; Mwabora, J.; Niklasson, G.; Granqvist, C.; Boschloo, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 637, 79 – 83.
  49. Quinonez, C.; Vallejo, W.; Gordillo, G. *Applied Surface Science* **2010**, 256, 4065 – 4071.
  50. Mubarak, A.; Hamzah, R. *Jurnal Mekanikal* **2005**, 20, 42 – 51.

- 
51. Mooney, J. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1981**, 12, 81 – 101
  52. Attia, S.; Wang, J.; Wu, .; Shen, J.; Ma, J. *J. Mater. Sci. Technol.* **2002**, 3, 211 – 218.
  53. Brinker, C.; Frye, G.; Hurd, A.; Ashley, C. *Thin Solid Films* **1991**, 201, 97 – 108.
  54. Sito Web, [www.clean.cise.columbia.edu](http://www.clean.cise.columbia.edu).
  55. Normann, K.; Ghanbari, A.; Sianhkali; Larsen, N. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2005**, 101, 174 - 201.
  56. Chen, X.; Mao, S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891 – 2959.
  57. Zhu, Y.; Zhang, L.; Gao, C.; Cao, L. *Journal of Materials Science* **2000**, 35, 4049 – 4054.
  58. German, R. “*Sintering theory and practice*” John Wiley and Sons, **1996**.
  59. Ito, S., Murakami, T.; Comte, P.; Liska, P.; Gratzel, C.; Nazeeruddin, M.; Gratzel, M.; *Thin Solid Films* **2008**, 516, 4613 – 4619.
  60. Gardonio, S.; Gregoratti, L.; Scaini, D.; Castellarin–Cudia, C.; Dudin, P.; Melpignano, P.; Biondo, V.; Zamboni, R.; Caria, S.; Kiskinova, M. *Organic Electronics* **2008**, 9, 253 – 261
  61. Patrocínio, A.; Paterno, L.; Murakami, N.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, 205, 23 – 27.
  62. Hanaor, D.; Sorrell, C.; *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 855–874.
  63. Bindu, K.; Lakshimi, M. *Semicond. Sci. and Tech.* **2002**, 17, 270.
  64. Que, W.; Uddin, A.; Hu, X. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, 353 – 356.
  65. Rakhshani, A.; Makdisi, Y.; Ramazaniyan, H. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 1049 – 1057.
  66. Zhi, X.; Zhao, G.; Zhu, T.; Li, Y. *Surf. Interface Anal.* **2008**, 40, 67 – 70.
  67. Martinez, A.; Huerta, L.; Acosta, D.; Malik, O. *J. Phys. D:Appl. Phys.* **2006**, 39, 5091 – 5096.
  68. Swanepoel, S. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1983**, 16.
  69. Shinde, P.; Patil, P.; Bhosale, P.; Bhosale, C. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 1266 – 1272.
  70. Ashkarran, A.; Mohammadzadeh, M. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, 522 – 530.

- 
71. Minella, M. “*Caratterizzazione elettrochimica dell’interfaccia semiconduttore – elettrolita in elettrodi a film sottile di TiO<sub>2</sub> nanocristallino*” Tesi di Laurea Magistrale in Metodologie Chimiche Avanzate, Università degli Studi di Torino, A.A. 2005 – 2006.
72. Grant, C.; Scheatzberg, A.; Smestad, G.; Kowalik, J.; Tolbert, L.; Zhang, J. *Synthetic Metals* **2003**, 132, 197 – 204.
73. Liberatore, M.; Decker, F.; Burtone, L.; Zardetto, V.; Brown, T.; Reale, A. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, 39, 2291 – 2295.
74. Ross Macdonald, J.; Barsquov, E. “*Impedance Spectroscopy: theory, experiment and application*” Second Edition, John Wiley and Sons, **2005**.

---

## RINGRAZIAMENTI

È così attivato il momento di scrivere le ultime, ma non meno importanti, parole di questa tesi; per ricordare le persone che mi sono state vicine durante il mio percorso universitario e non solo, e chi ha reso l'esperienza di quest'anno molto più di quello che può essere riportato in queste pagine.

Premetto, e per molti non sarà una novità, che in questi casi le parole non sono il mio forte, ma spero di essere riuscito a trasmettere la mia riconoscenza oltre a queste righe, e che lo sforzo possa essere comunque apprezzato.

Desidero ringraziare in primo luogo il direttore del CNR, Dott.ssa Alida Bellosi per avermi permesso di svolgere l'attività di tesi in questo istituto.

Ringrazio in modo particolare la Dott.ssa Alessandra Sanson per il modo in cui mi ha accolto, facendomi sentire da subito parte del gruppo, per avermi reso partecipe in ogni aspetto della mia attività e per la considerazione che ho sempre avvertito nei miei confronti.

Un enorme ringraziamento va ad Alex, che è stato il mio vero punto di riferimento in questa esperienza. La sua disponibilità ed il suo supporto sono stati fondamentali per superare anche i momenti più critici.

Allo stesso modo ringrazio Nicola, per aver reso comprensibili anche a me i "misteri" dell'elettrochimica, e per l'appoggio che mi ha sempre dimostrato dal momento del suo arrivo.

Per entrambi un semplice ringraziamento non può dimostrare la mia riconoscenza per il tempo, l'impegno e l'interesse che mi avete dedicato, senza dimenticare il clima di simpatia che ha reso più leggere anche le situazioni più impegnative.

Questa tesi è per gran parte merito vostro.

Un sincero grazie anche ad Angela, Elisa e Paola per i consigli ed il supporto che non sono mai mancati.

---

---

Ringrazio la Dott.ssa Barbara Ballarin, per la disponibilità e l'appoggio che mi ha riservato anche in questo caso, confermando l'esperienza della laurea triennale.

Un importante ringraziamento va infine al Dott. Francesco Antolini ed alla Dott.ssa Lenuta Stroea di ENEA per avermi concesso l'utilizzo dei loro laboratori e per la grande disponibilità dimostrata.

Ritengo a questo punto doveroso concentrarmi su coloro che, pur non partecipando attivamente alla stesura della tesi, hanno avuto un ruolo fondamentale nel raggiungimento di questo obiettivo.

Ad iniziare dai miei amici, Niccolò, Federico ed Alberto; con cui cercherò di sdebitarmi, almeno in parte, nel momento dei festeggiamenti.

Grazie, in modo speciale, a Sara, che mi è stata vicina in tutto questo periodo riuscendo con grande pazienza e comprensione a farmi superare anche i momenti di maggiore tensione.

La maggiore gratitudine spetta infine alla mia famiglia, ed in modo particolare a Carla, mia mamma, per la fiducia che ha sempre avuto in me e per il supporto incondizionato su cui ho sempre potuto contare.

Grazie davvero a tutti per avermi aiutato, ognuno con il suo insostituibile contributo, a raggiungere questo traguardo!

---