

LE CELLE SOLARI A COLORANTE ORGANICO O CELLE DI GRÄTZEL (DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS, DSC): UN NUOVO CONCETTO SOLARE A BASSO COSTO ISPIRATO ALLA NATURA

In alternativa alla tecnologia fotovoltaica di prima generazione (silicio cristallino o c-Si) e a quella di seconda generazione (tecnologie a film sottile) sta emergendo, con crescente interesse, una nuova tecnologia solare di terza generazione, con promesse di efficienze più elevate e costi minori rispetto alle prime due. Oggi l'approccio di terza generazione include i seguenti tipi di celle fotovoltaiche; 1) celle solari sensibilizzate con coloranti; b) celle fotovoltaiche polimeriche; c) celle tandem. Di queste, le celle solari sensibilizzate con coloranti (Dye-sensitized Solar Cells o DSC) offrono, al momento, le efficienze di conversione luce-energia più elevate e le applicazioni commerciali più immediate insieme a costi molto contenuti e processi di fabbricazione relativamente semplici. Il funzionamento delle DSC, comunemente note anche col nome di celle di Grätzel dal suo inventore Michael Grätzel, professor di chimica e direttore del Laboratorio di Fotonica e delle Interfacce dell'Ecole Polytechnique Fédérale di Losanna, ricorda da vicino quello della fotosintesi nelle piante (Figura 1). La clorofilla contenuta nelle foglie assorbe la luce solare trasformando il biossido di carbonio gassoso e l'acqua in zucchero (glucosio) e ossigeno, convertendo pertanto l'energia solare in energia chimica. In una cella di Grätzel si assiste ad un analogo processo di fotosintesi artificiale in cui un colorante (o cromoforo), ovvero una molecola organica o ibrida (organo-metallica) che assume il ruolo della clorofilla, assorbe i fotoni trasformando la luce solare in energia elettrica. Una cella DSC è costituita da un reticolo di nanoparticelle di biossido di titanio mesoporoso nanocristallino, economico e largamente disponibile, decorate da molecole di colorante che funge da sensibilizzatore. Il tutto è circondato da un elettrolita formato da una coppia redox (ad es. la coppia ioduro/triioduro) tipicamente in fase liquida (Figura 2). Le molecole di fotosensibilizzatore rappresentano uno dei componenti chiave del dispositivo. Grazie alla loro natura chimica assorbono efficacemente la luce solare generando una coppia elettrone-lacuna che viene separata all'interfaccia con le nanoparticelle e quindi trasportata rispettivamente dal biossido di titanio e dall'elettrolita ai due elettrodi (Figura 3). Si noti che il semiconduttore inorganico, il biossido di titanio, a differenza del silicio non è in grado di per sé di assorbire la luce solare a causa del suo alto gap energetico.

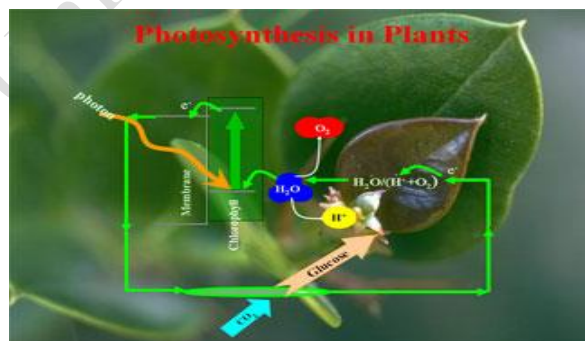


Figura 1. Fotosintesi nelle piante (fonte: <http://www.dyesol.com>)

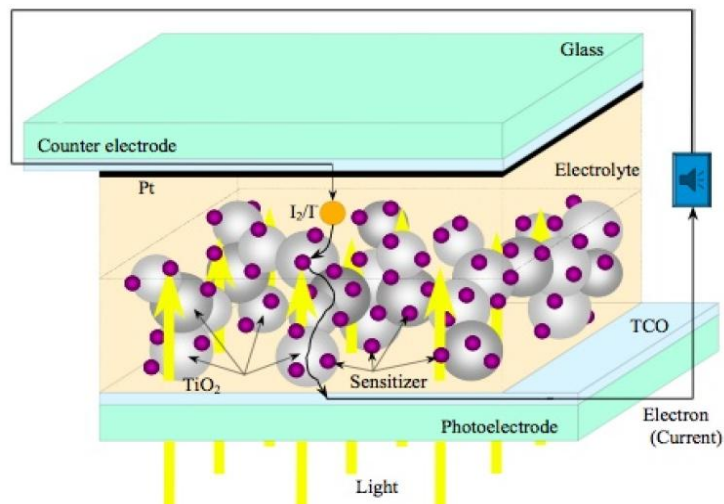


Figura 2. Schema di una cella DSC (fonte: Graetzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344).

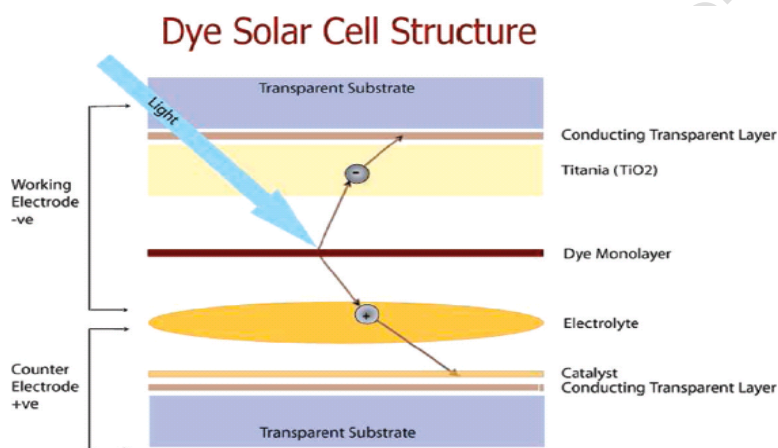


Figura 3. Formazione della coppia elettrone-lacuna in seguito ad assorbimento di luce in una cella DSC (fonte: Graetzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798)

Il meccanismo di funzionamento è riassunto in Figura 4. Un colorante organico o organometallico (S) assorbe la luce del sole passando al suo stato eccitato S^* . Se l'energia dello stato S^* è superiore alla banda di conduzione (ϕ , se si preferisce, al livello di quasi-Fermi) del semiconduttore inorganico ad alto gap (tipicamente TiO_2), allora si ha un trasferimento di un elettrone lasciando quindi la forma ossidata S^+ del colorante. Gli elettroni vengono trasportati, tramite il semiconduttore inorganico, all'elettrodo di lavoro e da qui, tramite un circuito esterno, al controlettrodo dove, attraverso la mediazione di un elettrolita (liquido o, più recentemente, semi-solido o solido) o di un semiconduttore di buche, viene rigenerato il sensibilizzatore S. Complessivamente non si ha nessuna trasformazione chimica: l'unica trasformazione è quella di energia solare (fotone) in energia elettrica (elettrone).

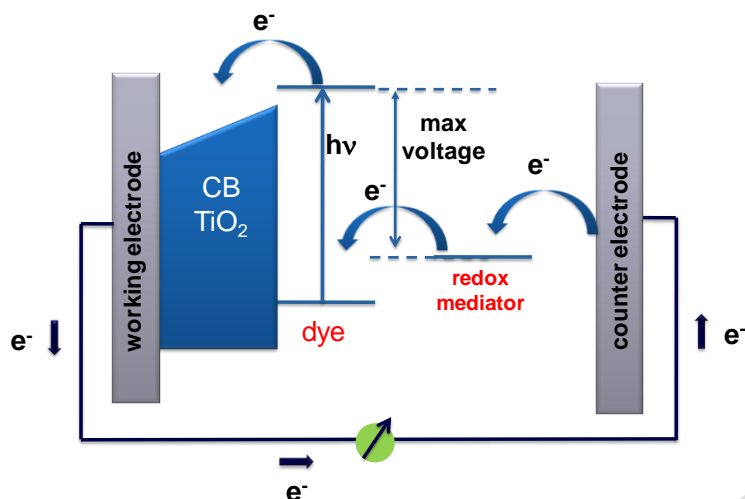


Figura 4. Meccanismo schematico di funzionamento di una cella DSC.

Una fondamentale differenza rispetto alle celle convenzionali è che, mentre in quest'ultime le tre principali funzioni, l'assorbimento della luce solare, la generazione delle cariche (elettroni) e il trasporto/raccolta delle cariche, vengono tutte assolte da un unico materiale (appunto il silicio), in una cella DSC le tre funzioni vengono separate e svolte da diverse componenti. Il fotosensibilizzatore è deputato solo all'assorbimento della luce mentre il semiconduttore ad alto gap e l'elettrolita sovrintendono alla generazione e trasporto delle cariche. In questo modo è possibile ottimizzare ogni singolo passaggio separatamente attraverso l'utilizzo e lo sviluppo di diversi tipi di materiale.

Qualsiasi nuova tecnologia solare che mira al mercato deve confrontarsi necessariamente con quella di gran lunga oggi più diffusa, ovvero il silicio mono- e multicristallino che, da sola, copre circa il 90% del mercato. In scala di laboratorio l'efficienza di conversione energetica supera oggi l'11%, il valore di gran lunga più elevato nell'ambito della fotovoltaica organica ma ancora lontano rispetto alle migliori efficienze del c-Si (25%). Tuttavia queste efficienze sono già paragonabili a quelle presentate dal silicio amorfo, i cui moduli hanno il 5-8% di resa. Lo stesso silicio cristallino in modulo ha un'efficienza del 12-17%, che diminuisce ulteriormente in quello multicristallino. Ma i punti di forza di una cella di Grätzel sono altri.

Innanzitutto, come tutte le celle a base parzialmente o completamente organica, questi dispositivi possono essere rigidi o flessibili, pieghevoli, leggeri, portatili e colorati in vario modo. Tutte particolarità che ne consentono ad esempio un utilizzo privilegiato come fonti portatili di energia (si pensi a caricatori di batterie di cellulari o notebook) o integrate in vestiti o finestre di edifici (building-integration). Ma soprattutto sono di gran lunga meno costosi dei dispositivi convenzionali. I materiali costituenti sono economici, facilmente reperibili e preparabili, con una modularità strutturale praticamente infinita. Un modulo DSC può essere costruito attraverso procedure che eliminano gli alti costi di produzione, l'uso eccessivo di energia e l'impatto ambientale tipico dell'industria del silicio. Basti pensare all'*energy payback time* ovvero al tempo necessario per riottenere dalla cella l'energia che è stata utilizzata per produrla. Questo periodo, che dipende dal luogo di operazione essendo diretta funzione dell'irradiazione solare, si aggira per il c-Si dai 3-4 anni del nord Europa ai circa 2 anni del sud Europa. Nel caso delle celle DSC il periodo scende al di sotto dell'anno (con prospettive ancora migliori in un futuro prossimo) permettendo un ritorno praticamente immediato dell'energia spesa. Il costo di produzione per una cella con 10% di efficienza è stimato essere < di 1 Eur/Wp, contro gli oltre 2 Eur/Wp del silicio.

Fino a qualche anno fa la stabilità era considerato un aspetto negativo della nuova tecnologia. Ancora oggi viene comunemente ritenuto che il tempo di vita delle celle a silicio, di oltre 20 anni, sia difficilmente eguagliabile dalle altre tecnologie, facendo sì che di fatto, al di là delle altre

considerazioni, questa tecnologia sia l'unica oggi in grado di affrontare il mercato. In realtà alcuni studi recenti eseguiti dal gruppo dello stesso Grätzel hanno permesso di individuare nuovi sistemi ad elevata stabilità. Test accelerati hanno evidenziato una sufficiente stabilità per diverse migliaia di ore, consentendo realisticamente di poter ambire, a breve, a moduli stabili per 20 anni in normali condizioni operative.

Va messa infine in evidenza un'altra preziosa peculiarità della tecnologia DSC, anch'essa mimando la natura. Mentre le celle tradizionali necessitano di precise condizioni di irradiazione (assenza di nuvole, preciso angolo di incidenza, esposizione a sud), le celle DSC funzionano in tutte le condizioni di luce, anche in presenza di sola luce diffusa (ad es. nelle giornate nuvolose) e a diversi angoli di incidenza (si pensi alle facciate degli edifici). In altri termini una cella DSC funziona sempre, dall'alba al tramonto e in tutte le condizioni meteorologiche, esattamente come le foglie di un albero!

Per concludere, la tecnologia DSC è oggi in uno stato di avanzato sviluppo e già in fase di produzione pilota. La commercializzazione dei primi sistemi è partita e sarà sempre più sviluppata nei prossimi anni. La stabilità, il forte potenziale di crescita assicurato dal continuo miglioramento delle efficienze e dalla continua diminuzione dei costi consentono di individuare un nuovo concetto di energia solare a basso costo, dove la combinazione di biomimetica e nanotecnologie potrà permettere un giorno di competere con i combustibili fossili.

Per approfondimenti si vedano le seguenti reviews:

N1 Gratzel, M. "Photoelectrochemical cells", *Nature* **2001**, 414, 338-344.

N2 Argazzi, R.; Murakami Iha, N. Y.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. "Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors", *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 1299-1316.

N3 Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. "Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells", *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 1343-1361.

N4 Wang, Z. -S.; Kawachi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. "Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell", *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 1381-1389.

N5 Nazeeruddin, M. K.; Klein, C.; Liska, P.; Graetzel, M. "Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells", *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1460-1467.

N6 Barnham, K. W. J.; Mazzer, M.; Clive, B. "Resolving the energy crisis: nuclear or photovoltaics?", *Nature Materials* **2006**, 5, 161-164.

N7 Robertson, N. "Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2338-2345.

N8 Jacoby, M. "Tapping the Sun", *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 16-22.

N9 Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. "From One- to Three-Dimensional Organic Semiconductors: In Search of the Organic Silicon?", *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2045-2060.

N10 Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. "Short Communication Solar cell efficiency tables (Version 31)", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2008**, 16, 61-67.

N11 Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; Ryswyk, H. V.; Hupp, J. T. "Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells", *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 66-78.

N12 Yum, J. -H.; Chen, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. "Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells", *ChemSusChem* **2008**, 1, 699-707.

N13 Bredas, J. -L.; Durrant, J. R. "Organic Photovoltaics", *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1689-1690.

N14 Graetzel, M. "Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells", *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1788-1798.

- N15 Luo, Y.; Li, D.; Meng, Q. "Towards Optimization of Materials for Dye-Sensitized Solar Cells", *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4647-4651.
- N16 Mishra, A.; Fischer, M.; Bäuerle, P. "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- N17 Ooyama, Y.; Harima, Y. "Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells", *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2903-2934.
- N18 Yanagida, S.; Yu, Y.; Manseki, K. "Iodine/Iodide-Free Dye-Sensitized Solar Cells", *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827-1838.
- N19 Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. "Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes for Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2187-2202.
- N20 Asghar, M. I.; Miettunen, K.; Halme, J.; Vahermaa, P.; Toivola, M.; Aitola, K.; Lund, P. "Review of stability for advanced dye solar cells", *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 418-426.
- N21 Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. "Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
- N22 Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. "New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p-type Semiconductors: Challenges and Opportunities", *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1063-1071.
- N23 Snaith, H. J. "Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 13-19.
- N24 Elliott, C. M. "Dye-sensitized solar cells: Out with both baby and bathwater", *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 188-189.