#### Introduzione

Le celle solari convenzionali convertono la luce in elettricità sfruttando l'effetto fotoelettrico che ha luogo all'interfaccia tra semiconduttori: per questo motivo sono strettamente correlate alla tecnologia del silicio (diodi, transistor, circuiti integrati, ecc.). Differentemente, le cosiddette celle di Graetzel funzionano con un principio diverso, in cui l'assorbimento della luce e la separazione delle cariche (elettroni e buche) sono separati: il primo avviene grazie ad uno strato di colorante chimicamente legato alla superficie di uno strato di particelle di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) interconnesse tra loro e depositate su un *vetro trasparente e conduttore* (le dimensioni di queste particelle sono di poche decine di miliardesimi di metro e sono perciò chiamate *nanocristalli*); colpito dalla luce, il colorante trasferisce un elettrone al biossido di titanio il quale lo trasporta fino all'elettrodo (il vetro conduttore). Contemporaneamente, una carica positiva (buca) viene trasferita dal colorante ad un composto mediatore che, ossidandosi (cedendo cioè un elettrone), trasporta la carica positiva fino all'altro capo della cella, al contro-elettrodo (Fig. 1). Esaminando il principio di funzionamento di questa cella, i processi che vengono messi in atto ricordano molto la *fotosintesi clorofilliana* e questo paragone fornisce un concreto esempio dell'importanza della relazione tra principi chimici e fisici.

Nella fotosintesi, la piante "fissano" l'energia della luce solare in legami chimici presenti in molecole organiche complesse, i carboidrati che assunti e bruciati da piante e animali, rilasciano nell'atmosfera biossido di carbonio completando quel ciclo, reversibile e rinnovabile, che sta alla base della vita sulla terra:

$$H_2O + CO_2 + \text{energia} \leftrightarrow \text{carboidrati} + O_2$$

La fotosintesi che ha luogo grazie alle piante sulla terra e ai batteri negli oceani produce otto volte il fabbisogno energetico dell'umanità: se riuscissimo a convertire con un'efficienza del 10% l'energia solare su una superficie appena dell'1 % delle terre emerse, produrremmo il doppio dell'attuale richiesta di energia elettrica, ma sebbene vengano costruite ogni anno celle al silicio per oltre 1 miliardo di Watt, nessuna tecnologia ha ancora soppiantato l'uso dei combustibili fossili come fonte di energia.

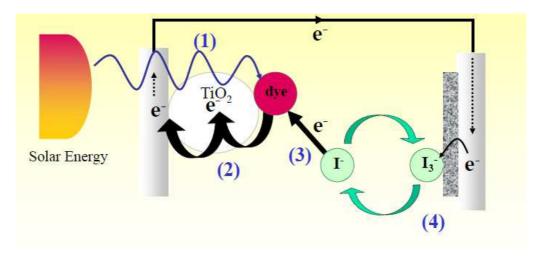


Fig. 1

## La cella di Graetzel

La cella di Graetzel richiama nel suo funzionamento la fotosintesi delle piante:

- 1) usa un colorante organico analogo alla clorofilla per assorbire la luce e produrre un flusso di elettroni
- 2) usa strati multipli per migliorare l'efficienza sia dell'assorbimento della luce, sia della raccolta di elettroni

Come la fotosintesi, anche la cella di Graetzel è una macchina molecolare che supera i confini della tecnologia microelettronica entrando in quel regno che è noto come nanotecnologia: le particelle di dimensioni nanometriche di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) vengono distribuite su un vetrino conduttore; questo strato viene quindi asciugato e scaldato in modo da formare una struttura porosa, con un'altissima area superficiale; uno strato di molecole di colorante viene quindi legato a ciascuna particella di TiO<sub>2</sub> immergendovi il vetrino: possono essere utilizzati tutti quei coloranti che posseggono i giusti gruppi chimici per legarsi al TiO<sub>2</sub>. Il dispositivo viene infine completato gocciolando una soluzione elettrolitica che percola all'interno dei pori dell'ossido.

La presenza dello strato di TiO<sub>2</sub> serve ad incrementare enormemente l'efficienza di raccolta della luce, disperdendo il colorante su un'area vasta in maniera analoga a quanto avviene per la clorofilla nei cloroplasti. Poiché lo strato di colorante è contemporaneamente così sottile, quasi tutti gli elettroni prodotti dall'assorbimento della luce sono raccolti dal TiO<sub>2</sub>. Gli elettroni perduti dalle molecole di colorante vengono velocemente rimpiazzati dal mediatore, lo ione iodio presente nella soluzione elettrolitica, il quale riceve a sua volta elettroni dal contro-elettrodo.

Le reazioni coinvolte nel processo complessivo sono le seguenti:

- 1. colorante + luce  $\rightarrow$  colorante eccitato
- 2. colorante eccitato +  $TiO_2 \rightarrow e(TiO_2)$  + colorante ossidato
- 3. colorante ossidato +  $3/2 \text{ I} \rightarrow \text{colorante} + \frac{1}{2} \text{ I}_3$
- 4.  $\frac{1}{2}$  I<sub>3</sub> + e (contro-elettrodo)  $\rightarrow$  3/2 I

Le particelle interconnesse di biossido di titanio agiscono da accettori di elettroni, lo iodio agisce da donatore di elettroni e il colorante funziona come una "pompa" fotochimica: nella fotosintesi, questi tre ruoli sono svolti rispettivamente dal biossido di carbonio, dall'acqua e dalla clorofilla.

# Procedura sperimentale

#### Componenti della cella:

- 2 vetrini conduttori 25 x 25 mm.
- 3 4 gocce di TiO<sub>2</sub> in sospensione acquosa.
- Colorante.
- 2 gocce di soluzione elettrolitica.

#### Strumenti necessari per l'assemblaggio della cella:

- Nastro adesivo.
- 2 clip.

# Preparazione di TiO2 in sospensione acquosa.

- Mettere 3 g di TiO<sub>2</sub> in un mortaio.
- Aggiungere 5 ml di acido nitrico o acetico (pH 3-4), 1 ml alla volta, macinando attentamente con il pestello fino ad ottenere una crema senza grumi, della consistenza di una vernice densa (Fig. 2).
- Raccogliere il composto al centro del mortaio con una spatola.
- Conservare la sospensione in un contenitore chiuso e lasciare riposare 15 minuti prima dell'uso.
- Fare tutte le operazioni adoperando i guanti.





Fig. 2

### Preparazione del colorante (antocianina).

- Scegliere 2 3 more o lamponi.
- Una volta scongelati schiacciarli leggermente su un vetro d'orologio usando una spatola (se necessario, aggiungere qualche goccia d'acqua).
- In alternativa, avvolgerli in una garza e strizzarli facendo gocciolare il succo sul vetro d'orologio.

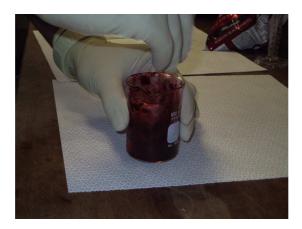


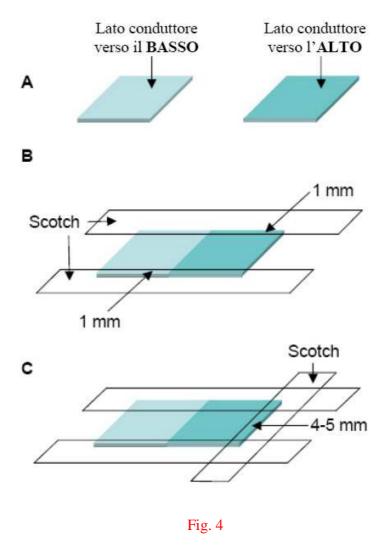
Fig. 3

### Preparazione della soluzione elettrolitica.

- Mettere 10 ml di glicole etilenico in un becher.
- Aggiungere 127 mg di iodio e agitare.
- Aggiungere 830 mg di ioduro di potassio.
- Agitare e conservare in una boccetta scura.

#### Preparazione dello strato assorbente.

- Prendere due lastrine di vetro conduttore e lavarle con acetone per rimuovere l'eventuale sporco; in particolare, il grasso della pelle può contaminarne le superfici: d'ora in poi è opportuno maneggiare le lastrine con le pinzette o tenendole per i bordi. Asciugarle delicatamente con il panno di cotone.
- Determinare con il multimetro il lato conduttore di ciascuna piastrina (la lettura dovrebbe dare circa 50  $60~\Omega$ , sulla diagonale).
- Orientare una lastrina con la faccia conduttrice rivolta verso l'alto: questa faccia sarà ricoperta dal biossido di titanio; capovolgere la seconda lastrina con la faccia conduttrice rivolta verso il basso, accanto alla prima (vedi figura 4A). In questo stadio, la seconda lastrina aiuta semplicemente il processo di ricopertura della prima.



- Applicare due pezzi di scotch (lunghi circa 6-7 cm) sui bordi lunghi delle lastrine, in modo che ne coprano non più di 1 mm (figura 4B).
- Applicare un altro pezzo di scotch sul lato corto della lastrina che verrà ricoperta di TiO<sub>2</sub>, per circa 4-5 mm (figura 4C): le due lastrine vengono così non solo fissate ad un piano d'appoggio, ma lo scotch crea anche una sorta di "vasca" profonda 40-50 μm che verrà riempita dal biossido di titanio, lasciando uno spazio utile per i contatti.
- Depositare 2-3 gocce della sospensione di TiO<sub>2</sub> sulla lastrina con la faccia conduttrice rivolta verso l'alto (figura 5) e stenderle sul vetrino con la bacchetta di vetro o una pipetta pasteur, in modo da coprirlo in maniera uniforme : la tecnica più efficace è quella di partire dal centro con il movimento della bacchetta (non deve rotolare) fino all'estremità con il nastro adesivo e quindi tornare indietro portando il TiO<sub>2</sub> in accesso sulla seconda lastrina. Se lo strato non fosse omogeneo, è possibile ripetere la procedura dopo aver rimosso delicatamente l'ossido già depositato.

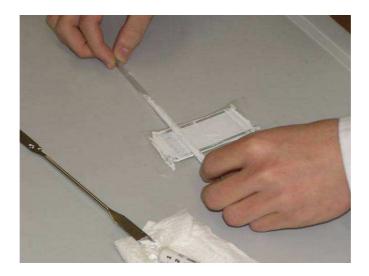


Fig. 5

- Una volta terminato, rimuovere lo scotch e lasciare asciugare all'aria per circa 1 minuto; pulire la seconda lastrina dall'eventuale ossido in eccesso con acetone e asciugarla accuratamente.

#### Cottura del vetrino.

- Il vetrino con lo strato di ossido è pronto per essere *sinterizzato* in una muffola a 450°C, per 15 minuti, usando una capsula di porcellana. Nel caso non si disponesse di una muffola si può usare un fornello ad alcool riscaldando, anche in questo caso, per 15 minuti.
- Lasciare raffreddare il vetrino sulla capsula dopo aver spento ed aperto la muffola (un raffreddamento rapido potrebbe far spaccare il vetro o lo strato di ossido).



Fig. 6

#### Assorbimento del colorante.

- Immergere il vetrino nel succo sul vetro d'orologio, tenendo la faccia coperto di ossido rivolta verso il basso, per circa 10 minuti (figura 7): al termine, dovrebbe sparire completamente il colore bianco dell'ossido di titanio, anche guardandolo da sotto, altrimenti immergerlo nuovamente nel succo per altri 5 minuti. In ogni caso, è opportuno lasciare il vetrino immerso nel colorante fino a quando non si è pronti ad assemblare la cella.



Fig. 7

#### Preparazione del contro-elettrodo.

- Se necessario, determinare nuovamente il lato conduttore della seconda lastrina e coprirlo con uno strato di carbonio, usando una matita morbida, una barretta di grafite o affumicando il vetro sulla fiamma della candela (figura 8): lo strato di carbonio così depositato agisce da catalizzatore per la reazione di rigenerazione dello iodio (reazione 4) e deve perciò coprire interamente il vetrino.

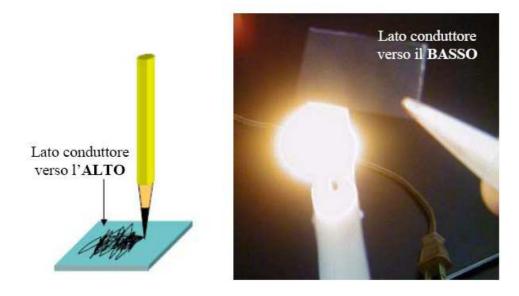


Fig. 8

#### Assemblaggio della cella.

- Rimuovere il vetrino con l'ossido di titanio dal colorante e lavarlo con acqua e quindi con acetone. Affinché la cella di Graetzel funzioni correttamente, è importante che non ci siano tracce d'acqua sullo strato di TiO<sub>2</sub>/colorante prima di aggiungere la soluzione elettrolitica: in tal caso, sciacquarlo nuovamente con acetone e asciugarlo delicatamente con un tessuto.

- Appoggiare il primo vetrino su una superficie piana con il lato con lo strato di ossido/colorante rivolto verso l'alto e adagiare delicatamente sopra di esso il contro-elettrodo con lo strato di carbonio rivolto verso il basso (figura 9A), lievemente sfalsato in modo da lasciare esposto il bordo scoperto della prima lastrina (figura 9B): le due estremità libere, di 4-5 mm serviranno come contatti elettrici.
- Sollevare i due vetrini mantenendoli nella loro posizione e bloccarli con due clip (figura 6C).
- Depositare 1 o 2 gocce di soluzione elettrolitica sul bordo del dispositivo: per azione capillare, il liquido bagnerà completamente lo strato di ossido di titanio tra i due vetrini (per favorire questo processo è utile togliere e rimettere alternativamente le due clip).
- Rimuovere l'eccesso di elettrolita usando un bastoncino di cotone bagnato con acetone: è importante che l'elettrolita sia completamente rimosso dalle aree esposte dei due vetrini.

La cella di Graetzel così assemblata è pronta per la caratterizzazione elettrica.

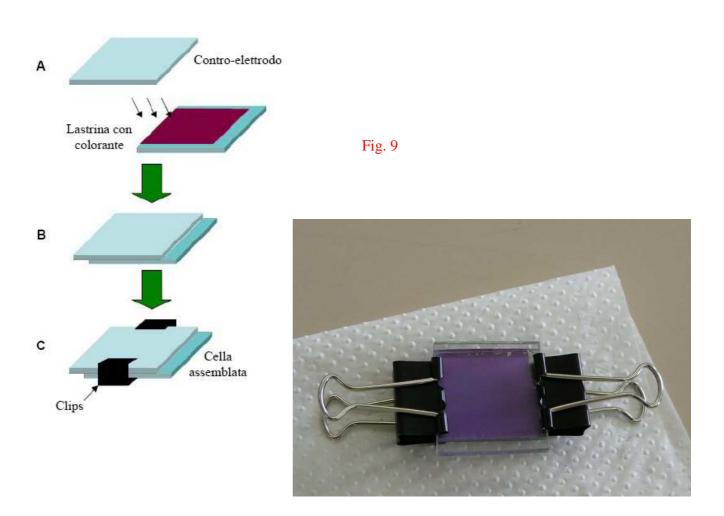
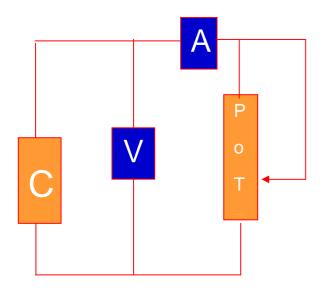


Fig. 10



#### Caratterizzazione elettrica

- Dopo aver misurato con un righello le dimensioni dell'area attiva della cella di Graetzel, collegarla con i coccodrilli al multimetro: l'elettrodo negativo è il vetrino coperto di TiO<sub>2</sub> (cavo nero), mentre quello positivo è il controelettrodo (cavo rosso). È così possibile misurare la differenza di tensione ai capi della cella e la corrente massima prodotta. Per ottenere la curva completa tensione contro corrente, occorre collegare la cella ad un potenziometro a carico variabile, raccogliendo punto per punto i valori di tensione e corrente al variare della resistenza.