

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902059877A1

Publication Date

20131214

Applicant

ENI S.P.A.

Title

"ELETTRODO PER CELLE SOLARI E METODO DI
PREPARAZIONE"

"Elettrodo per celle solari e metodo di preparazione"

** * * *

La presente invenzione riguarda un elettrodo per celle solari contenente aggregati di Pt, Pd, Au o loro miscele, in particolare aggregati di Pt, Pd, Au o loro miscele depositati su substrato conduttivo, e il loro metodo di preparazione. Detti aggregati presentano una particolare morfologia e il loro utilizzo in catodi per dispositivi DSSC porta ad un netto miglioramento delle prestazioni della cella rispetto ai risultati ottenibili con i catodi noti.

Il crescente bisogno di energia sta spingendo la ricerca verso lo studio di nuove fonti alternative a quelle tradizionali, quali ad esempio petrolio, gas, carbone e nucleare. In particolare un tema di crescente importanza è la conversione dell'energia solare in elettricità sfruttando nuove tecnologie fotovoltaiche. Le celle fotovoltaiche al silicio si stanno evolvendo verso tecnologie di seconda generazione, quali ad esempio lo strato sottile e la focalizzazione della radiazione; tali tecnologie sono in ogni caso ancora costose e quelle di seconda generazione, al momento, non sono sufficientemente efficienti.

La ricerca di valide alternative tecnologiche ha portato, in particolare nell'ultimo decennio, allo sviluppo di quella che è chiamata la terza generazione di celle fotovoltaiche: con tale definizione si comprende sia le celle fotovoltaiche a base di altri semiconduttori come seleniuri e tellururi metallici che, in particolare, le cosiddette celle fotovoltaiche organiche come quelle dette di Graetzel, o "dye sensitized solar cells" DSSCs, o altri tipi di celle organiche e/o polimeriche come le "bulk etero junction" BHJ. Le celle DSSC operano attraverso un meccanismo di tipo foto elettrochimico. L'assorbimento della luce e la separazione delle cariche (elettroni e buche) avvengono separatamente.

Il primo stadio è promosso da uno strato di dye, cioè di fotosensibilizzatore o colorante, che interagisce, dal punto di vista del trasferimento elettronico, con la superficie di particelle nanometriche di biossido di titanio come semiconduttore, depositate su di un vetro trasparente e

conduttore. Il fotosensibilizzatore quando assorbe la radiazione genera uno stato eccitato promuovendo un elettrone dallo stato fondamentale della molecola (HOMO) al primo orbitale vuoto disponibile (LUMO) da cui può avvenire, se i livelli energetici sono compatibili, un trasferimento di carica alla banda di conduzione del biossido di titanio sulla cui superficie il fotosensibilizzatore è ancorato attraverso gruppi acidi (in genere carbossilici) presenti nella molecola. Successivamente l'elettrone migra dalla banda di conduzione del biossido di titanio fino all'elettrodo (vetro conduttore). Contemporaneamente, una carica positiva (buca) viene trasferita dal fotosensibilizzatore, nella sua forma ossidata, ad un elettrolita mediatore che trasporta la carica positiva al controelettrodo. Tali celle sono promettenti per il basso costo, dovuto alla semplicità di fabbricazione ed alla buona efficienza che attualmente raggiunge circa l'11%, su celle di piccole dimensioni su scala di laboratorio, detta percentuale essendo riferita all'intero spettro solare. Idealmente l'assorbimento del fotosensibilizzatore dovrebbe sovrapporsi quanto più possibile allo spettro di emissione solare; in questo contesto sono stati studiati vari complessi di metalli di transizione e anche dyes organici razionalizzandone le proprietà e il comportamento grazie ad avanzati calcoli quantomeccanici. Nell'ambito delle DSSC svolge un ruolo fondamentale il controelettrodo che deve possedere buone proprietà elettrocatalitiche (*Dye Sensitized Solar Cells*, eds. K. Kalyanasundram, EPFL Press, distribuito da CRCC Press, 2010, p.30 e p. 235). Detto controelettrodo viene preferibilmente realizzato in platino (*Photoelectrochemical Cells | Dye-Sensitized Cells*, K.R. Millington, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009, 4, pp. 10-21). E' noto che la morfologia, ossia la dimensione delle particelle di Pt e la loro distribuzione, gioca un ruolo fondamentale nel determinare le prestazioni dell'elettrodo. In molti lavori relativi a questo filone di ricerca è descritto che per ottenere buone prestazioni dell'elettrodo è necessario un accurato controllo della morfologia del Pt depositato (*Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction*, C. Wang

et al., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6974-6975; *Imaging Structure Sensitive Catalysis on Different Shape-Controlled Platinum Nanoparticles*, C.M. Sanchez-Sanchez et al., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5622-5624; *A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and their Catalytic Reduction of Oxygen*, C. Wang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 3588-3591).

5 In M. Grätzel et al., J. Electrochem. Soc., Volume 144, Issue 3, pp. 876-884, 1997, sono descritte nanoparticelle di Pt di ca. 5 nm ottenute per decomposizione termica di H_2PtCl_6 , sciolto in isopropanolo, realizzata ad una temperatura di 385°C: queste particelle risultano quelle che forniscono le migliori prestazioni fra quelle descritte in detta pubblicazione anche grazie alla trasparenza del catodo, dovuta alla minima quantità di Pt utilizzato.

10 15 In S.S. Kim et al., Electrochimica Acta, 2006, 51, 3814-3819, sono stati confrontate le prestazioni di due dispositivi con catodi caratterizzati da morfologie del Pt depositato drasticamente differenti: tramite elettrodepositazione pulsata si è osservata la formazione di nano cluster di dimensioni inferiori a 40 nm composti da particelle di 3 nm, a differenza della formazione di larghi aggregati di ca. 500 nm di diametro osservata nel caso di elettrodepositazione diretta. Le prestazioni del primo elettrodo 20 sono risultate nettamente superiori al secondo.

25 Nell'ambito dell'elettrocatalisi è riportato che la decomposizione di precursori di Pt in polialcoli, in particolare glicole etilenico, porta a un'uniforme distribuzione di particelle di Pt sia per le dimensioni (< 5nm) che per la ricopertura del substrato (*Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells*, W. Li et al., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 26, pp 6292-6299). In questo caso la decomposizione è realizzata ad una 30 temperatura di 140°C, di gran lunga inferiore alla temperatura di ebollizione del glicole etilenico (197 °C). In particolare quello che risulta favorito è il processo di nucleazione a discapito di quello di accrescimento con il risultato che risulta minimizzata l'agglomerazione delle particelle

(*Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells*, A. Guhaa *et al.*, Carbon, Volume 45, Issue 7, June 2007, 1506-1517). I materiali così preparati mostrano migliori prestazioni catalitiche e maggiori tempi di vita. Detto metodo di preparazione viene comunemente indicato come "polyol process" (*Structural Features and Catalytic Properties of Pt/CeO₂Catalysts Prepared by Modified Reduction-Deposition Techniques*, X. Tang *et al.*, *Catalysis Letters*, Volume 97, Numbers 3-4, 163-169; *Dye Sensitized Solar Cells*, eds. K. Kalyanasundram, EPFL Press, distribuito da CRCC Press, 2010, p.31).

Attualmente sono disponibili sul mercato anche vari prodotti che permettono di ottenere elettrodi ottimizzati, come ad esempio la soluzione a base di Pt Platisol T della Solaronix, che contiene un precursore chimico del Pt sciolto in isopropanolo e si deposita tramite *screen printing* (<http://www.solaronix.com/products/platinumcatalysts/platisolt/>).

Altro materiale molto diffuso nei laboratori è la pasta PT1 (Dyesol) (<http://www.dyesol.com/download/MatPaste.pdf>), a base di componenti oleosi e che prevede lo stesso metodo per la sua deposizione.

E' stato ora trovato dalla Titolare che mediante un particolare processo di deposizione del Pt, del Pd o dell'Au si ottiene una morfologia di detti metalli depositati del tutto peculiare: l'utilizzo di elettrodi preparati in questo modo porta a un netto miglioramento rispetto a dispositivi assemblati con i materiali e i metodi noti, ottenendo prestazioni decisamente superiori in termini di prestazioni e caratteristiche di celle DSSC che li contengono come catodi.

E' quindi oggetto della presente invenzione un elettrodo comprendente un substrato conduttore su cui è depositato uno strato uniforme di aggregati di diametro medio che varia tra 40 e 100 nm, sui quali si sovraimpone una disomogenea distribuzione di aggregati di diametro medio variabile tra 300 nm e 1200 nm, entrambi detti aggregati essendo formati da particelle contenenti uno o più metalli Me scelti tra platino, palladio e oro, aventi diametro medio che varia tra 8 e 10 nm.

In particolare quando è presente un solo metallo Me dette particelle saranno tutte formate da detto metallo, mentre, quando sono presenti due metalli Me o tutti tre i metalli Me, saranno contemporaneamente presenti sia particelle monometalliche, ossia formate da uno solo di ognuno di detti metalli, sia particelle plurimetalliche, ossia formate da miscele a composizione variabile di detti metalli.

5

Nel caso in cui siano presenti più metalli Me l'elettrodo potrà quindi contenere aggregati formati da particelle monometalliche tra loro uguali, aggregati formati da particelle monometalliche che tra loro si differenziano per il metallo Me, aggregati di particelle plurimetalliche a composizione variabile e aggregati formati da particelle monometalliche e particelle plurimetalliche.

10

Il diametro medio delle particelle viene calcolato assimilando le particelle a

sfere irregolari e considerandone il diametro maggiore. In dette particelle il

15

platino, palladio o oro sono in forma di metallo.

A stretto contatto con il supporto si trovano gli aggregati di dimensioni maggiori o uguali a 40 nm e minori o uguali a 100 nm, chiamati di seguito aggregati A: il diametro medio di detti aggregati viene calcolato assimilando gli aggregati A a sfere irregolari e considerandone il diametro maggiore. Detti aggregati A formano uno strato uniforme sul supporto conduttore, cioè ricoprono completamente il substrato. Preferibilmente lo spessore di detto strato di aggregati è inferiore a 300 nm, ancor più preferibilmente inferiore a 100 nm.

20

Sugli aggregati di dimensioni maggiori o uguali a 40 nm si sovraimpone

25

una disomogenea distribuzione di aggregati, chiamati di seguito aggregati B, di diametro medio che varia tra 300 nm e 1200 nm: il diametro medio

di detti aggregati viene calcolato assimilando gli aggregati B a sfere irregolari e considerandone il diametro maggiore. Preferibilmente la distribuzione di detto diametro medio è centrata sul valore di 500 nm.

30

Secondo un aspetto preferito gli aggregati B hanno un diametro medio

compreso tra 300 e 1000 nm, ancora più preferibilmente fra 300 e 600 nm. Con distribuzione disomogenea si intende una distribuzione degli aggregati B corrispondente ad una ricopertura dello strato sottostante solo parziale, preferibilmente corrispondente ad una ricopertura (determinata tramite SEM) minore del 70% dello strato sottostante di aggregati A, ancor più preferibilmente minore del 50%.

Substrati ben utilizzabili per gli elettrodi della presente invenzione possono essere scelti tra vetri con rivestimenti conduttori (FTO), compositi a base di polimeri plastici o lamine metalliche.

I compositi a base di polimeri plastici possono essere ad esempio polietilenetereftalato ricoperto di ITO (Indium tin oxide) (PET/ITO) e polietilenenaftenato ricoperto di ITO (PEN/ITO), come descritto ad esempio in *Dye Sensitized Solar Cells*, eds. K. Kalyanasundram, EPFL Press, distribuito da CRCC Press, 2010, p.22. Tra i vantaggi di questo genere di substrati i principali sono il peso ridotto, la flessibilità e il facile *scale-up* a processi industriali, come il *roll-to-roll* di stampa.

Per quanto riguarda il terzo tipo di substrato le lamine metalliche possono ad esempio essere di titanio, alluminio o di acciaio inox. Le lamine metalliche presentano gli stessi vantaggi dei substrati a base di polimeri. Preferibilmente il substrato conduttore che viene utilizzato è un vetro conduttivo TOC (*Transparent Conducting Oxide-Glass*), dove per vetro conduttivo si intende una struttura in cui un substrato trasparente di vetro è ricoperto con un ossido conduttivo. I requisiti per il substrato TCO sono una bassa resistenza elettrica dello strato di ossido e un'elevata trasparenza alla radiazione solare nella regione visibile-NIR. Per lo strato di ossido possono essere utilizzati l'ossido di stagno drogato con indio (ITO), e ossido di stagno drogato con fluoro (FTO). Il substrato TCO preferito per la presente invenzione è FTO.

Gli elettrodi della presente invenzione vengono preparati mediante un nuovo metodo di deposizione basato sulla decomposizione termica di uno o più precursori contenenti Pt, Pd o Au: detto metodo è caratterizzato dal fatto di sciogliere il precursore di Pt, Pd o Au in un solvente alto bollente,

in particolare un solvente con una temperatura di ebollizione maggiore di 200°C, e di sottoporre la soluzione a trattamento termico ad una temperatura maggiore della temperatura di ebollizione di detto solvente. Costituisce quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione un metodo di preparazione di elettrodi comprendenti un substrato conduttore su cui è depositato uno stato uniforme di aggregati di diametro medio che varia tra 40 e 100 nm, su cui si sovraimpone una disomogenea distribuzione di aggregati di diametro medio variabile tra 300 nm e 1200 nm, entrambi detti aggregati essendo formati da particelle contenenti uno o più metalli Me scelti tra platino, palladio e oro, di diametro medio che varia tra 8 e 10 nm, che comprende:

- 10 (1) disciogliere almeno un precursore contenente platino, palladio o oro, in un solvente avente un punto di ebollizione maggiore di 200 °C,
- 15 (2) depositare la soluzione contenente il precursore sopra il substrato,
- 15 (3) trattare termicamente il precursore mediante riscaldamento ad una temperatura maggiore della temperatura di ebollizione del solvente utilizzato.

20 Nello stadio (1) il solvente utilizzato ha preferibilmente un punto di ebollizione compreso tra 220°C e 300°C. Solventi adatti possono essere ad esempio tetraglima [CAS 143-24-8], glicerina [CAS 56-81-5] o sulfolano [CAS 126-33-0].

Precursori di platino ben utilizzabili sono ad esempio H_2PtCl_6 [CAS 16941-12-1], $H_2PtCl_4(NH_4)_2$ [13820-41-2], $Pt(acac)_2$. [CAS 15170-57-7]

25 Precursori di palladio ben utilizzabili sono ad esempio $Pd(acac)_2$ [CAS 140024-61-4] oppure $H_2PdCl_4(NH_4)_2$ [CAS 7647-10-1].

Un precursore di oro ben utilizzabile è ad esempio $HAuCl_4$ [CAS 169-03-35-8].

30 Quando la particella contiene più di un metallo nella preparazione dell'elettrodo verranno utilizzati i relativi precursori, preparando un'unica soluzione che li contenga, da depositare sul substrato.

Il precursore viene disiolto nel solvente preferibilmente ad una concentrazione compresa tra 0,1 p/p % e 6 p/p %. Nel precursore il Pt può avere numero di ossidazione II o IV, il Pd numero di ossidazione II, Au numero di ossidazione I e III; nello stadio (3) il metallo contenuto nel precursore passa a stato di ossidazione 0.

Nello stadio (2) è preferibile che la soluzione sia depositata sul supporto conduttore in spessore non inferiore a 15 μm .

Secondo un aspetto preferito, una volta che la soluzione è stata depositata, si procede ad un riscaldamento in aria ad una temperatura compresa tra 60°C e 130°C per un tempo compreso tra 0,5 e 20 ore, ottenendo così una pasta viscosa contenente una parte del metallo già in stato di ossidazione 0.

Nello stadio (3) il trattamento termico è realizzato in aria. In detto stadio si porta la temperatura ad un valore superiore a quello di ebollizione del solvente: si provocherà l'allontanamento del solvente e il completamento del processo di riduzione del Pt, Pd o Au contenuto nel precursore a platino, palladio o oro metallico, con precipitazione e aggraffaggio degli aggregati di particelle contenenti platino, palladio, oro o loro miscele sul substrato. Lo stadio (3), corrispondente ad una calcinazione, viene preferibilmente realizzato ad una temperatura di almeno 100 °C superiore a quella di ebollizione del solvente utilizzato, ancor più preferibilmente ad una temperatura di almeno 150 °C superiore a quella del solvente utilizzato. Valori di temperatura a cui lo stadio (3) può essere ben realizzato sono compresi tra 350 e 600 °C. Preferibilmente la temperatura viene raggiunta mediante un riscaldamento con un gradiente compreso da 1 a 5 °C/min ancor più preferibilmente con un gradiente compreso da 1,5 a 2,5 °C/min. Il tempo richiesto per il trattamento termico dello stadio (3) può essere compreso tra 1 e 5 ore, preferibilmente tra 1 e 3 ore.

La scelta del solvente, in termini di punto di ebollizione, e del relativo trattamento termico, risulta determinante al fine di ottenere la specifica nuova morfologia. L'utilizzo in celle DSSC di elettrodi preparati in questo modo portano a un netto miglioramento rispetto all'utilizzo di elettrodi

preparati mediante processi noti, quali ad esempio la decomposizione di precursori di Pt in soluzione alcolica. Il nuovo elettrodo permette di ottenere un'efficienza della cella che può essere anche pari o superiore a 8 %.

E' quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso, come catodo, in celle DSSC, degli elettrodi aventi la particolare morfologia sopra descritta. I risultati di efficienza ottenuti sono del tutto inaspettati e sorprendenti, non solo perché il processo di decomposizione fornisce distribuzioni altamente disomogenee, in particolare bimodali, caratterizzate da estesa agglomerazione delle nanoparticelle di Pt pur utilizzando solventi, come il glicerolo, che normalmente sono utilizzati al fine di evitare proprio fenomeni di aggregazione delle nanoparticelle di Pt in applicazioni elettrochimiche o photocatalitiche, ad esempio, ma soprattutto perché si ottengono performance decisamente superiori in termini di prestazioni delle celle che utilizzano un elettrodo così preparato. Utilizzando gli elettrodi preparati secondo il metodo della presente invenzione, oltre all'efficienza, aumentano sia il voltaggio (V_{oc}) che il Fill Factor (FF). Per efficienza si intende la misura della potenza elettrica prodotta per unità di potenza luminosa incidente sulla cella, espressa come percentuale. Il Fill Factor è la percentuale del rapporto tra la potenza massima ottenibile in pratica e quella teorica.

E' un ulteriore oggetto della presente invenzione una cella fotovoltaica organica (DSSC) comprendente un elettrodo contenente un supporto conduttivo, preferibilmente un vetro conduttivo, ancora più preferibilmente un vetro in cui lo strato conduttivo è FTO, su cui sono depositati in modo uniforme aggregati di diametro medio che varia tra 40 e 100 nm, formati da particelle di platino, palladio o oro di diametro medio che varia tra 8 e 10 nm, su cui sono sovraimposti aggregati di diametro medio compreso tra 300 nm e 1200 nm, distribuiti in modo disomogeneo, a loro volta formati da particelle contenenti uno o più metalli Me scelti tra Pt, Pd, Au o loro miscele, di dimensioni comprese tra 8 e 10 nm.

E' oggetto della presente invenzione anche un metodo per la conversione di energia solare in elettricità che utilizza detta cella fotovoltaica. La cella conterrà oltre all'elettrodo oggetto della presente invenzione un elettrodo di semiconduttore sui cui sarà aggraffato un colorante fotosensibilizzatore e un elettrolita, contenente una coppia redox.

Tutti gli elettrodi di semiconduttore, i coloranti gli elettroliti e le coppie redox noti possono essere ben utilizzati in celle DSSC contenenti l'elettrodo della presente invenzione. In particolare come elettrodo semiconduttore potrà essere utilizzato ad esempio TiO_2 , ZnO , $CdSe$, CdS , preferibilmente si utilizza TiO_2 . L'elettrolita può essere scelto tra quelli ben noti all'esperto dell'arte, tra i quali ad esempio quelli descritti in Dye Sensitized Solar Cells (eds. K. Kalyanasundram, EPFL Press, distribuito da CRCC Press, 2010, pp. 28-29) e preferibilmente iodio contiene una coppia redox I_2/I_3^- . Una tipica composizione può ad esempio contenere: N-metil-N-butilimidazolo ioduro, iodio, LiI , guanidinio-tiocianato e ter-butilpiridina, in una miscela, ad esempio 15:85 in volume, di valeronitrile e acetonitrile. Il colorante può ad esempio essere scelto tra quelli ben noti all'esperto dell'arte, tra i quali ad esempio quelli descritti in Dye Sensitized Solar Cells (eds. K. Kalyanasundram, EPFL Press, distribuito da CRCC Press, 2010, pp. 24-28).

Coloranti largamente utilizzati sono ad esempio quelli appartenenti alla classe dei complessi di-piridinici di rutenio(II), comunemente indicati come N719 (di-tetrabutilammonio cis-Bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)rutenio(II), e N3 cis-Bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)rutenio(II), o quelli appartenenti alla classe dei coloranti organici "metal free", ben noti all'esperto dell'arte, di cui una valida rassegna è contenuta in "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules" A. Mishra, M. K. R. Fisher, P. Bäuerle, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, vol. 48, pg 2474 - 2499.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi della stessa.

Esempi

Gli esempi che vengono di seguito riportati sono stati realizzati in modo da escludere un qualsiasi effetto che potesse essere legato alla quantità del Pt depositato, così da poter quindi selezionare il solo effetto dovuto alla particolare morfologia. I campioni sono stati quindi preparati da soluzioni di pari concentrazione di precursore, utilizzando sia solventi aventi un punto di ebollizione superiore a 200 °C (esempi 1-3), che solventi aventi un punto di ebollizione minore di 200 °C (esempi comparativi 4-6): la morfologia ottenuta risulta completamente diversa, e negli esempi comparativi lo strato conduttivo risulta solo parzialmente coperto (< 70%), e gli aggregati, disposti su più strati, non superano una dimensione di 20 nm.

Esempio 1

Si prepara una soluzione al 2% in peso di $H_2PtCl_6 \bullet 6H_2O$ in sulfolano (temperatura di ebollizione = 285 °C). Su un vetro conduttivo FTO (FTO glass 25cm X 25cm TEC 8 2.3mm) mascherato, si deposita la soluzione e si mette il vetro in stufa per 20 ore a 92°C. Si toglie la mascheratura, si pulisce il vetrino da eventuali residui di colla dello scotch e si cuoce in muffola con una rampa di salita fino a 400°C in 3 ore e infine si mantiene per 1 ora a 400°C. In fig. 1 viene riportata una foto realizzata tramite SEM del campione depositato. Lo strato FTO è completamente ricoperto. La morfologia del campione è costituita da un sottile strato, di circa 100 nm, di aggregati di dimensioni di 40 nm (aggregati A) di particelle di Pt, dove dette particelle hanno dimensioni di 8-10 nm; tale strato ricopre in maniera perfettamente uniforme il substrato conduttivo di FTO. In superficie si vedono gli aggregati di Pt di forma ovoidale, aggregati B, a loro volta composti da particelle di Pt di dimensioni comprese tra 8 e 10 nm: gli aggregati B hanno un diametro medio di 380 nm.

Esempio 2

Si prepara una soluzione al 2% in peso di $H_2PtCl_6 \bullet 6H_2O$ in tetraglima (temperatura di ebollizione = 275°C). Su un vetro conduttivo FTO (FTO glass 25cm X 25cm TEC 8 2.3mm) mascherato si deposita la soluzione e si

mette il vetrino in stufa per 20 ore a 100°C. Si toglie la mascheratura, si pulisce il vetro da eventuali residui di colla dello scotch e si cuoce in muffola con una rampa di salita fino a 400°C in 3 ore e infine si mantiene per 1 ora a 400°C. In Fig.2 è riportata una foto realizzata tramite SEM del campione depositato. Lo strato FTO è completamente ricoperto. Il campione presenta una morfologia composita, mostrando un strato molto sottile (<100 nm) di aggregati A di dimensioni pari a 40 nm di particelle di Pt di 8-10 nm, che decorano e seguono la morfologia sottostante del vetro conduttivo (FTO). In superficie si vedono anche aggregati B di diametro medio 530 nm di forma ovoidale, a loro volta composti da aggregati di particelle di Pt di 8-10 nm.

Esempio 3

Si prepara una soluzione al 2% in peso di $H_2PtCl_6 \bullet 6H_2O$ in glicerolo (temperatura di ebollizione = 290 °C). Su un vetro conduttivo FTO (FTO glass 25cm X 25cm TEC 8 2.3mm) mascherato si deposita la soluzione e si mette il vetrino in stufa per 16 ore a 92°C. Si toglie la mascheratura, si pulisce il vetro da eventuali residui di colla dello scotch e si cuoce in muffola con una rampa di salita fino a 400°C in 3 ore e infine si mantiene per 1 ora a 400°C. E' riportata in fig.3 una foto realizzata tramite SEM del campione depositato. Lo strato FTO è completamente ricoperto. Il campione evidenzia una morfologia composita costituita da uno strato, di circa 300 nm, di aggregati A di dimensioni pari a 40 nm, formati da particelle di Pt di dimensioni di 8-10 nm, a cui sono sovrapposti aggregati B di morfologia assimilabile ad una sfera irregolare di diametro medio pari a 490 nm, a loro volta composte da particelle di Pt di dimensioni pari a 8-10 nm. Il primo strato di aggregati di tipo A ricopre uniformemente il substrato conduttivo.

Esempio 4 – comparativo

Si utilizza un campione commerciale Dyesol (Pt-Coated Test Cell Glass Plate) formato da un vetro conduttivo FTO (TEC15) sulla cui superficie è depositato Pt proveniente da decomposizione termica di una pasta oleosa (<http://www.dyesol.com/download/Catalogue.pdf>).

E' riportata in fig.4 una foto realizzata tramite SEM del campione depositato. Lo strato FTO è solo parzialmente ricoperto. Il campione mostra una morfologia composta da particelle di Pt di dimensioni 8-10 nm che decorano il substrato conduttivo seguendo parzialmente la morfologia. 5 Si evidenzia una deposizione di Pt scarsa e largamente disomogenea.

Esempio 5 – comparativo

Si prepara una soluzione al 2% in peso di $H_2PtCl_6 \bullet 6H_2O$ in H_2O (temperatura di ebollizione = 100°C). Su un vetro conduttivo FTO (FTO glass 25cm X 25cm TEC 8 2.3mm) mascherato si deposita la soluzione e si mette il vetrino in stufa per 20 ore a 92°C. Si toglie la mascheratura, si pulisce il vetrino da eventuali residui di colla dello scotch e si cuoce in muffola con una rampa di salita fino a 400°C in 3 ore e infine si mantiene per 1 ora a 400°C. E' riportata in fig. 5 una foto realizzata tramite SEM del campione depositato. Lo strato FTO è solo parzialmente ricoperto (62%). Il campione evidenzia una morfologia composta da uno strato di 10 nanoaggregati di varia dimensione, comunque < 100 nm, formati da particelle di Pt di 8-10 nm, non compatto, mostrando una morfologia semi-gelatinosa, che segue e decora il substrato del campione: tale strato non ricopre uniformemente il substrato conduttivo (FTO) lasciando dei buchi di 15 forma irregolare di dimensioni sub-micrometriche. Lo spessore di questo strato è valutabile attorno ai 100 nm.

Esempio 6 – comparativo

Si prepara una soluzione al 2% in peso di $H_2PtCl_6 \bullet 6H_2O$ in isopropanolo (temperatura di ebollizione = 82 °C). Su un vetro conduttivo FTO (FTO glass 25cm X 25cm TEC 8 2.3mm) mascherato si deposita la soluzione e si mette il vetrino in stufa per 16 ore a 70°C. Si toglie la mascheratura, si pulisce il vetrino da eventuali residui di colla dello scotch e si cuoce in muffola con una rampa di salita fino a 400°C in 3 ore e infine si mantiene 20 per 1 ora a 400°C. E' riportata in fig. 6 una foto realizzata tramite SEM del campione depositato. Lo strato FTO è completamente ricoperto da più strati. La morfologia del campione è caratterizzata da uno strato 25

5 relativamente spesso (0.5-0.7 mm) di aggregati di particelle di Pt di 8-10 nm, interrotto da numerose increspature che evidenziano una morfologia composita: tale strato, infatti, si mostra più compatto in superficie, e man mano che ci si avvicina all'interfaccia con il substrato assume un aspetto a grappoli interconnessi. Sono presenti buchi numerosi ed estesi.

Esempio 7 – test di attività

10 Il catodo preparato in accordo con l'esempio 3 viene testato in una cella DSSC, utilizzando come fotoanodo un elettrodo a base di TiO_2 . Gli elettrodi a base di TiO_2 sono stati preparati spalmando (tecnica del "doctor-blade"), una pasta colloidale contenente particelle di TiO_2 di dimensioni di 20 nm (pasta TiO_2 DSL 18NR-T - Dyesol - <http://www.dyesol.com/download/MatPaste.pdf>) su un vetro conduttivo FTO (si-Hartford Glass Co., TEC 8, con uno spessore di 2,3 mm e una resistenza di 6-9 Ω/cm^2), precedentemente lavato con acqua ed etanolo.

15 Dopo una prima essiccazione a 125° C per 15 minuti, il campione è stato calcinato a fino a 500 ° C per 30 min. Dopo la calcinazione, il vetro ricoperto con lo strato di TiO_2 è raffreddato a temperatura ambiente e immerso in una soluzione di diclorometano (CH_2Cl_2) [5×10^{-4} M] di N719 come colorante (dye), a temperatura ambiente (25 ° C), per 24 ore. Il vetro è quindi lavato con etanolo ed essiccato a temperatura ambiente (25° C), sotto un flusso di N_2 . Uno spaziatore di Surlyn di spessore 50 micron (TPS 065093-50 - Dyesol - <http://www.dyesol.com/index.php?element=MattSealants>) è stato

20 utilizzato per sigillare il fotoanodo e il catodo preparato in accordo con l'esempio 3 (Hartford Glass Co., TEC 8, con uno spessore di 2,3 mm e una resistenza foglio di 6-9 Ω / cm^2), quindi la cella è stata riempita con una soluzione elettrolitica con la seguente composizione: N-metil-N-butilimidazolio ioduro (0,6 M), iodio (0,04 M), LiI (0,025 M), guanidinio-tiocianato (0,05 M) e ter-butilpiridine (0,28 M), in una miscela 15:85 in volume di valeronitrile e acetonitrile. L'area attiva della cella, calcolata per mezzo di una microfotografia, è risultata pari a 0,1435 cm^2 . Le prestazioni della cella fotovoltaica sono state misurate con un simulatore solare (Abet

2000) dotato di una sorgente di luce 300 W Xenon, l'intensità della luce è stata regolata con uno standard calibrato di silicio ("VLSI standard" SRC-1000-RTD-KGS): le prestazioni sono state misurate mediante l'applicazione di una tensione alla cella e misurando la photocorrente generata con un "Keithley 2602A" (3A DC, 10A Pulse) metro sorgente digitale. I risultati ottenuti sono riportati di seguito:

- 5 - V_{oc} (fotovoltaico a circuito aperto) = 750 mV;
- FF (Fill Factor) = 61%;
- η (efficienza di conversione fotoni - elettroni) = 4,6%.

10 Esempio 8 – test di attività

Il catodo preparato in accordo con l'esempio 3 viene testato in una cella DSSC, utilizzando come fotoanodo un elettrodo a base di TiO_2 . Gli elettrodi a base di TiO_2 sono stati preparati spalmando (tecnica del "doctor-blade"), una pasta colloidale contenente particelle di TiO_2 di dimensioni di 20 nm (pasta TiO_2 DSL 18NR-T - Dyesol - <http://www.dyesol.com/download/MatPaste.pdf>) su un vetro conduttivo FTO (si-Hartford Glass Co., TEC 8, con uno spessore di 2,3 mm e una resistenza di $6-9 \Omega/cm^2$), precedentemente lavato con acqua ed etanolo, immerso in un soluzione acquosa appena preparata di $TiCl_4$ ($4,5 \times 10^{-2} M$), a $70^\circ C$, per 30 minuti, ed infine lavato con etanolo. Dopo una prima essiccazione a $125^\circ C$ per 15 minuti, uno strato di pasta scatterante contenente particelle di TiO_2 di dimensioni > 100 nm (Ti-Nanoxide R / SP - Solaronix - <http://www.solaronix.com/products/screenprintingtitania/tinanoxidersp/>) è stato spalmato (tecnica del "doctor-blade") sopra il primo strato di TiO_2 e sinterizzato fino a $500^\circ C$ per 30 min. Il vetro ricoperto con TiO_2 è stato raffreddato a temperatura ambiente ($25^\circ C$) e di nuovo immerso in una soluzione acquosa appena preparata di $TiCl_4$ ($4,5 \times 10^{-2} M$), a $70^\circ C$, per 30 minuti, infine lavato con etanolo e sinterizzato a $500^\circ C$ per 30 minuti.

20 25 30 Dopo la calcinazione, il vetro ricoperto con lo strato di TiO_2 è raffreddato a $70^\circ C$ e immerso in una soluzione di diclorometano (CH_2Cl_2) [$5 \times 10^{-4} M$] di

N719 come colorante (dye), a temperatura ambiente (25 ° C), per 24 ore. Il resto della procedura è identico a quello dell'esempio 7. I risultati ottenuti sono riportati di seguito:

- Voc (fotovoltaico a circuito aperto) = 765 mV;
- 5 - FF (Fill Factor) = 68%;
- η (efficienza di conversione fotoni - elettroni) = 9,4%.

Esempio 9 – test di attività - comparativo

Il test dell'esempio 7 viene ripetuto utilizzando il catodo preparato nell'esempio 4. I risultati ottenuti sono riportati di seguito:

- 10 - Voc (fotovoltaico a circuito aperto) = 660 mV;
- FF (fattore di riempimento) = 0,21%;
- η (l'efficienza della trasformazione fotoelettrico) = 1,1%.

Esempio 10 – test di attività – comparativo

Il test dell'esempio 7 viene ripetuto utilizzando il catodo preparato nell'esempio 6. I risultati ottenuti sono riportati di seguito:

- 15 - Voc (circuiti aperti photovoltage) = 685 mV;
- FF (fattore di riempimento) = 0,53%;
- η (efficienza di conversione fotoni - elettroni) = 3,2%.

20

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

- 5 1) Elettrodo comprendente un substrato conduttore su cui è depositato uno strato uniforme di aggregati A di diametro medio che varia tra 40 e 100 nm, sui quali si sovraimpone una disomogenea distribuzione di aggregati B di diametro medio variabile tra 300 nm e 1200 nm, entrambi detti aggregati essendo formati da particelle contenenti uno o più metalli Me scelti tra platino, palladio e oro, di diametro medio che varia tra 8 e 10 nm.
- 10 2) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 1 in cui le particelle contengono un solo metallo Me.
- 15 3) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 1 in cui sono presenti due metalli Me o tre metalli Me, e le particelle sono particelle monometalliche formate da uno solo di ognuno di detti metalli o sono particelle plurimetalliche formate da miscele a composizione variabile di detti metalli.
- 20 4) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 3 in cui sono presenti aggregati formati da particelle monometalliche tra loro uguali, aggregati formati da particelle monometalliche che tra loro si differenziano per il metallo Me, aggregati di particelle plurimetalliche a composizione variabile e aggregati formati da particelle monometalliche e particelle plurimetalliche.
- 25 5) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 1 in cui in dette particelle il platino, palladio o oro sono in forma di metallo.
- 6) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 1 in cui detti aggregati A formano uno strato uniforme sul supporto conduttore
- 7) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 6 in cui lo spessore di detto strato di aggregati è inferiore a 300 nm.
- 8) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 1 in cui gli aggregati B hanno un diametro medio compreso tra 300 e 600 nm.
- 30 9) Elettrodo in accordo con la rivendicazione 1 in cui il substrato conduttore è scelto tra vetri con rivestimenti conduttori, compositi a base di polimeri plastici o lamine metalliche.

- 10) Processo per preparare l'elettrodo della rivendicazione 1 che comprende i seguenti stadi:

5 (1) disciogliere almeno un precursore contenente platino, palladio o oro, in un solvente avente un punto di ebollizione maggiore di 200 °C,

10 (2) depositare la soluzione contenente il precursore sopra il substrato,

15 (3) trattare termicamente il precursore mediante riscaldamento ad una temperatura maggiore della temperatura di ebollizione del solvente utilizzato.

20 11) Processo in accordo con la rivendicazione 10 in cui nello stadio (1) il solvente utilizzato ha un punto di ebollizione compreso tra 220°C e 300°C.

25 12) Processo in accordo con la rivendicazione 10 o 11 in cui il solvente è scelto tra tetraglima, glicerina o sulfolano.

30 13) Processo in accordo con la rivendicazione 10 in cui nello stadio (2) la soluzione è depositata sul supporto conduttore in spessore non inferiore a 15 µm.

14) Processo in accordo con la rivendicazione 10 in cui dopo il deposito della soluzione si procede ad un riscaldamento ad una temperatura compresa tra 60°C e 130°C per un tempo compreso tra 0,5 e 20 ore.

15) Processo in accordo con la rivendicazione 10 in cui nello stadio (3) il trattamento termico viene condotto ad una temperatura di almeno 100 °C superiore a quella di ebollizione del solvente utilizzato nello stadio (1).

20 16) Processo in accordo con la rivendicazione 15 in cui nello stadio (3) il trattamento termico viene condotto ad una temperatura di almeno 150 °C superiore a quella di ebollizione del solvente utilizzato nello stadio (1).

25 17) Cella fotovoltaica organica (DSSC) comprendente un elettrodo in accordo con una o più delle rivendicazioni da 1 a 9.

30 18) Metodo per la conversione di energia solare in elettricità che utilizza la cella fotovoltaica della rivendicazione 17.

19) Uso di un elettrodo in accordo con una o più delle rivendicazioni da 1 a 9 come catodo in celle DSSC.

5

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1) An electrode comprising a conductive substrate on which a uniform layer of aggregates A is deposited, having an average diameter ranging from 40 to 100 nm, on 5 which a non-homogeneous distribution of aggregates B is superimposed, having an average diameter ranging from 300 nm to 1,200 nm, both of said aggregates being composed of particles containing one or more metals Me selected from platinum, palladium and gold, having an average diameter 10 ranging from 8 to 10 nm.

2) The electrode according to claim 1, wherein the particles contain only one metal Me.

3) The electrode according to claim 1, wherein two metals Me or three metals Me are present, and the particles 15 are monometallic particles composed of only one of each of said metals, or they are multimetallic particles composed of mixtures having a variable composition of said metals.

4) The electrode according to claim 3, wherein aggregates are present, composed of monometallic particles the same as each other, aggregates composed of monometallic particles differing from each other with respect to the metal Me, aggregates of multimetallic particles having a variable composition and aggregates composed of 25 monometallic particles and multimetallic particles.

5) The electrode according to claim 1, wherein in said particles, platinum, palladium and gold are in metal form.

6) The electrode according to claim 1, wherein 30 said aggregates A form a uniform layer on the conductive support.

7) The electrode according to claim 6, wherein the

thickness of said layer of aggregates is less than 300 nm.

8) The electrode according to claim 1, wherein the aggregates B have an average diameter ranging from 300 to 5 600 nm.

9) The electrode according to claim 1, wherein the conductive substrate is selected from glass with conductive coatings, composites based on plastic polymers or metal laminas.

10 10) A process for the preparation of the electrode according to claim 1, comprising the following steps:

1. dissolving at least one precursor containing platinum, palladium or gold, in a solvent having a boiling point higher than 200°C,

15 2. depositing the solution containing the precursor on the substrate,

3. thermally treating the precursor by heating it to a temperature higher than the boiling point of the solvent used.

20 11) The process according to claim 10, wherein in step (1) the solvent used has a boiling point ranging from 220 to 300°C.

12) The process according to claim 10 or 11, wherein the solvent is selected from tetraglyme, glycerine or sulfolane.

13) The process according to claim 10, wherein in step (2) the solution is deposited on the conductive support in a thickness of not less than 15 µm.

14) The process according to claim 10, wherein, after depositing the solution, the same is heated to a temperature ranging from 60 to 130°C for a time ranging from 0.5 to 20 hours.

15) The process according to claim 10, wherein in step (3), the thermal treatment is carried out at a temperature at least 100°C higher than the boiling point of the solvent used in step (1).

5 16) The process according to claim 15, wherein in step (3) the thermal treatment is carried out at a temperature at least 150°C higher than the boiling point of the solvent used in step (1).

10 17) An organic photovoltaic cell (DSSC) comprising an electrode according to one or more of the claims from 1 to 9.

18) A method for the conversion of solar energy into electricity, which uses the photovoltaic cell of claim 17.

15 19) Use of an electrode according to one or more of the claims from 1 to 9 as cathode in DSSC cells.

Elettrodo per celle solari e metodo di preparazione

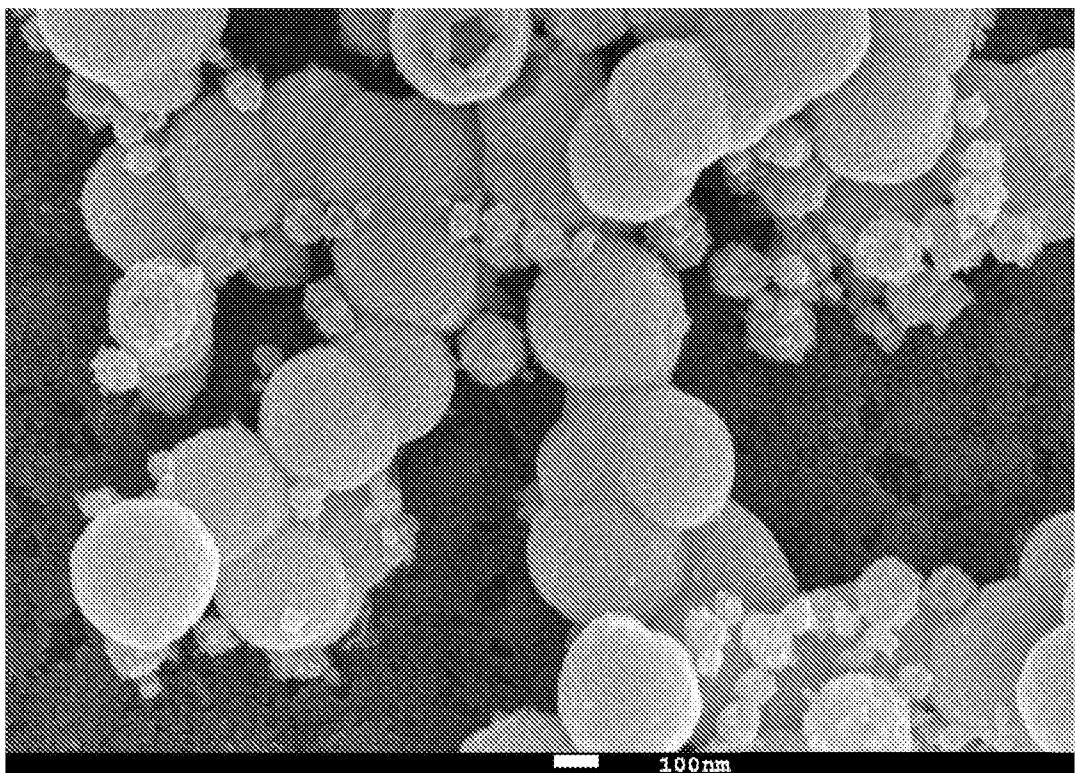


Fig.1

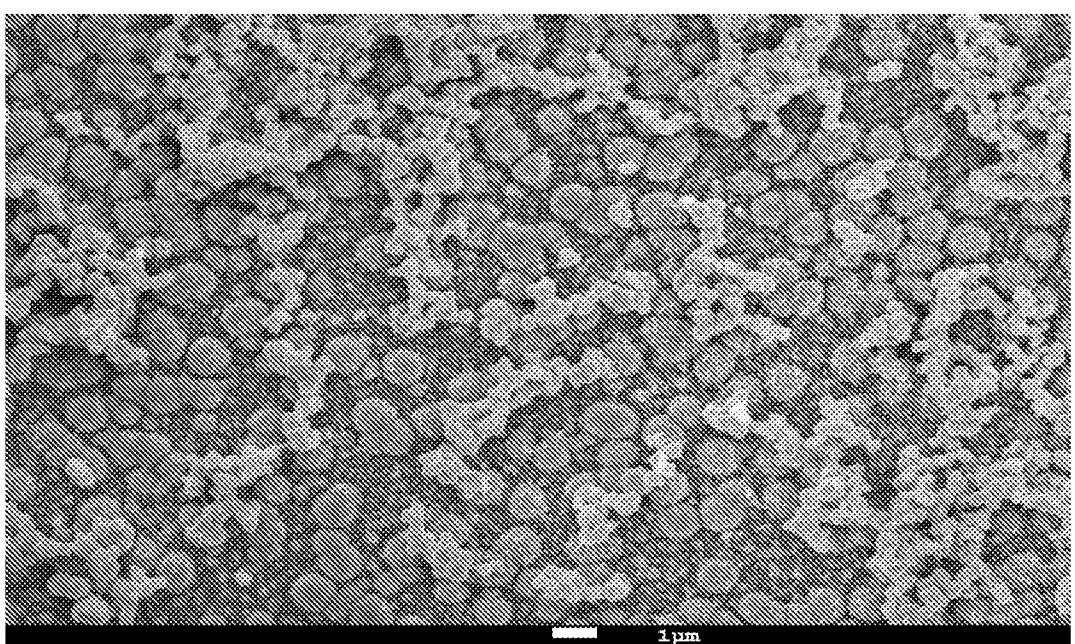


Fig.2

Elettrodo per celle solari e metodo di preparazione

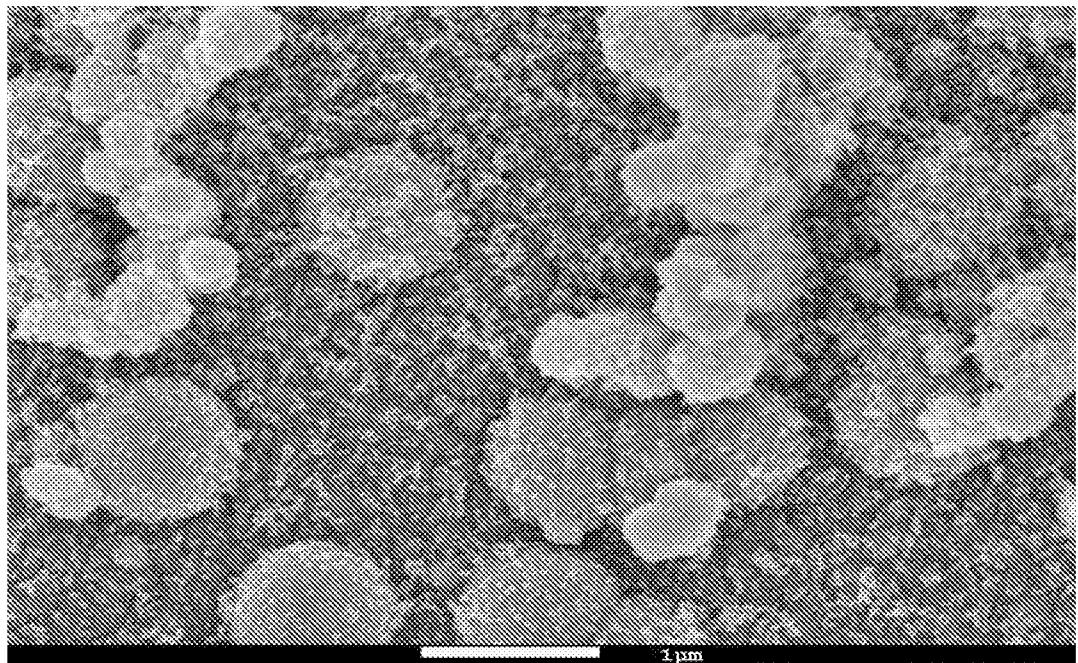


Fig.3

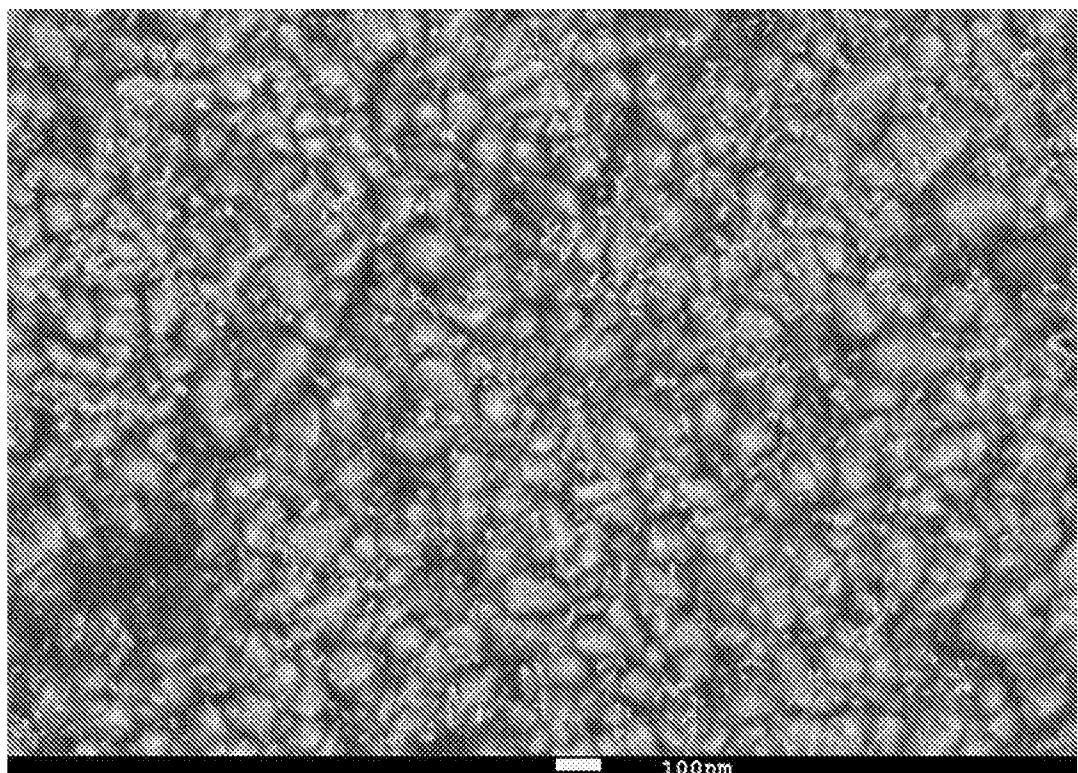


Fig.4

Elettrodo per celle solari e metodo di preparazione

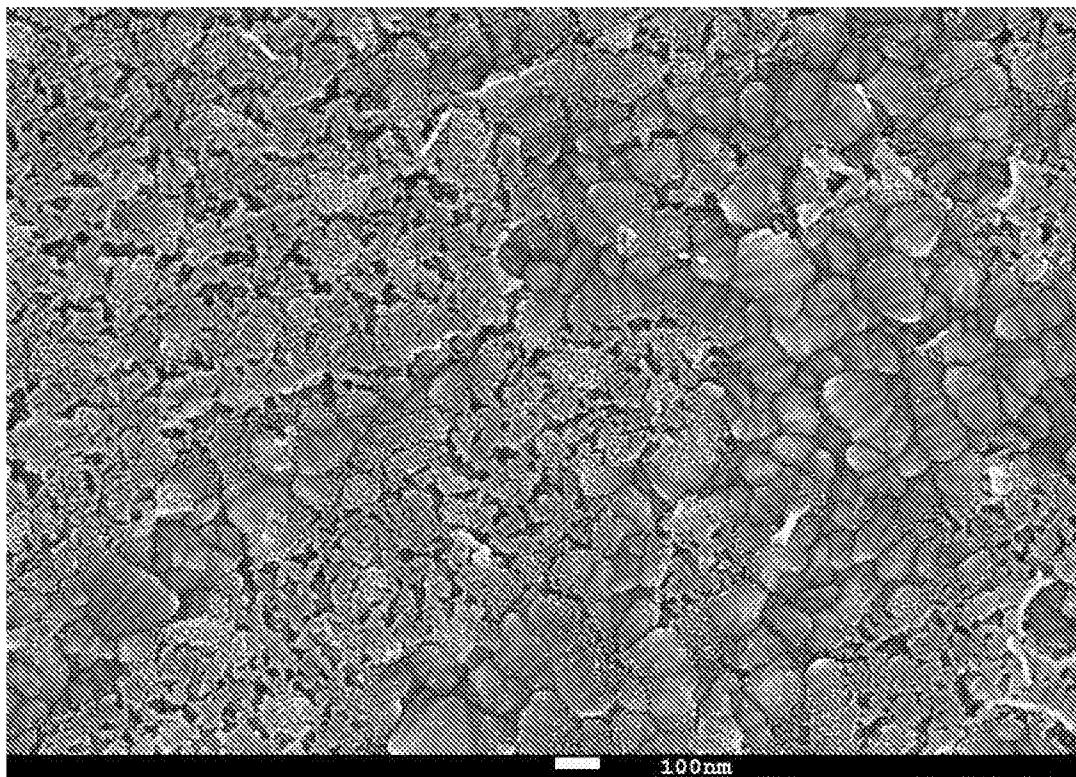


Fig.5

4/4

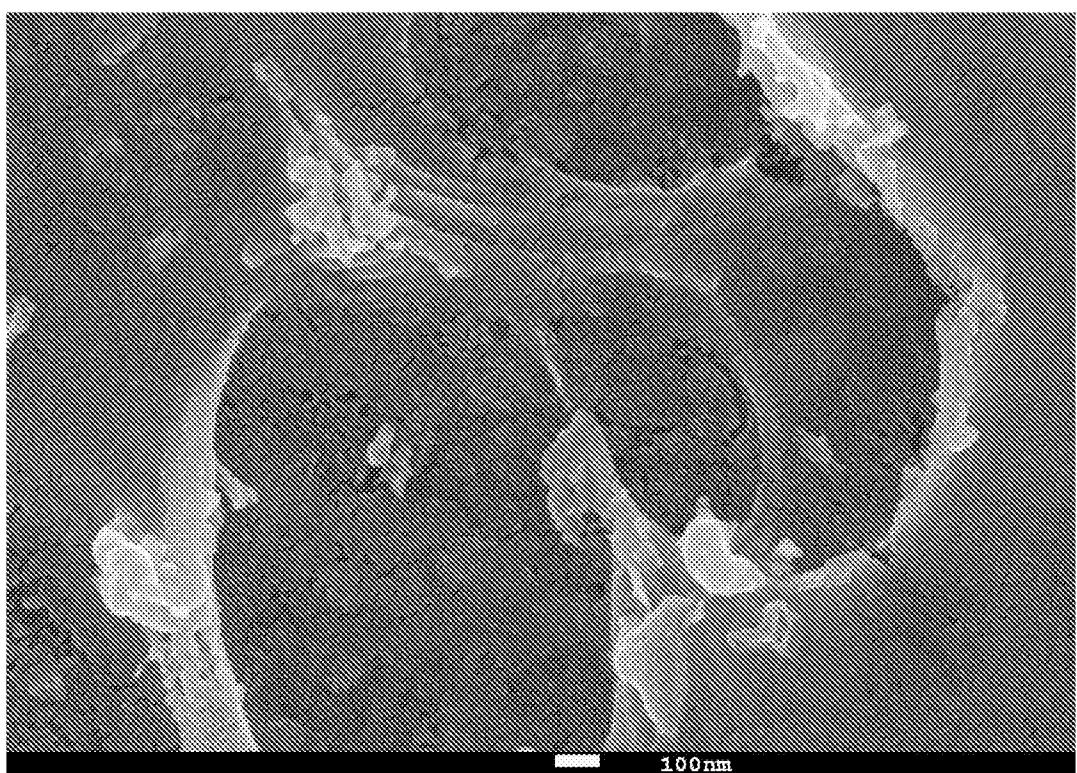


Fig.6