

## Relazione attività scientifica del Dott. Giuseppe Calogero

Titolo del Programma di Short Term Mobility:

**Preparazione e studio di materiali nanocristallini e di coloranti naturali per la realizzazione di celle solari a sensibilizzatore.**

### Riassunto

Durante il periodo di mobilità di breve durata (21 giorni) il Dott. Calogero è stato ospitato all'Ecole Polytechnique Federal di Losanna (Svizzera) presso Il Laboratorio di Fotonica e Interfacce (LPI) del Prof. M. Graetzel ed ha avuto accesso a tutte le strumentazioni e attrezzature necessarie per svolgere i suoi studi ed instaurare rapporti di collaborazione con tale gruppo di ricerca. Il dott. Calogero Giuseppe in questo periodo ha progettato, costruito, caratterizzato e studiato celle solari foto elettrochimiche nanocristalline a sensibilizzatore naturale. Lo studio dei coloranti naturali come sensibilizzatori nelle celle solari sembra molto interessante in quanto quest'ultimi offrono notevoli vantaggi: sono abbondanti in natura, biodegradabili, economici, facilmente manipolabili, ecosostenibili e non nocivi per l'uomo. Per quanto riguarda la loro efficacia nel produrre energia elettrica dal sole, questo studio ha dimostrato che si possono ottenere efficienze paragonabili a quelle della fotosintesi clorofilliana che ha approvvigionato il nostro pianeta per milioni di anni. Sempre nell'ambito di questa collaborazione il Dott. Calogero ha condotto uno studio comparativo su celle solari foto elettrochimiche usando un sensibilizzatore artificiale della famiglia dei complessi polipiridinici di rutenio. In totale sono stati studiati 10 coloranti di cui 1 artificiale e 9 naturali. Le soluzioni sono state tutte preparate dal Dott. Calogero. Sono state inoltre costruite dal Dott. Calogero più di una cinquantina di celle solari per i vari esperimenti (calcolo IPCE, correnti prodotte, voltaggio ottenuto). Uno dei risultati più interessanti fra quelli ottenuti in questo studio è stato l'ottenimento di un'efficienza di conversione energia solare/energia elettrica maggiore del 2% (illuminazione 100mW/cm<sup>2</sup>) utilizzando un colorante naturale, non purificato, contenente un'alta concentrazione di betalaine. Tale risultato è il più alto ottenuto al mondo per tale categoria di coloranti naturali. Tale studio inoltre ha consentito l'instaurarsi di una proficua collaborazione scientifica con il gruppo ospitante.

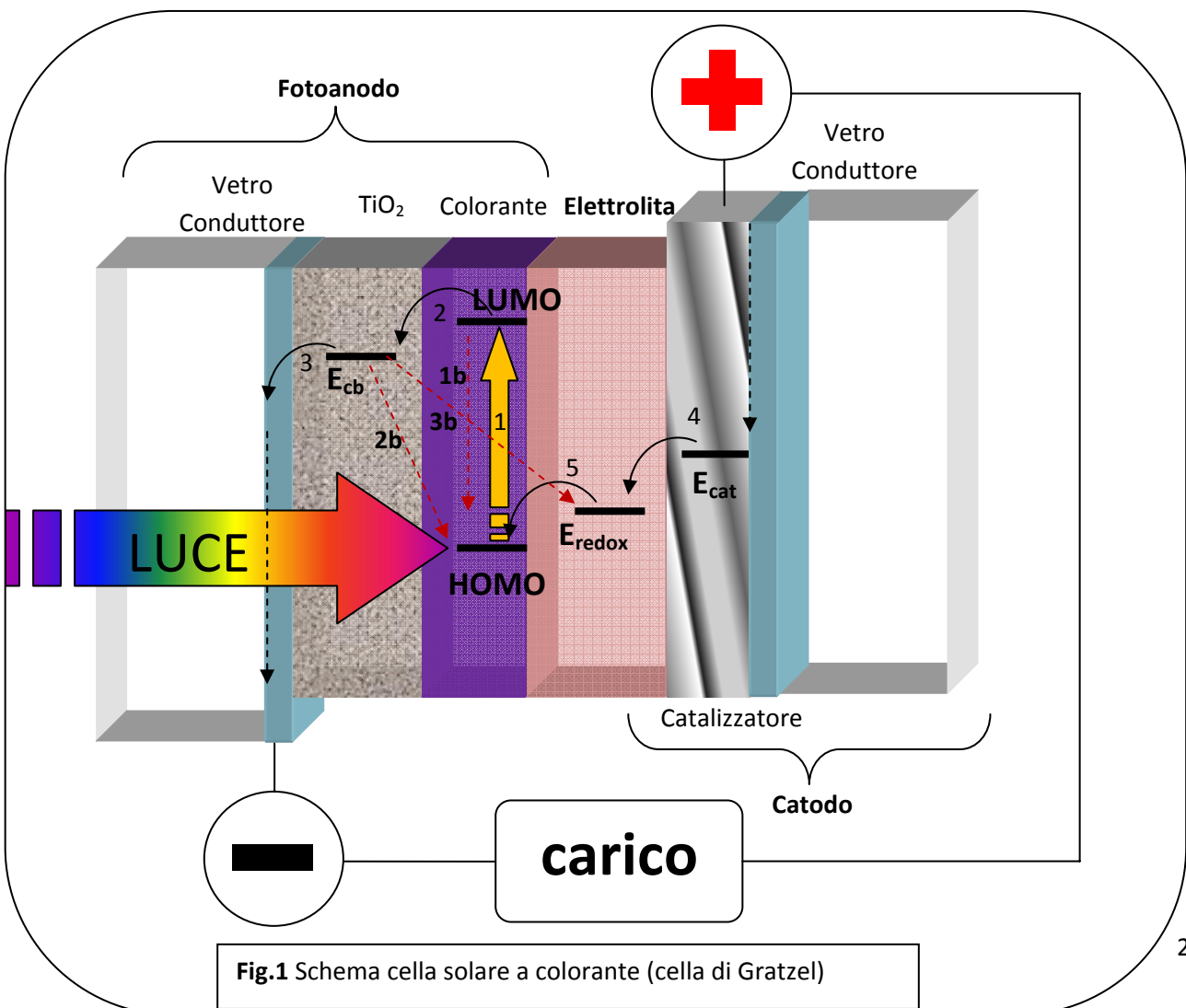


Proponente Dr. G. Di Marco

Fruitore Dr. G. Calogero

## Introduzione

Quello energetico è uno dei più grandi problemi che affligge l'umanità in questo periodo. In fatti all'approvvigionamento delle risorse energetiche sono legati altri gravi problemi come la fame, le guerre, la siccità ecc. Attualmente la maggior parte dall'energia necessari alle attività dell'umanità è ricavata dalla combustione degli idrocarburi, e solo in piccola parte dalla fissione Nucleare e dalle risorse rinnovabili. Sebbene ancora ci siano risorse petrolifere, di gas naturale e di carbone si sono intensificate in tutto il mondo le attività di ricerca per lo sfruttamento di risorse alternative agli idrocarburi. Tra queste un settore in grande crescita è quello dell'energia solare. L'energia solare che ci piove gratuitamente dal cielo è immensa, basti pensare che solo in Sicilia in un anno cadono circa 5400 MJ di energia per metro quadro (dati misurati con Stazione meteo DAVIS in dotazione presso l'IPCF CNR della sede di Messina), che corrispondono a circa 15 MJ/m<sup>2</sup> al giorno. Esistono vari modi per "catturare" l'energia solare, la fotosintesi clorofilliana che è il più antico fenomeno fotochimico, è quello più diffuso e noto in natura. L'uomo da parte sua basandosi sull'effetto fotovoltaico, osservato per la prima volta da Alexandre Edmond Becquerel nel 1839 ha inventato la tecnologia fotovoltaica, costruendo i cosiddetti dispositivi fotovoltaici, che trasformano la luce solare direttamente in energia elettrica. L'ultima generazione di celle solari è basata sulla sensibilizzazione di un ossido semiconduttore trasparente tramite un opportuno colorante adsorbito sulla sua superficie. Tali dispositivi sono chiamati celle solari a sensibilizzatore (DSSC) o semplicemente celle solari di Gratzel dal nome del loro inventore.



Lo schema del suo funzionamento è illustrato in **Fig. 1** . Esso è costituito da una struttura a “sandwich” formata da **tre parti** :

- Un **fotoanodo** costituito da un substrato reso conduttore sul quale è depositato uno strato di ossido semiconduttore trasparente ( o opaco) sul quale è stato adsorbito un colorante ;
- Una soluzione contenente una coppia redox che agisce da **elettrolita**;
- un **catodo** (controlettrodo), realizzato depositando un catalizzatore (in genere Platino) su un substrato reso conduttore.

Uno dei substrati usati comunemente è il vetro su una faccia del quale è stato depositato un sottile strato di ossido di stagno drogato. Esistono vetri conduttori ricoperti di ossido di stagno drogato con indio (ITO, Indium Tin Oxide) o fluoro (FTO, Fluorine Tin Oxide): tuttavia solo gli ultimi possiedono la resistenza necessaria per sopportare i trattamenti termici a cui devono essere sottoposti, e sono quindi adeguati per questa applicazione. Per quanto riguarda gli altri materiali, in questo studio ci si è focalizzati sull'ossido di titanio, attualmente considerato la migliore alternativa disponibile per l'anodo, su elettroliti liquidi basati sulla coppia redox iodio/ioduro e su catodi in platino. Le tecniche di realizzazione e le scelte effettuate riguardo a questi elementi verranno approfondite nei capitoli successivi.

Il funzionamento della cella si può descrivere in cinque fasi:

1. il colorante adsorbito sull'anodo assorbe un fotone, e un elettrone viene promosso dall'HOMO(High Occupied Molecular Orbital) al LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital); la sua energia passa da  $E_{HOMO}$  a  $E_{LUMO}$
2. l'elettrone viene iniettato nella banda di conduzione del semiconduttore(  $E_{CB}$ ), che si trova ad un'energia più bassa; passa così da  $E_{LUMO}$  a  $E_{CB}$
3. dal semiconduttore passa al vetro conduttore e dopo aver attraversato il circuito esterno, ed alimentato un eventuale carico, l'elettrone arriva al catodo con un'energia più bassa,  $E_{cat}$ .
4. Grazie all'azione catalizzatrice di quest'ultimo esso può andare a ridurre lo ione ossidato della coppia redox. Il salto di potenziale in questo caso è da  $E_{cat}$  ad  $E_{redox}$
5. lo ione diffonde attraverso il solvente fino a raggiungere l'anodo; e qui cede l'elettrone al colorante ossidato, che è quindi pronto a ricominciare un nuovo processo. Il ciclo si chiude senza che il sistema abbia subito modifiche permanenti. In linea teorica, come si può vedere, questo ciclo è perfettamente reversibile. La tensione massima disponibile ai capi della cella dipende dalla differenza di potenziale tra la banda di valenza del semiconduttore ( $E_{CB}$ ) e il potenziale di riduzione della coppia redox impiegata( $E_{redox}$ ).

Per quanto riguarda l'iniezione elettronica, si deve tener conto del fatto che il percorso che si vuole far compiere all'elettrone è solo uno dei molti possibili. In effetti, può verificarsi anche una qualunque delle seguenti alternative che influiscono negativamente sul funzionamento della cella:

1b) Disattivazione: l' elettrone, eccitato, ricade nel suo stato fondamentale senza essere iniettato nel semiconduttore. Può essere radiativa, se accompagnata da emissione di un fotone, o non radiativa, se l'energia viene invece liberata sotto forma di energia termica.

2b) Retro-iniezione: l'elettrone, dopo essere stato iniettato nel semiconduttore, torna a combinarsi con una molecola di colorante ossidata.

3b) Ricombinazione: l'elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore riduce uno ione ossidato della coppia redox presente nell'elettrolita; ad esempio, se la coppia impiegata è  $I_2/I^-$ , riduce una molecola di iodio.

Come si è già detto, e come verrà discusso diffusamente in seguito, l'elemento fondamentale che consente ad un materiale semiconduttore ad ampio gap come l'ossido di titanio di assorbire luce visibile è il sensibilizzante, o colorante. Fin dall'inizio dello studio delle DSSC l'attenzione dei ricercatori, incluso lo stesso Grätzel, è stata concentrata soprattutto sull'impiego e lo sviluppo dei coloranti dalle migliori proprietà. Questi si sono rivelati essere soprattutto alcuni complessi organometallici del rutenio, un metallo nobile ed estremamente raro, al punto che si stima ne esistano solo 5000 tonnellate su tutta la Terra. I coloranti capaci di fornire le migliori prestazioni sono il cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)-rutenio(II) bistetrabutylammonio, nome commerciale N719, il cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)-rutenio(II), nome commerciale N3, e il tris(isotiocianato)-rutenio(II)-2,2':6,2''-terpiridine-4,4',4''-acido tricarbossilico tris-tetrabutylammonio, nome commerciale Black Dye. Questi coloranti, però, al di là delle loro innegabili qualità, presentano due grossi svantaggi. Il primo è il prezzo: la rarità del rutenio e la complessità della sintesi di queste molecole le rendono molto costose. Nel listino della Solaronix, compagnia svizzera specializzata in questo settore, risulta che 100 mg di N719 costano 164 €, 100 mg di N3 costano 161 € e 100 mg di Black Dye arrivano a costare 355 €. Il secondo svantaggio è la tossicità del rutenio. Questo pone un problema relativo alla preparazione e allo smaltimento delle celle giunte a fine vita, che può diventare complesso e costoso. Una risposta alternativa ci viene dall'osservazione della natura. Come abbiamo detto all'inizio esiste un processo chimico che ha molti punti in comune con quello che garantisce il funzionamento delle celle di Grätzel, ed è la fotosintesi clorofilliana. Grazie ad essa le piante verdi convertono continuamente anidride carbonica e acqua in ossigeno e sostanze nutritive, quali il glucosio, grazie all'assorbimento di luce solare, con un'efficienza di circa il 2%, con casi limite (canna da zucchero) che raggiungono l'8%. La clorofilla, la molecola che catalizza questo processo assorbendo la luce, ha una struttura simile a quella dei coloranti visti in precedenza, e opera in modo analogo. E non solo: diverse altre molecole, presenti in fiori, foglie e frutti di molti vegetali e responsabili dei loro colori più vivaci, hanno proprietà simili. Si tratta principalmente delle antocianine, molecole appartenenti al genere dei flavonoidi che conferiscono il colore rosso a molti frutti e fiori, così come quello giallo-aranciato alle foglie secche, e delle betalaine, presenti ad esempio nel fico d'india, le cui tonalità virano dal violetto al rosso e al giallo. L'impiego di coloranti naturali basati su antocianine e betalaine, pur esibendo basse efficienze di conversione di energia solare in energia elettrica, presenta innegabili vantaggi ecologici ed economici. Lo studio su cui si incentra il lavoro fatto dal Dr. Calogero durante il periodo di Short Term Mobility ha sviluppato e approfondito proprio questa tematica andando ben oltre lo stato dell'arte.

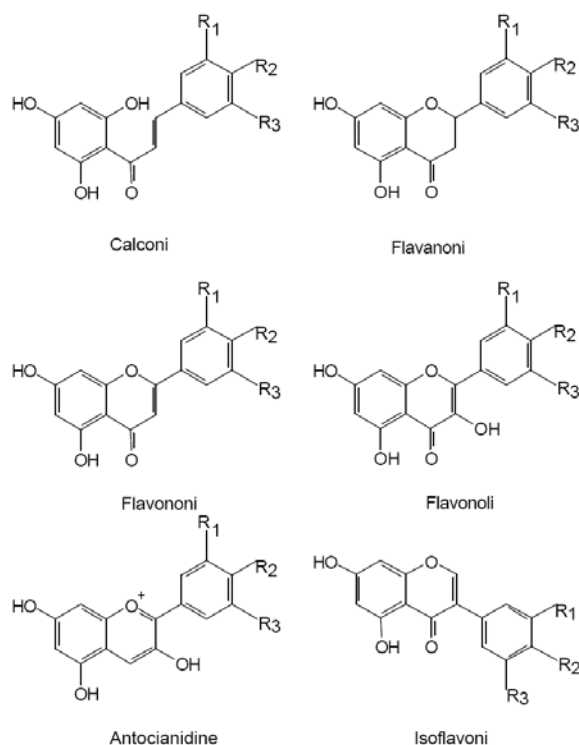
## Parte Teorica

### 1. Coloranti naturali , formule di Struttura e processo di Stabilizzazione

I pigmenti naturali presenti negli alimenti presentano strutture complesse più differenziate. Fra i pigmenti naturali lo studio del Dott. Calogero ha riguardato quei prodotti vegetali particolarmente ricchi di:

- 1) **Flavonoidi** (*antocianine*);
- 2) **Betalaine** (*beta xantine e beta cianine*);

**1) I Flavonoidi** - derivano dalla grande famiglia dei polifenoli; sono prodotti naturali ampiamente distribuiti nelle piante la cui struttura è riconducibile ai tipi di molecole di cui alla **figura 2**. Oltre alle loro importanti funzioni legate alle strategie riproduttive, danno colore ai fiori e ai frutti, i flavonoidi sono particolarmente utili all'uomo sia per i loro impieghi in medicina che per i loro effetti sull'ecosistema agricolo. Sono implicati infatti direttamente sulla nutrizione azotata e fosforica delle piante. I flavonoidi assorbono fortemente le radiazioni ultraviolette e il loro accumulo nell'epidermide delle foglie ne suggerisce una funzione specifica di protezione dal danno che queste radiazioni causano al DNA delle cellule. I flavonoidi svolgono innumerevoli attività biologiche : svolgono una interessante attività antibatterica e di protezione contro la fragilità capillare, contrastano le reazioni chimiche provocate da diverse molecole, fra cui l'ossigeno, che è responsabile della formazione dei radicali liberi. Nell' ambito della famiglia dei flavonoidi è possibile distinguere sei classi principali: *antocianidine, calconi, flavanoni, flavoni, flavonoli, iso-flavoni*.



**Figura 2** - Formule di struttura delle principali classi di flavonoidi. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> possono essere costituiti da: H, OH, o OCH<sub>3</sub>

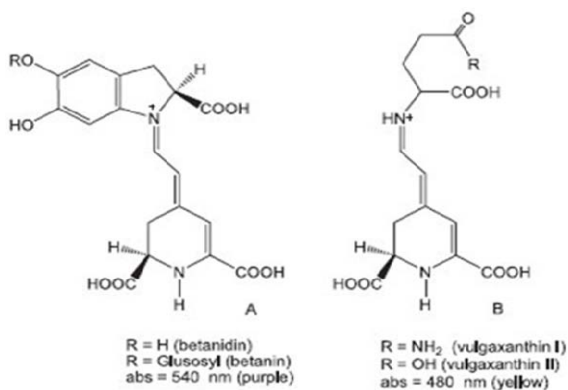
Le *antocianine* o antociani (dal greco *anthos* = fiore, *kyáneos* = blu) sono una classe di pigmenti idrosolubili appartenente alla famiglia dei flavonoidi. Essi sono tra i più importanti gruppi di pigmenti presenti nei vegetali. Nel gruppo delle antocianine rientra infatti la maggior parte di coloranti presenti nei petali, nei fiori e nei frutti. Nelle antocianine il monosaccaride o il disaccaride sono per lo più legati attraverso il legame glucosidico all'ossidrilico in posizione 3; in alcune un secondo residuo di zucchero compare inoltre legato all'ossidrilico in posizione 5. Quest'ultimo ossidrilico è in ogni caso unito ad un residuo di zucchero quanto l'antocianidina non presenta l'ossidrilico in posizione 3.

In natura ci sono alcuni vegetali che contengono una sola antocianina, in altri invece sono contenuti in miscele di antocianine tra loro diverse. La loro estrazione dai tessuti vegetali viene in genere condotta con acido cloridrico acquoso o metanolico all'1-2%.

Il colore delle antocianine e quello delle antocianidine dipende dal pH del mezzo: ad es. l'antocianina dei petali del fiordaliso, la cianina, costituisce anche il colore della rosa e di alcune dalie, nelle quali esso assume un diverso colore a causa del pH. Un altro fattore che nei tessuti vegetali provoca notevoli variazioni del colore delle antocianine è la formazione di sali assai stabili con i cationi dei metalli pesanti e ciò si verifica in particolare quando l'antocianina presenta nelle posizioni 3' e 4' una coppia di ossidrilici fenolici liberi.

### 1) Betalaine

Le piante appartenenti all'ordine Centrospermae (famiglie: Amarantaceae, Aizoaceae, Basellaceae, Chenopodiaceae, Cactaceae, Didieraceae, Nyctaginaceae, Phytolaccaceae, Portulacaceae e Stegnospermaeae) producono pigmenti azotati idrosolubili rossi e gialli chiamati rispettivamente betaciani e betaxantine (il termine betalaine indica collettivamente entrambi i tipi). Le betalaine sono idrosolubili e sono localizzati nei vacuoli cellulari. L'unità betalamica è legata ad un aminoacido proteico nelle betaxantine, mentre nei betaciani essa è legata all'acido 5,6-diidrossi-2,3-diidroindol-2-carbossilico (cyclo dopa), dando così origine alla betanidina (Fig.3). Il Fico d'india e molte varietà ad esso riconducibili sono ricchissime di betalaine (vedi Fig.4).



(Bc) Fig. 3 (Bx)

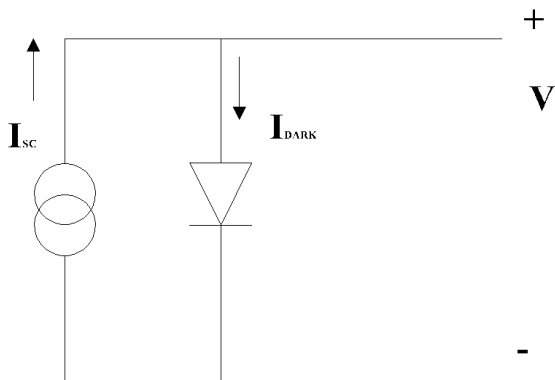


Fig.4

Le soluzioni dei coloranti naturali sono state precedentemente preparate all'IPCF \_CNR di Messina secondo procedure descritte nel brevetto ( domanda n°). Per alcune di esse preparate più di un anno e conservate in frigo a 4°C è stato necessario accertarsi della loro stabilità, per cui sono stati effettuati degli spettri di assorbimento. Solo per i coloranti betalainici derivati dal Fico d'india selvatico è stato necessario riprepararli freschi in quanto avevano perso un 40% della loro attività sensibilizzante. Una volta che tutti i campioni sono stati controllati, si è proceduto al loro stoccaggio per il viaggio.

## Concetti e Parametri

Prima di procedere oltre è necessario definire i parametri secondo cui è possibile caratterizzare le prestazioni di una cella di Grätzel. Questa trattazione, in realtà, si applica non solo alle DSSC, ma a tutti i dispositivi fotovoltaici. In altri termini, i parametri che definiremo nel seguito sono indicatori standard delle prestazioni di un dispositivo fotovoltaico e consentono di instaurare paragoni tra di essi.



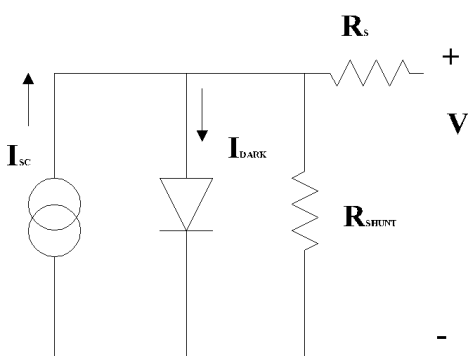
Una cella fotovoltaica ideale può essere schematizzata come un generatore di corrente in parallelo con un diodo, come rappresentato in **Fig. 5**. La sua caratteristica tensione-corrente dipende dalla sovrapposizione della corrente generata, o *corrente di corto circuito* (indicata con il simbolo  $I_{sc}$ ), e dalla corrente cosiddetta “di buio” che attraversa il diodo. La corrente totale vale:

**Fig. 5** – Cella fotovoltaica: circuito equivalente ideale

$$(eq.1) \quad I_{TOT} = I_{SC} - I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right)$$

In condizioni di corto circuito la caduta di tensione sarà nulla, e la corrente erogata coinciderà con  $I_{sc}$ ; se si applica un carico,  $V$  aumenta gradualmente, e la corrente diminuisce di conseguenza. Nel caso di circuito aperto la corrente è ovviamente nulla; a tale valore corrisponde l’instaurarsi di una *tensione di circuito aperto*,  $V_{oc}$ , ai capi del dispositivo, che vale:

$$(eq.2) \quad V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{I_{SC}}{I_0} + 1 \right)$$



Il circuito equivalente di una cella fotovoltaica reale deve tenere conto anche della presenza di resistenze interne che dissipano parte della corrente (resistenza di shunt) e causano cadute di tensione (resistenza in serie). Esso risulta quindi come in **Fig. 6**. La potenza erogata è il prodotto tra

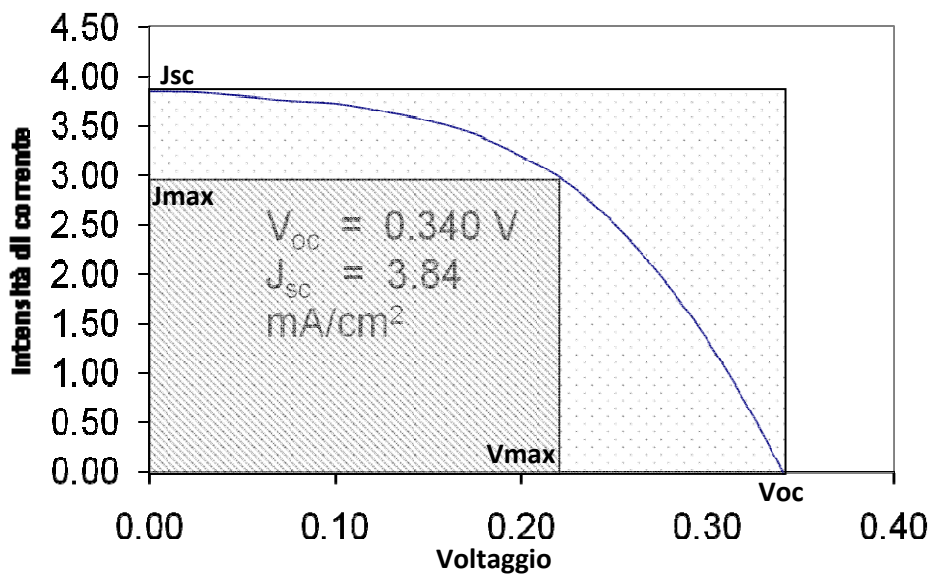
**Fig. 6** – Cella fotovoltaica: circuito equivalente reale

tensione e corrente, e incontra un valore massimo  $W_{MAX}$  in corrispondenza di valori  $V_{MAX} < V_{OC}$  e  $I_{MAX} < I_{SC}$ . L'efficienza di foto conversione di una cella solare è data dal rapporto tra  $W_{max}$  riferita ad un'area e la potenza della luce incidente su quella stessa area.

(eq. 3) 
$$\eta\% = \frac{J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V_{oc} \times FF}{\text{Potenza luce incidente}(\text{mW}/\text{cm}^2)} \times 100$$

L'aspetto di una curva IV caratteristica di una cella fotovoltaica è visibile in Fig. 7. Il rapporto tra l'area del rettangolo di massima potenza, ossia il rettangolo di lati  $V_{MAX}$  e  $I_{MAX}$ , e quella del rettangolo idealmente individuato dai valori massimi di tensione e corrente, ossia  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , ci dà informazioni sulle perdite che si hanno all'interno della cella, sia per via della corrente di buio che per le cadute di tensione e corrente sulle resistenze interne, e viene definito *Fill Factor*:

(eq. 4) 
$$FF = \frac{V_{MAX} I_{MAX}}{V_{OC} I_{SC}}$$



**Fig. 7** – Caratteristica IV di una cella fotovoltaica a colorante naturale: Il rettangolo di massima potenza è stato evidenziato insieme a quello teorico.



Infine, è possibile calcolare quanti dei fotoni incidenti danno effettivamente contributo alla corrente fotogenerata utile. Il calcolo è presto fatto: nota la potenza di luce incidente ad una certa lunghezza d'onda  $\lambda$ , il numero di fotoni incidenti nell'unità di tempo sarà:

$$(eq. 5) \quad n_{ph} = \frac{W(\lambda)}{h \left( \frac{c}{\lambda} \right)}$$

Con  $W$  potenza incidente,  $h$  costante di Planck e  $c$  velocità della luce nel vuoto.

Il numero di elettroni erogato, invece, sarà:

$$(eq.6) \quad n_{el} = \frac{I}{e}$$

$I$  corrente ed  $e$  carica elementare.

Il rapporto tra queste due grandezze si definisce *Incident Photon-Current Efficiency* e vale:

$$(eq. 7) \quad IPCE = \frac{Ihc}{W(\lambda)\lambda e} = 1240 \frac{I}{W\lambda}$$

Con  $I$  espressa in Ampère,  $W$  in Watt e  $\lambda$  in nanometri o anche più comunemente:

$$(eq. 8) \quad IPCE = \frac{12,4 (V \times nm) \text{ photocurrent density } (\mu A/cm^2)}{\text{wavelength}(nm) \text{ photon flux } (W/m^2)}$$

L'IPCE è anche definito come il prodotto tra la Light Harvesting Efficiency (LHE) e l'Absorbed photon to Current Efficiency (APCE)

$$(eq. 9) \quad IPCE = LHE_{(\lambda)} \cdot APCE$$

LHE dipende a sua volta da:

(eq. 10)

$$LHE_{(\lambda)} = 1 - 10^{-\alpha \cdot d}$$

dove

(eq.11)

$$\alpha = \sigma \times c$$

(eq. 12)

$$\sigma = 1000 \cdot \varepsilon$$

$d$  è lo spessore del film di semiconduttore depositato al fotoanodo espresso in micron  $c$  è la concentrazione espressa in molarità del colorante assorbito sul semiconduttore,  $\sigma$  è la "optical absorption cross section" espressa in  $\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ ,  $\varepsilon$  è il coefficiente di estinzione molare del colorante per la lunghezza d'onda considerata. Per quanto riguarda APCE esso dipende dal prodotto della resa di iniezione dell'elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore per la resa degli elettroni raccolti sul carico:

$$APCE = \phi_{inj} \cdot \phi_c$$

La resa  $\phi_{inj}$  dipende dalla seguente formula:

$$\phi_{inj} = K_{inj} / (K_{inj} + K_{deact})$$

dove le costanti di disattivazione ( $K_{deact}$ ) dipendono dai processi non radiativi e radiativi che consentono la disattivazione dello stato eccitato del colorante per altra via. Affinchè la resa  $\phi_{inj}$  sia buona la  $K_{inj}$  deve essere cento volte maggiore della  $K_{deact}$ , questo significa che il trasferimento elettronico dal LUMO del colorante alla banda di conduzione del semiconduttore deve avvenire pochi picosecondi dato che i processi di disattivazione sono dell'ordine dei  $10^{-3} - 10^{-10}$  s.

## Parte Sperimentale

### 1. Laboratori e Staff

Il Laboratorio di Fotonica e Interfacce (LPI), ha una storia di 20 anni per la conversione di energia fotonica ed il Direttore dell'Istituto, Prof. Michael Grätzel, è inventore delle celle solari fotoelettrochimiche a sensibilizzatore note anche come "Celle di Gratzel" ed è autore di più di 550 pubblicazioni. Il capo gruppo del laboratorio è il prof. Md K. Nazeeruddin autore di più di 160 pubblicazioni e di oltre 20 brevetti di cui la maggior parte riguardanti sistemi per la conversione di energia luminosa in elettrica. Inoltre il laboratorio fa ricerca fondamentale sui materiali per l'elettrochimica, batterie secondarie, diodi emettitori di luce, meccanismi e cinetica di trasferimento di carica, proprietà ottiche, fotocatalisi per applicazioni ambientali e generazione di idrogeno solare. Attualmente, il laboratorio dispone di oltre 40 professionisti di personale scientifico, e di vari servizi: Clean room, camere di evaporazione metallo, unità per sputtering, profilometri, strumenti per lo studio fotochimico, fotofisico e cinetico di sistemi con risoluzione al femtosecondo etc.. Le strumentazioni a disposizione hanno consentito al Prof. Graetzel e al suo staff di conseguire eccellenti risultati scientifici nel campo delle nanotecnologie applicate alla conversione di energia luminosa in energia elettrica, nel campo della sintesi chimica e dello studio delle proprietà di materiali e dispositivi etc.. tali peculiarità posizionano il suo gruppo tra i più eccellenti ed all'avanguardia dell'intero panorama scientifico internazionale.

### 1. Strumenti di misura e attrezzature per la costruzione di Celle di Gratzel

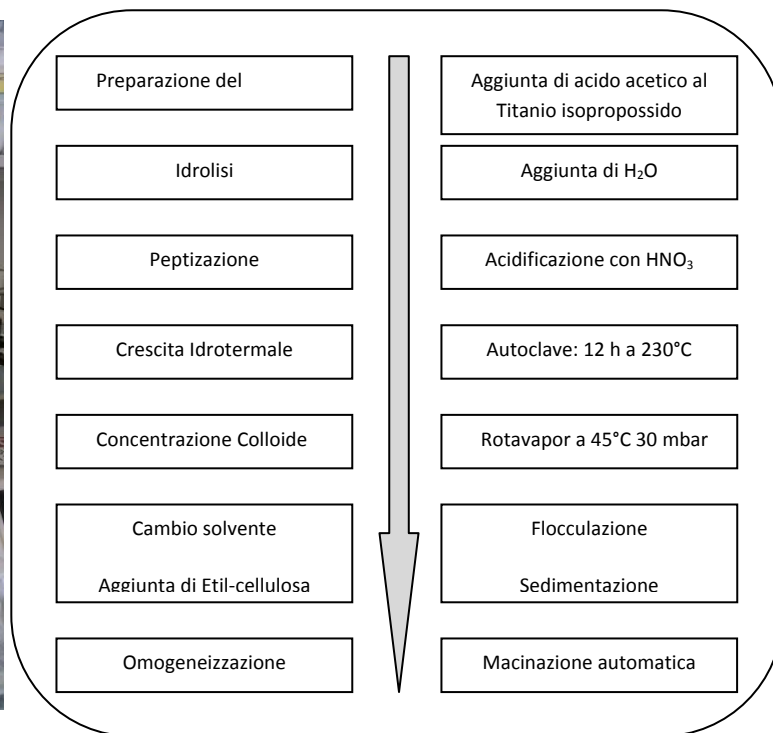
Le varie attrezzature e strumenti utilizzati dal Dott. Calogero nell'ambito del Programma di mobilità di breve durata durante il suo soggiorno all'EPFL-LPI sono le seguenti:

- 1) *Autoclave a tenuta per la preparazione di soluzioni contenenti nano particelle*
- 2) *Sistema per la deposizione di strati ultrasottili di Titanio isopropossido come blocking\_layer.*
- 3) *Screen printer per la deposizione di film sottili di nano particelle di biossido di titanio*
- 4) *Piastre scaldanti con programmatore di Temperatura per la sinterizzazione*
- 5) *Profilometro*
- 6) *Sistema tagliavetro*
- 7) *Pistola termica*
- 8) *Trapano a Sabbia e preparazione catodi*
- 9) *Camera dry-box e Piastrina scaldante con programmatore di temperatura per assemblare le celle*
- 10) *Metallizzatore per ottimizzare i contatti elettrici degli elettrodi*
- 11) *Spettrofotometro per misure di assorbimento UV\_Vis HP 8453*
- 12) *Illuminatore solare + misuratore I\_V*
- 13) *IPCE stazione*

Eccone una descrizione più dettagliata collegata al loro utilizzo nel programma di ricerca condotto dal Dott. Calogero:

1) Autoclave a tenuta per la preparazione di soluzioni contenenti nano particelle

Un sistema pressurizzato (autoclave riportato in **Fig.8a**) con programmatore di temperatura, è stato utilizzato per la preparazione delle nano particelle di biossido di titanio (10-20 nm) secondo la procedura schematizzata in **Fig. 8b**.



**Fig.8 a)** Autoclave per la preparazione di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>. **b)** Schema per la preparazione di sospensioni colloidali di nano particelle (10-20 nm)

Secondo la procedura riportata in letteratura si parte dal titanio tetraisopropossido. In un becker si versano 300 mL di acqua e 2.1 ml HNO<sub>3</sub> al 60%. Agitando la soluzione si aggiungono lentamente a temperatura ambiente 50mL di Titanio tetra isopropossido (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti) tramite imbuto gocciolatore (l'aggiunta è stata completata in un paio d'ore). Durante l'aggiunta si ha la formazione di un precipitato lattiginoso che tende a flocculare. Terminata l'aggiunta si riscalda la miscela a 80°C, per permettere la dissoluzione del precipitato e la formazione del sol. Si forma nel giro di 2 ore una soluzione opalescente bianco latte, alla quale viene periodicamente aggiunta acqua per evitare che vada a secchezza. Al termine delle otto ore, portata ad un volume di 100 mL, la miscela viene centrifugata per eliminare eventuali residui di precipitato e se ne prelevano 50 mL che vengono posti in un autoclave e riscaldati a 220°C per 12 ore. Il processo in autoclave del sol permette di controllare la crescita delle particelle primarie e di migliorare la loro cristallinità. Durante questa crescita idrotermale le particelle più piccole si dissolvono e si fondono originando particelle più grandi (Ostwald ripening). Alla pasta colloidale ottenuta la termine del processo idrotermale, raffreddata a temperatura ambiente, viene aggiunta etilcellulosa e cambiato il solvente (terpineolo invece di acqua) in modo da raggiungere la viscosità e la densità ottimale necessaria per la

deposizione serigrafica. La miscela risultante è agitata a temperatura ambiente per 8 ore ed omogeneizzata in un mulino automatico, finalmente il colloide è pronto per essere depositato sul vetro conduttore.

### 2) Sistema per la deposizione di strati ultrasottili di Titanio isopropossido come blocking\_layer.

Sono stati selezionati dei vetri conduttori dello spessore di 4 mm e privi di Ferro ( tale accorgimento consente di eliminare un riflesso verdino tipico dei vetri normali che assorbe intorno ai 520 nm e che può diminuire la trasmittanza del vetro. I vetri puliti e lavati sia con soluzioni acide che con solventi organici, vengono ricoperti da uno strato sottilissimo e compatto di Titanio isopropossido e portati a 400°C-500°C . Questo strato costituisce il cosiddetto “blocking layer” che serve a limitare i processi di ricombinazione tra lo iodio e l’elettrone presente sul vetro conduttore. Il sistema utilizzato è costituito da un atomizzatore cromatografico ed è in grado di depositare strati compatti ultrasottili (80-100 nm di spessore) di biossido di titanio utilizzando la tecnica della spray-pirolisi. Secondo tale tecnica una soluzione di Titanio di-isopropossido(bis acetil-acetonato) 0.2 M in etanolo è stata spruzzata con un atomizzatore cromatografico 15 volte con intervalli di 10 secondi ( $0.1 \text{ mL cm}^{-2}$ ) ad una distanza di 20 cm su un vetro conduttore mantenuto a 400°C da una piastra scaldata. Sono state utilizzate delle maschere per evitare che lo strato di TIO<sub>2</sub> si depositi su tutto il vetro coprendo anche le parti destinate ai contatti elettrici.

### 3) Screen printer per la deposizione di film sottili di nano particelle di biossido di titanio

Per la deposizione delle nanoparticelle sul vetro conduttore il Dott. Calogero ha utilizzato un apparecchio serigrafico, sul quale è montato un telaio (**Fig. 9**) che funziona da maschera per serigrafia, con due file da 7 are circolari di circa 0.5 cm<sup>2</sup> ciascuna. La pasta serigrafica costituita da nanoparticelle di biossido di Titanio (preparate secondo la procedura riportata precedentemente) viene spalmata sul telaio che è appoggiato sul vetro, le aree circolari bianche sono permeabili alla pasta che le attraversa depositandosi sul vetro conduttore.

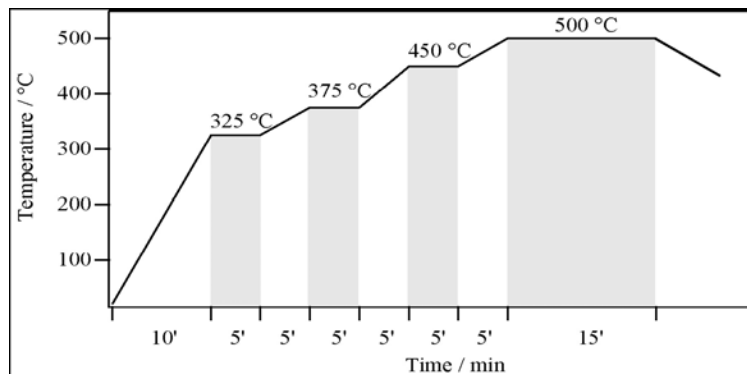


Fig.9 – Sistema serigrafico utilizzato dal dott. Calogero all’EPFL\_LPI di Losanna per la deposizione di film nano cristallini sottili di biossido di titanio su vetri conduttori da utilizzare come anodi per le celle solari.

Le 14 aree circolari stampate su vetro vengono lavate con etanolo e poi asciugate per 6 minuti a 120°C. Quindi il processo si ripete molte volte (fino a 3-4) fino ad ottenere lo spessore desiderato.

#### 4) Piastre scaldanti con programmatore di Temperatura per la sinterizzazione

Il vetro conduttore con le aree circolari deposte viene posto in delle piastre scaldanti e portato gradualmente a 500°C utilizzando un apposito sistema di riscaldamento programmato (**Fig. 10**). Il giorno dopo i vetri così sinterizzati sono pronti e raffreddati.



**Fig.10** – Sistema per la sinterizzazione dei fotoanodi di vetro utilizzato dal dott. Calogero all'EPFL\_LPI di Losanna



#### 5) Profilometro

Per calcolare lo spessore ottenuto con ogni strato deposto il Dott. Calogero ha impiegato un profilometro (riportato in **Figura 11**). Il profilo calcolato per ogni deposizione è di circa 3 micrometri. Quindi il Dott. Calogero ha effettuato diverse deposizioni sulla stessa area al fine di ottenere spessori differenti crescenti e per diversi utilizzi. Inoltre il Dott. Calogero ha usato una pasta contenente particelle di TiO<sub>2</sub> più grandi (ottenute sempre con l'Autoclave) di dimensioni maggiori di 100 nm. La deposizione di tali particelle permette di

**Fig.11**

ottenere uno “scattering layer” che consente di massimizzare la raccolta di luce. In seguito è rimisurato lo spessore, che avrà subito una leggera diminuzione.

#### 6) Pistola termica

Il vetro viene immerso in una soluzione di  $\text{TiCl}_4$  40 mM @70°C per 30 min e successivamente riscaldato all'aria con una pistola termica regolata a @400°C per 30 min. (vedi **Figura 12**).



#### 7) Tagliavetro

Il vetro raffreddato viene poi tagliato (1.5cm x 1.5 cm) con l'aiuto di un apposita pinza e di un tagliavetro con supporto (**Fig. 13**). I fotoanodi così ottenuti vengono conservati per un loro successivo utilizzo.



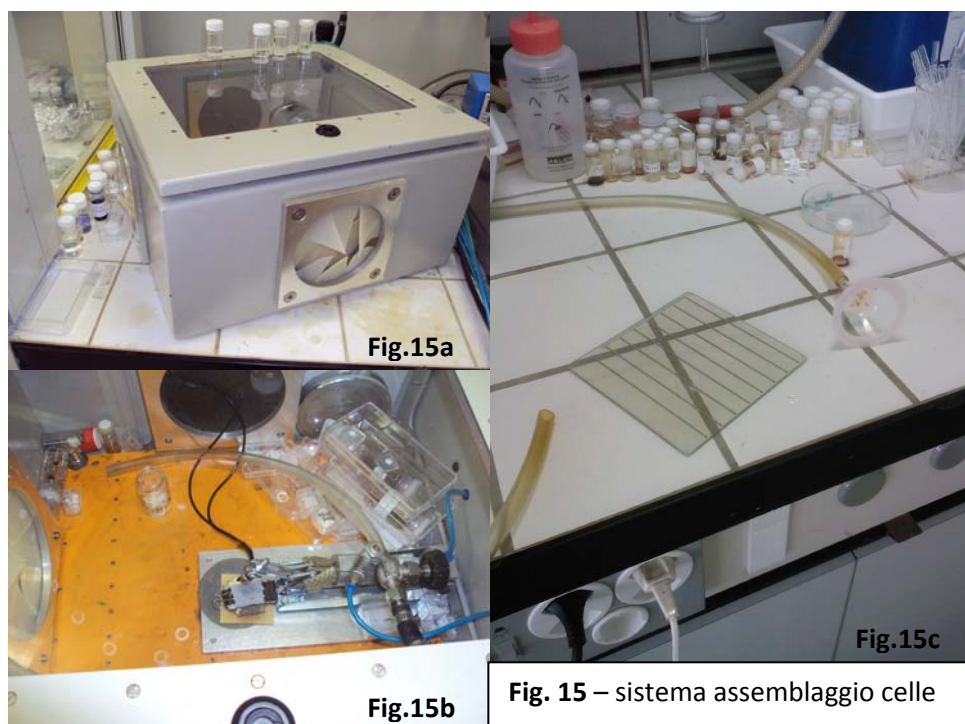
### 8) *Trapano a sabbia e preparazione catodi*

I controelettrodi vengono tagliati della stessa dimensione degli anodi, e poi forati con un trapano a sabbia, infine una volta puliti vengono ricoperti con uno strato sottile di soluzione di  $H_2PtCl_6$  (5 mmol/L) in isopropanolo e sinterizzati con una pistola termica a  $500^\circ C$  per 15 minuti( vedi **Fig. 14**)



### 9) *Camera dry-box e piastrina scaldante con programmatore di temperatura per assemblare le celle*

In questa camera ad umidità controllata si procede all'assemblaggio della cella(fig. 15a). Utilizzando una Piastrina scaldante con programmatore di temperatura per assemblare le celle ( vedi fig. 15b).per effettuare la sigillazione si pone il catodo forato con la faccia attiva rivolta in alto sulla piastrina scaldante e su di esso si appoggia un o-ring di surlyn( 25micron), poi si appoggia il fotoanodo con la faccia attiva rivolta in basso e si blocca; si accende la piastrina a  $100^\circ C$  e si pressa contemporaneamente per circa 15-30 secondi al massimo. Poi le celle vengono riempite con qualche goccia di soluzione elettrolitica tramite il foro sul catodo che viene subito sigillato. Le celle così preparate vengono testate con la stazione IPCE e con il simulatore solare.



**Fig. 15** – sistema assemblaggio celle



In relazione al tipo di prova da effettuare sono stati utilizzate le seguenti soluzioni elettrolite :

A6979: 0.6 M BMII, 0.1 m LiI, 0.05M I<sub>2</sub> in Acetonitrile : valerionitrile (85:15)

A6141: 0.6 M BMII, 0.1 m LiI, 0.05M I<sub>2</sub>, 0.5m ter-butyl-pyridina(TBP) in Acetonitrile : valerionitrile (85:15)

G1: 0.7 M LiI, 0.07M I<sub>2</sub> in Metoxypropionitrile(MPN)

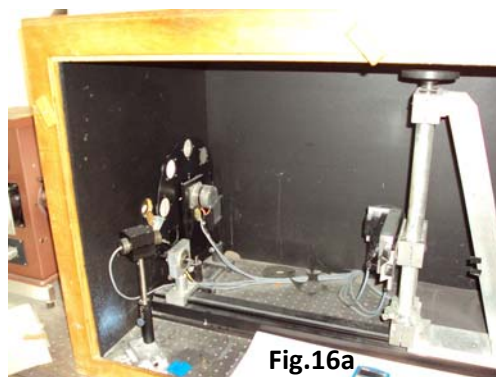
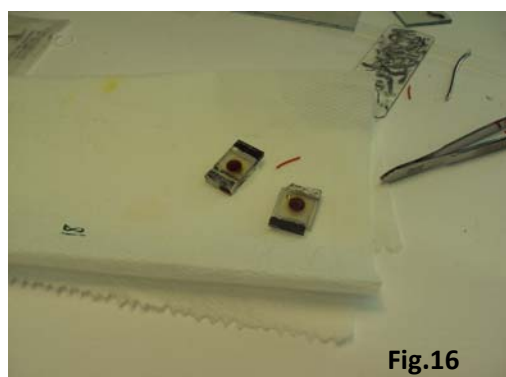
G2: 0.7 M LiI, 0.07M I<sub>2</sub>, 0.25 M pyridina in Metoxypropionitrile(MPN)

#### 10) Metallizzatore per ottimizzare i contatti elettrici degli elettrodi

Al fine di ottimizzare i contatti elettrici gli elettrodi esterni sono stati ricoperti con un sottile strato di una lega metallica conduttiva ( **Fig. 16**).

#### 11) Spettrofotometro per misure di assorbimento UV\_Vis HP 8453

Sono stati fatti degli spettri di assorbimento per controllare le caratteristiche dei coloranti dato che alcune delle soluzioni impiegate erano state preparate più di un anno fa e conservate in frigo a 4°C. Gli spettri di assorbimento non hanno evidenziato alcun degrado. Ciò ovviamente è reso possibile dal semplice processo di stabilizzazione ideato e brevettato dal Dott. Calogero e dal Dott. Di Marco.



#### 12) Illuminatore solare + misuratore I\_V

Per le misure I<sub>V</sub> è stato utilizzato un complesso sistema di illuminatore solare dotato di filtri rotanti, calibratore di potenza e misuratore di corrente e voltaggio. Tale strumento costruito all'EPFL\_LPI dai migliori tecnici e sotto la supervisione del prof. M. Graetzel da la certezza di una misura con il più basso errore percentuale che ricade nell'ambito della tolleranza strumentale. Per la misurazione è stato possibile selezionare diverse condizioni di illuminazione da quella standard di 100mW/cm<sup>2</sup> ( AM 1.5 o anche 1 Sun) a quella 10 mA/cm<sup>2</sup> ( 1/10 AM1.5 o anche 0.1 Sun) fino alle condizioni di buio per misurare le resistenze interne delle celle (**Fig. 16 a**).

#### 13) Stazione IPCE

Per le misure di IPCE il dott. Calogero ha utilizzato un apparato realizzato all'EPFL\_LPI gestito da un software fatto appositamente per controllare le misure di IPCE in varie condizioni sia normali che sottoposto a un " Bias" addizionale di luce bianca o monocromatica. Tale strumentazione a consentito di ottenere ottime misure di IPCE perfettamente riproducibili minimo errore ( nei limiti della tolleranza strumentale)

## **Risultati ottenuti dal Dott. Calogero durante il periodo di mobilità di breve durata all'EPFL\_LPI.**

Sono state preparate e caratterizzate molte celle solari quasi tutte con i coloranti naturali:

### Effetto del tipo di colorante naturale utilizzato. (Tabelle I e II)

Sono state costruite e testate celle solari a sensibilizzatore naturale. La migliore a parità di condizioni è risultata quella basata sul Fico d'india selvatico siciliano. Il pigmento principale è una miscela di betalaine. Le betalaine come descritto nella parte teorica possiedono dei gruppi carbossilici in grado di legarsi efficientemente con le nano particelle di biossido di titanio e di sensibilizzarle. Il loro potenziale di ossidazione è circa 0.7 V vs SCE (ricordiamo che quello della coppia iodio/ioduro è 0.4V), il loro livello LUMO è circa -1.3 eV (ricordiamo che quello del TiO<sub>2</sub> è di 0.4-0.5 eV), quindi è favorita l'iniezione elettronica verso il TiO<sub>2</sub>. Come si vede dalla tabella 1 il fico si differenzia profondamente dagli altri coloranti naturali. Il gelso, la mora, etc. sono invece a base di antocianine (cianina) che ha potenziali di ossidazione più vicini allo iodio (0.6 vs SCE), questo giustifica una minore "driving force" nel trasferimento elettronico dallo ioduro al colorante ossidato, che si concretizza in una minore efficienza ed in una minore foto-corrente prodotta.

### Effetto degli strati di TiO<sub>2</sub> - Caso del fico d'india (Tabella III)

Nel caso del Fico d'india selvatico siciliano i risultati ottenuti sono veramente straordinari. Si è infatti ottenuto un valore di IPCE max molto elevato (circa 69%) confermando i dati precedentemente ottenuti [Calogero et al], e si è inoltre migliorata l'efficienza di foto conversione in elettricità ottenendo il valore del 2.06%, che è da considerarsi ad oggi il più alto al mondo per coloranti di origine naturale non manipolati. Infatti si possono ottenere rese del 4% con delle alghe ma solo con della manipolazione chimica della struttura e cromatografica, che invece qui si sono volutamente evitate. Anche le correnti ottenute sono molto buone di circa 8.8 mA/cm<sup>2</sup>.

### Effetto della concentrazione - Caso dell'arancia (Tabella IV)

Nel caso dell'arancia rossa di Sicilia (Citrus Sinensis) partendo dai dati ottenuti nel 2008 da Calogero e Di Marco, si è visto come era possibile aumentare le prestazioni sia variando il pH, ma ancor di più utilizzando soluzioni concentrate di Moro di Lentini. In questo caso non è necessaria neanche la variazione di pH ed il risultato è stato un incremento del 53% dell'efficienza di conversione foto elettrochimica-

### Effetto del pH - Caso della Mora ( Tabella V)

Si è avuta conferma che acidificando le soluzioni di coloranti naturali non purificati si ottiene un aumento delle loro prestazioni nel convertire l'energia solare in energia elettrica, nel caso della Mora (Rubus ideas) si ha un raddoppio di efficienza passando dallo 0.56 all'1.07% mentre la J<sub>sc</sub> viene quasi quadruplicata con un incremento del 196%.

### Effetto del TBP - Caso del complesso di Rutenio standard (Tabella VI)

Sono state preparate delle celle solari a sensibilizzatore artificiale da usare come standard, il colorante a base di rutenio prescelto (N719) ha mostrato una resa del 6.3% che incrementava fino ad oltre il 9% in presenza di Tert-butil-piridina (TBP). Come risaputo infatti la TBP è in grado di aumentare la Voc delle celle a sensibilizzatore. Tuttavia si vede che il miglior colorante naturale ha un'efficienza di circa un terzo rispetto

a quello artificiale ( paragonato nelle stesse condizioni sperimentali). Ovviamente tale differenza sale a più di 4 volte quando si usa il TBP. Ovviamente la maggiore differenza è nella Voc.

### Effetto della piridina (Tabella VII)

Al fine di aumentare le prestazioni dei coloranti naturali si è provato a preparare un elettrolita contenente piccole concentrazioni di piridina (0.5M) ma i risultati sono stati pessimi, confermando che un agente basico non può essere aggiunto ai coloranti naturali in quanto il cambio di pH provoca un desorbimento del colorante ( antocianine) o un suo degrado (betaxantine)

### Effetto dello ioduro - Caso della melanzana

Uno dei risultati più interessanti ottenuti e la comprensione del perché sebbene le celle solari con la melanzana presentino un IPCE elevato le rese corrispondenti siano sempre risultate basse. L'IPCE relativo ad una cella solare a colorante a base di nasunina (componente principale della buccia della melanzana) è di circa 65% paragonabile a quello di molti efficienti coloranti artificiali, ciò nondimeno le rese ottenute sia presso l'IPCF\_CNR di Messina che in altri laboratori oscillano tra lo 0.4 e lo 0.6 %. Anche qui le efficienze trovate sono di circa lo 0.64%. Una parziale spiegazione era stata fatta da Calogero in precedenti articoli , infatti tramite misure di spettroscopia del transiente risulta che il fotoanodo a base di nasunina ha un tempo di rigenerazione dell'ordine dei 650 ns, mentre quello di uno standard di N719 è di soli 200ns. Questo significa che il processo di rigenerazione della nasunina è molto lento. Considerando i potenziali redox per la nasunina e per l'N719 si trova che sono molto diversi: il primo è intorno a 0.45 volt mentre il secondo è circa 1.0 volt. La coppia iodio/ioduro che è di circa 0.4 volt da ciò si calcola che la "driving force " per il trasferimento elettronico dallo ioduro alla nasunina ossidata è di circa 0.05 volt mentre la driving force nel caso dell'N719 è di 0.6 volt cioè almeno dieci volte di più. Quindi molte molecole di colorante ossidato restano a lunga in tale stato aumentando la probabilità dei processi di ricombinazione. Qui all'EPFL-LPI di Losanna il Dott. Calogero ha eseguito delle misure di efficienza con varie intensità di luce ottenendo nel caso della melanzana con una illuminazione del 10% di AM1.5 una efficienza molto maggiore che in condizioni AM1.5. Tale differenza è dovuta al fatto che con un piccolo flusso di fotoni , l'effetto a imbuto del processo di rigenerazione del colorante diventa trascurabile in quanto non più limitante. Nel caso del radicchio invece ( o di altri coloranti) questo non avviene. Per quanto riguarda il valore di IPCE è alto in quanto sia la resa di iniezione elettronica che l'assorbanza della nasunina sono molto alti.

### Effetto dello scattering layer e dello spessore

Non sempre aumentare lo spessore del film mesoporoso al fotoanodo migliora le prestazioni della cella. Infatti aumentando lo spessore da 9 a 17 micron si ottiene un peggioramento delle prestazioni della cella in quanto si aumenta il tragitto degli elettroni nel fotoanodo e quindi il loro tempo di permanenza aumentando le possibilità di ricombinazione.

### IPCE (tabella VIII)

Sono stati ottenuti per diversi coloranti valori di IPCE molto alti ( vedi ultima tabella). Il Fico d'india ha un IPCE quasi del 70% ( ricordiamo che lo standard per l'N719 è circa il 90%, mentre per il silicio è circa il 70%), quindi con il fico abbiamo quasi eguagliato l'IPCE del costosissimo silicio. Anche per altri coloranti i valori sono molto alti rispetto a valori riportati in letteratura ( tra il 40% e il 46%).

Tutti i risultati degli esperimenti sono stati riportati nelle tabelle a seguire e nelle figure allegata alla fine della relazione.

**Tabella I** - Selezione dei coloranti naturali che hanno mostrato la migliore attività sensibilizzante nelle celle di Gratzel costruite e caratterizzate all'EPFL dal Dott. Calogero (spessore fotoanodo 9.3 micron)

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Jmax (mA/cm <sup>2</sup> )	Vmax (mV)	Voc (mV)	FF	%
1. Fico d'india Selvatico Siciliano(H)	7.854	7.0	267	382	0.62	1.87
2. Mora Siciliana(H)	5.849	4.9	216	320	0.57	1.07
3. Estratto di Arance rosse di Sicilia	5.133	4.5	224	329	0.59	1.01
4. Gelso "Ghiosa" (AL-H)	4.455	4.0	243	340.75	0.64	0.99
5. Radicchio(H)	5.054	4.3	212	322	0.55	0.90
6. Gelso (AG- H)	4.307	3.6	239.78	343.12	0.59	0.87
7. Arance Rosse di Sicilia (H)	4.978	3.8	207	325.07	0.486	0.78
8. Melanzana (H)	3.479	2.9	221.65	346.37	0.533	0.64
9. Uva Giacchè (H)	3.058	2.4	240.74	333.39	0.56	0.57

**Tabella II** - Selezione dei coloranti naturali che hanno mostrato la migliore attività sensibilizzante nelle celle di Gratzel costruite e caratterizzate all'EPFL dal Dott. Calogero (spessore fotoanodo 9.3 micron + 4 micron scattering layer)

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Jmax (mA/cm <sup>2</sup> )	Vmax (mV)	Voc (mV)	FF	%
1. Fico d'india Selvatico Siciliano (H)	8.820	7.7	268	389	0.60	2.06
2. Mora Siciliana(H)	6.525	5.5	210	316	0.55	1.14
3. Estratto arancia rossa	5.751	4.6	220	337	0.51	1.00
4. Gelso "Ghiosa" (AL-H)	5.449	4.7	216	318	0.58	1.00

**Tabella III** : Incremento dell'efficienza delle celle solari sensibilizzate con coloranti estratti dal Fico d'india Selvatico grazie ai materiali nanostrutturati utilizzati dal Dott. Calogero all'EPFL.

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	%	Spessore anodo micron	ref
1. Fico d'india Selvatico Siciliano (H)	8.820	389	0.60	2.06	9.3/4 +SPD	IPCF_EPFL (2009)
2. Fico d'india Selvatico Siciliano (H)	7.854	382	0.62	1.87	9.3	IPCF_EPFL (2009)
3. Fico d'india Selvatico Siciliano (H)	7.32	400	0.41	1.21	12	IPCF (2008)
<b>Incremento percentuale</b>	<b>simile</b>	<b>simile</b>	<b>63%</b>	<b>87%</b>		

**Tabella IV** : Incremento dell'efficienza delle celle solari sensibilizzate con coloranti estratti dal Arancia Rossa di Sicilia (Moro) grazie ai materiali nanostrutturati utilizzati dal Dott. Calogero all'EPFL.

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	%	Spessore anodo micron	ref
1. Estratto di Arancia Rossa di Sicilia*	5.751	337	0.51	1.00	9.3+4	IPCF_EPFL (2009)
2. Estratto di Arancia Rossa di Sicilia*	5.133	329	0.59	1.01	9.3	IPCF_EPFL (2009)
3. Arancia Rossa di Sicilia (H)	4.978	325.07	0.486	0.78	9.3	IPCF_EPFL (2009)
4. Succo di Arancia Rossa di Sicilia	3.84	340	0.50	0.66	12	IPCF (2007)
<b>Incremento</b>	<b>33.6%</b>	<b>Simile</b>	<b>18%</b>	<b>53%</b>		

**Tabella V** : Incremento dell'efficienza delle celle solari sensibilizzate con coloranti estratti dalla Mora Siciliana grazie ai materiali nanostrutturati utilizzati dal Dott. Calogero all'EPFL.

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	%	Spessore anodo micron	ref
1. Mora Siciliana (H)	6.525	316	0.55	1.14	9.3+4	IPCF_EPFL (2009)
2. Mora Siciliana(H)	5.849	320	0.57	1.07	9.3	IPCF_EPFL (2009)
3. Mora Siciliana (H)	4.68	350	0.54	0.89	12	IPCF (2008)
4. Mora della California	2.2	400	0.63	0.56	Degussa	EPFL (1997)
<b>Incremento</b>	<b>196%</b>	<b>simile</b>	<b>simile</b>	<b>103%</b>		

**Tabella VI** : Effetto TBP su colorante artificiale standard N719.

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	%	Spessore anodo micron	ref
1. N719 (TBP)	16.21	775.67	0.73	9.12	9.3+ 4 scattering layer	IPCF_EPFL (2009)
2. N719	17.784	590.16	0.611	6.37	9.3+ 4 scattering layer	IPCF_EPFL (2009)
<b>Incremento percentuale</b>	<b>simile</b>		<b>%</b>	<b>%</b>		

**Tabella VII:** Effetto Piridina sui coloranti naturali (soluzioni G1 e G2).

Name	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Jmax (mA/cm <sup>2</sup> )	Vmax (mV)	Voc (mV)	FF	%	Piridina
1. Mora Siciliana(H)	7.684	5.5	208	348.83	0.696	1.15	NO(G1)
2. Mora Siciliana(H)	1.915	1.8	315.18	<b>419.37</b>	0.43	0.55	SI (G2)
3. Estratto di Arance rosse di Sicilia	5.902	4.4	220.34	367.87	0.451	0.97	NO(G1)
4. Estratto di Arance rosse di Sicilia	1.827	1.6	296.91	<b>408.02</b>	0.655	0.49	SI(G2)

**Tabella VIII:** Valori di IPCE dei vari coloranti e Jsc prevista.

Name	elettrolita	Spessore (micron)	Lunghezza d'onda (nm)	IPCE Max (%)	Jsc prevista (mA/cm <sup>2</sup> )
1. N719	A6979	9.3/4 +SPD	550	<b>89</b>	16.7
2. N719	A6141	9.3/4 +SPD	550	<b>86</b>	15.3
3. Fico d'india selvatico siciliano (H)	A6979	9.3/4 +SPD	475	<b>69</b>	9.7
4. Mora Siciliana (H)	G1	9.3/4 +TiCl4	550	<b>46</b>	6.4
5. Mora Siciliana (H)	A6979	9.3/4 +SPD	550	<b>44</b>	6.8
6. Estratto di Arance rosse di Sicilia	A6979	9.3/4 +SPD	550	<b>42</b>	6.6
7. Estratto di Arance rosse di Sicilia	G1	9.3/4 +TiCl4	550	<b>40</b>	5.8

## Conclusioni

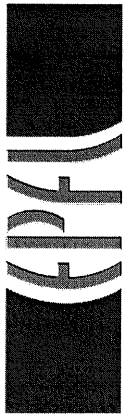
Grazie al programma di mobilità di breve durata (2009) il Dott. Calogero ha avuto la possibilità di realizzare celle solari a sensibilizzatore di terza generazione (DSSC), utilizzando le tecniche più avanzate, studiarne le caratteristiche fotoelettrochimiche e conseguire interessanti risultati che vanno oltre l'attuale stato dell'arte. Il dott. Calogero ha ottenuto efficienze del 2.06% utilizzando coloranti naturali non purificati e facilmente preparabili a basso costo; tale risultato risulta essere il più alto al mondo per questo tipo di coloranti. Sono stati ottenuti valori interessanti di IPCE che vanno dal 40% al 69% (per il silicio tale valore è del 70%). Inoltre da questo programma di mobilità a breve durata è scaturita una proficua collaborazione con il gruppo del prof. Graetzel. Infine il dott. Calogero, grazie all'ausilio di 10 cellette solari a colorante naturale realizzate con il programma di mobilità di breve durata, ha alimentato un orologio digitale da parete (Fig.18), sostituendo così con successo le 2 pile da 1.5V (tipo AA). Questo da idea dell'immediata applicabilità a piccoli dispositivi elettronici digitali di tali promettenti tecnologie. In allegato una selezione delle tantissime di misure sulle DSSC effettuate dal Dott. Calogero all'EPFL-LPI di Losanna.



Messina, 22-09-2009

Proponente Dott. G. Di Marco

Fruitore Dott. G. Calogero



# Cell Name: juno 1719\_Jun 22#07

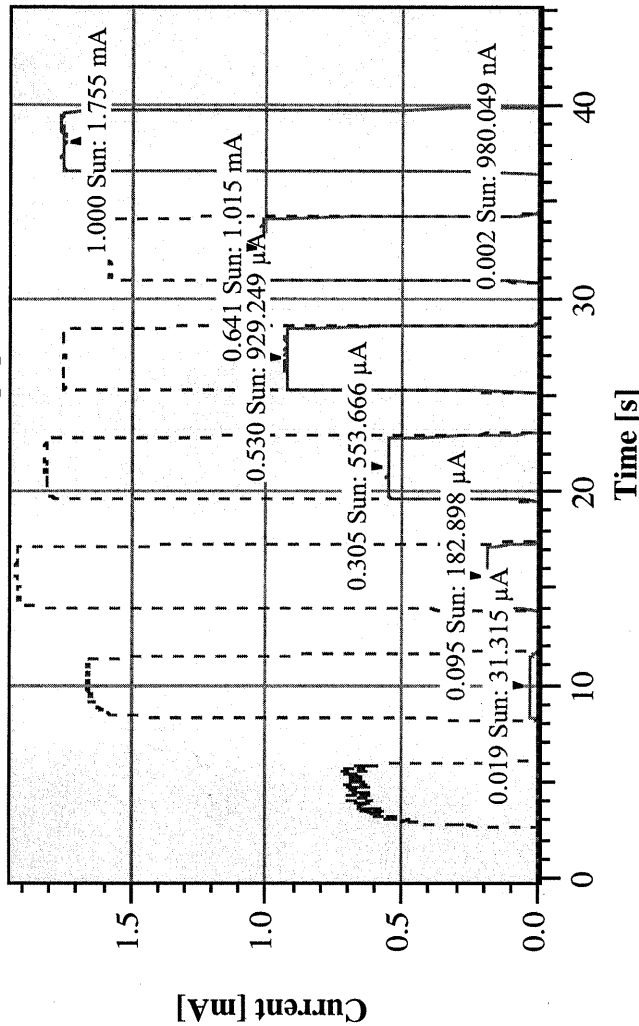
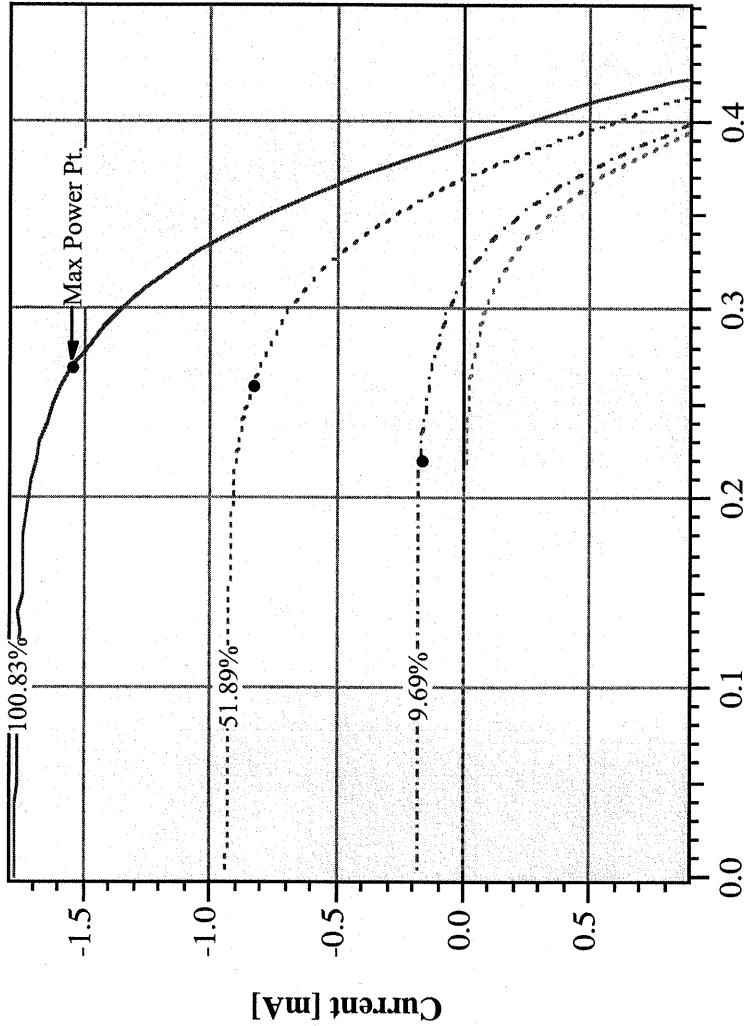
Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009 / 2:01:02 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.2 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : nature  
 Additional Remarks : FIGO 20  
 Electrolyte h+ Conductor : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : Double 9.3/4, sc., +SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt  
 Data File Name : juno 1719\_Jun 22#07  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.7% Sun	51.9% Sun	100.8% Sun
Current <sub>ref</sub>	-185.018 μSun	-934.928 μSun	-1.794 mSun
Power <sub>in</sub>	-366.318 μA	-1.963 mA	-3.813 mA
Norm. Std. Dev.	9.686 mW/cm <sup>2</sup>	51.893 mW/cm <sup>2</sup>	100.832 mW/cm <sup>2</sup>
Module U <sub>oc</sub>	0.64	0.64	0.87
Cell U <sub>oc</sub>	315.12 mV	368.47 mV	389.12 mV
I <sub>sc</sub>	315.12 mV	368.47 mV	389.12 mV
I <sub>sc</sub>	-183.364 μA	-932.198 μA	-1.764 mA
U <sub>pmax</sub>	-916.821 μA/cm <sup>2</sup>	-4.661 mA/cm <sup>2</sup>	-8.820 mA/cm <sup>2</sup>
I <sub>pmax</sub>	224.12 mV	260.26 mV	268.80 mV
Power <sub>out</sub>	-841.3 μA/cm <sup>2</sup>	-4.2 mA/cm <sup>2</sup>	-7.7 mA/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	188.48 μW/cm <sup>2</sup>	1.08 mW/cm <sup>2</sup>	2.08 mW/cm <sup>2</sup>
Fill Factor	37.70 μW	216.56 μW	416.03 μW
Efficiency η	0.653	0.630	0.606
	1.95%	2.09%	2.06%

IPCE @ 550 nm : -0.00038402  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 765.49 mV  
 Ideality Factor @ 1 Sun : 2.4  
 Series Resistance @ 1 Sun : nan Ω ± nan %, (nan Ω/cm<sup>2</sup>)

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KIDAOX

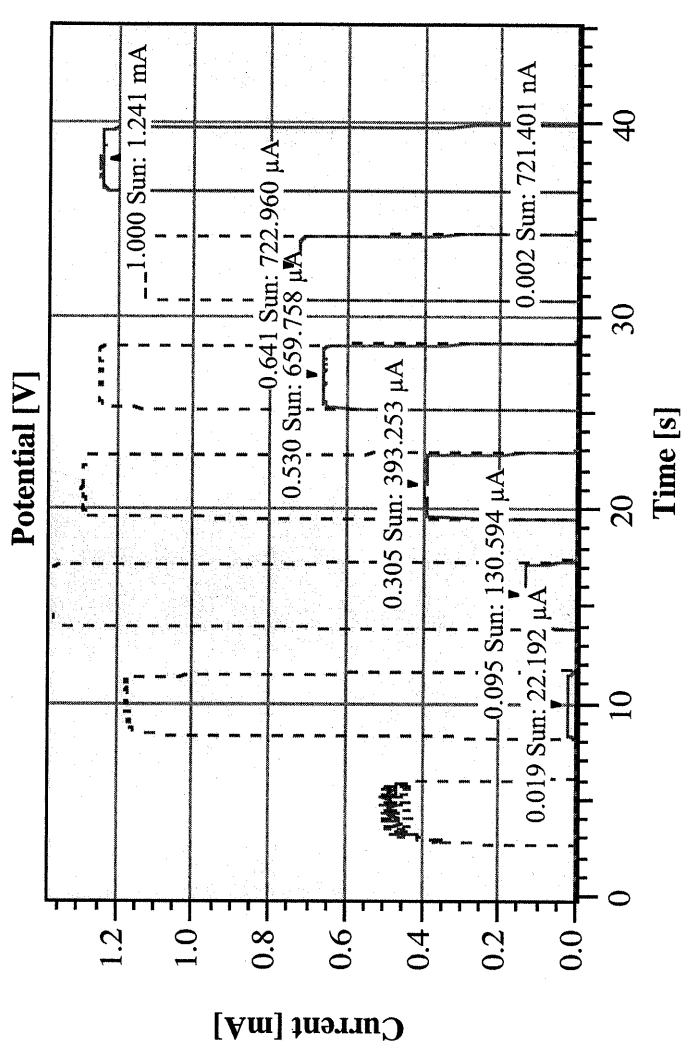
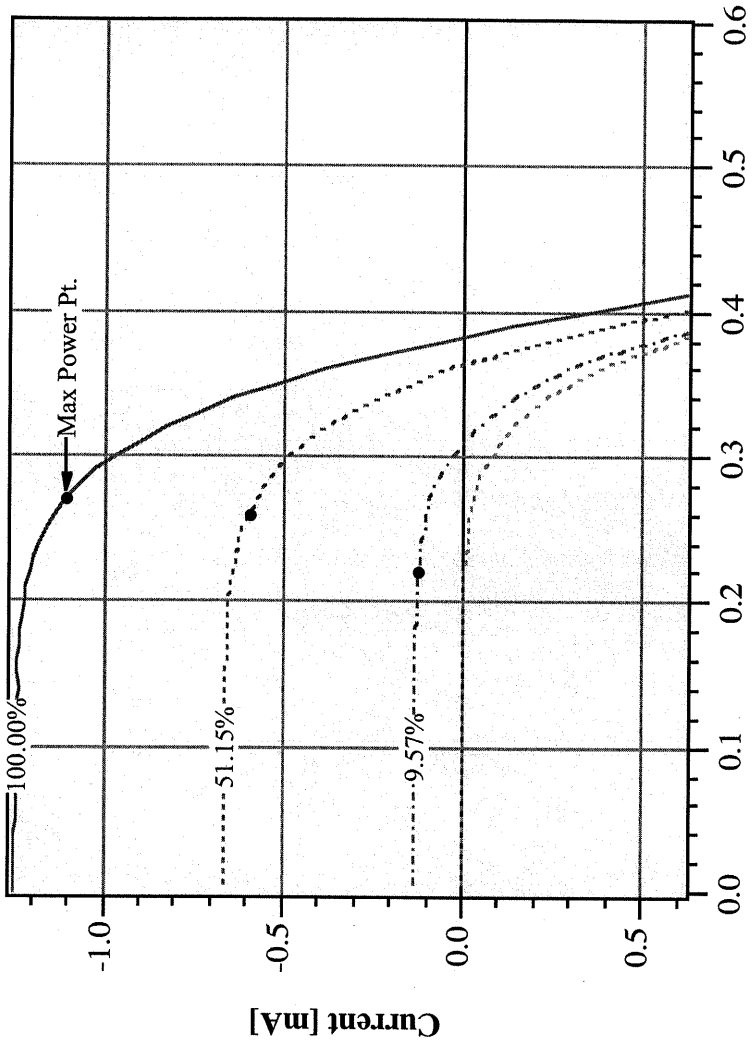




# Cell Name: juno 1704\_Jun 18#04

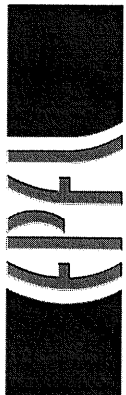
Measurement Date : Thu, Jun 18, 2009 / 1:03:49 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : Z907  
 Additional Remarks : fico20  
 Electrolyte 960 : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : trans 9.3, SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1704\_Jun 18#04  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermophile <sub>ref</sub>	9.6% Sun	51.2% Sun	100% Sun
Current <sub>ref</sub>	-172.224 μSun	-783.765 μSun	-1.277 mSun
Power <sub>in</sub>	-361.798 μA	-1.935 mA	-3.782 mA
Norm. Std. Dev.	0.70	0.53	0.56
Module U <sub>oc</sub>	308.81 mV	362.07 mV	382.41 mV
Cell U <sub>oc</sub>	308.81 mV	362.07 mV	382.41 mV
I <sub>sc</sub>	-132.008 μA	-663.187 μA	-1.249 mA
I <sub>sc</sub>	-830.241 μA/cm <sup>2</sup>	-4.171 mA/cm <sup>2</sup>	-7.854 mA/cm <sup>2</sup>
U <sub>pmax</sub>	223.99 mV	257.39 mV	267.61 mV
I <sub>pmax</sub>	-769.3 μA/cm <sup>2</sup>	-3.8 mA/cm <sup>2</sup>	-7.0 mA/cm <sup>2</sup>
Power <sub>out</sub>	172.27 μW/cm <sup>2</sup>	974.99 μW/cm <sup>2</sup>	1.87 mW/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	27.39 μW	155.02 μW	297.68 μW
Fill Factor	0.672	0.646	0.623
Efficiency η	1.80%	1.91%	1.87%
IPCE @ 550 nm	: -0.00048304		
Slope ∂V <sub>oc</sub> /∂log(I <sub>0</sub> )	: 634.41 mV		
Ideality Factor @ 1 Sun	: 2.4		
Series Resistance @ 1 Sun	: nan Ω ± nan %, (nan Ω/cm <sup>2</sup> )		



Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008





# Cell Name: juno 1699\_Jun 17#05

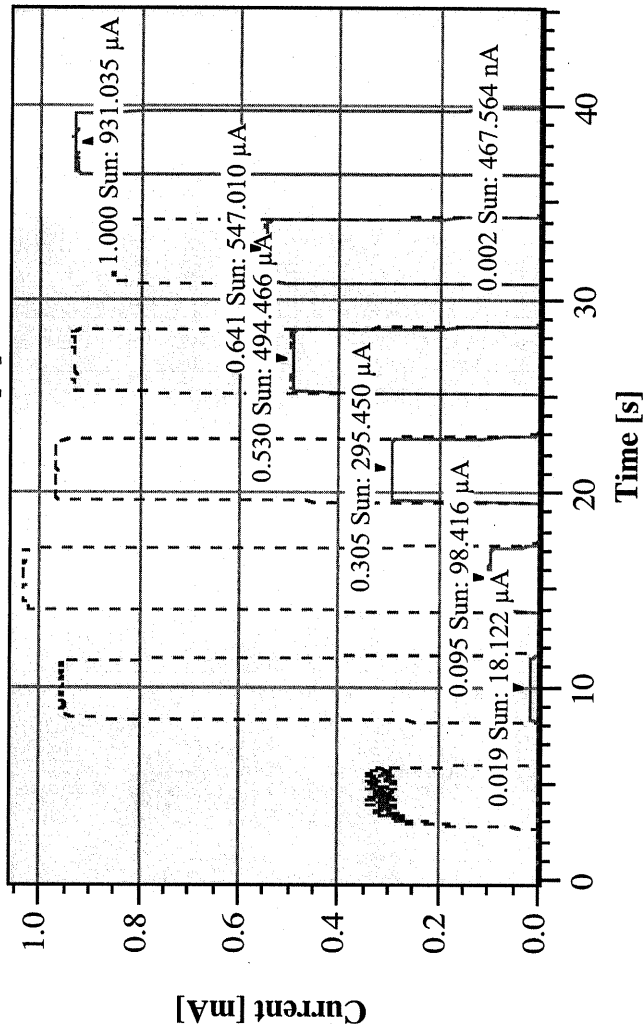
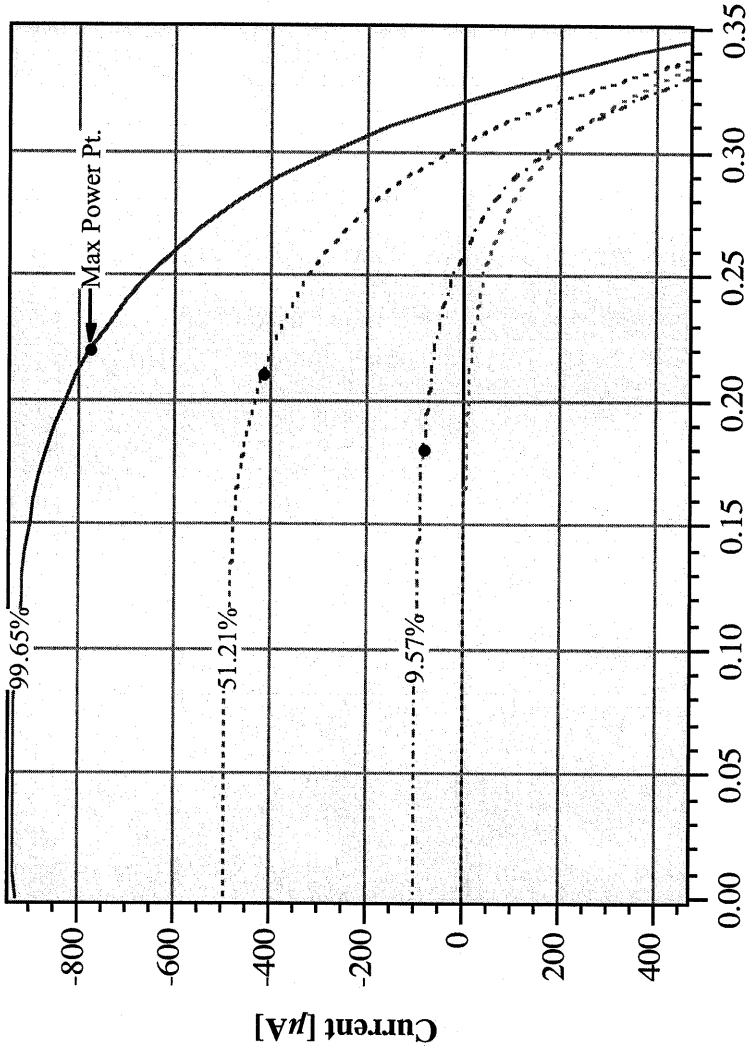
Measurement Date : Wed, Jun 17, 2009 / 6:34:12 PM  
 Type of cell : J90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : Z907  
 Additional Remarks : blackberry  
 Electrolyte h+ Conductor : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : trans 9.3+SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1699\_Jun 17#05  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

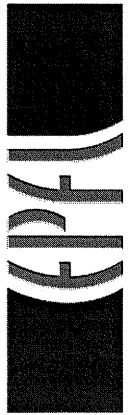
Thermopile <sub>ref</sub>	9.6% Sun	51.2% Sun	99.7% Sun
Current <sub>ref</sub>	-99.578 μSun	-496.967 μSun	-2.291 μSun
Power <sub>in</sub>	-361.975 μA	-1.937 mA	-3.769 mA
Norm. Std. Dev.	9.571 mW/cm <sup>2</sup>	51.211 mW/cm <sup>2</sup>	99.654 mW/cm <sup>2</sup>
Module U <sub>oc</sub>	3.77	3.77	3.35
Cell U <sub>oc</sub>	259.50 mV	302.77 mV	320.03 mV
I <sub>sc</sub>	259.50 mV	302.77 mV	320.03 mV
J <sub>sc</sub>	-98.494 μA	-495.878 μA	-930.009 μA
U <sub>pmax</sub>	-619.459 μA/cm <sup>2</sup>	-3.119 mA/cm <sup>2</sup>	-5.849 mA/cm <sup>2</sup>
I <sub>pmax</sub>	175.02 mV	206.93 mV	216.25 mV
Power <sub>out</sub>	-536.1 μA/cm <sup>2</sup>	-2.7 mA/cm <sup>2</sup>	-4.9 mA/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	93.77 μW/cm <sup>2</sup>	549.43 μW/cm <sup>2</sup>	1.07 mW/cm <sup>2</sup>
Fill Factor	14.91 μW	87.36 μW	169.98 μW
Efficiency η	0.584	0.582	0.571
	0.98%	1.07%	1.07%

IPCE @ 550 nm : -0.00048304  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 799.73 mV

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KIDAQX





# Cell Name: juno 1695\_Jun 17#01

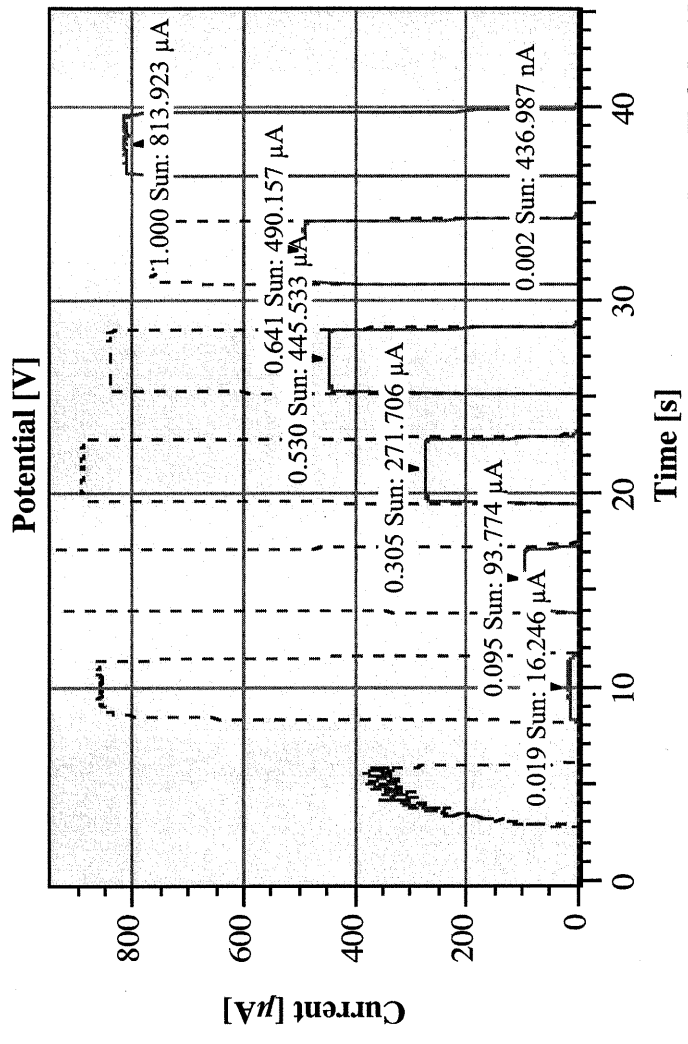
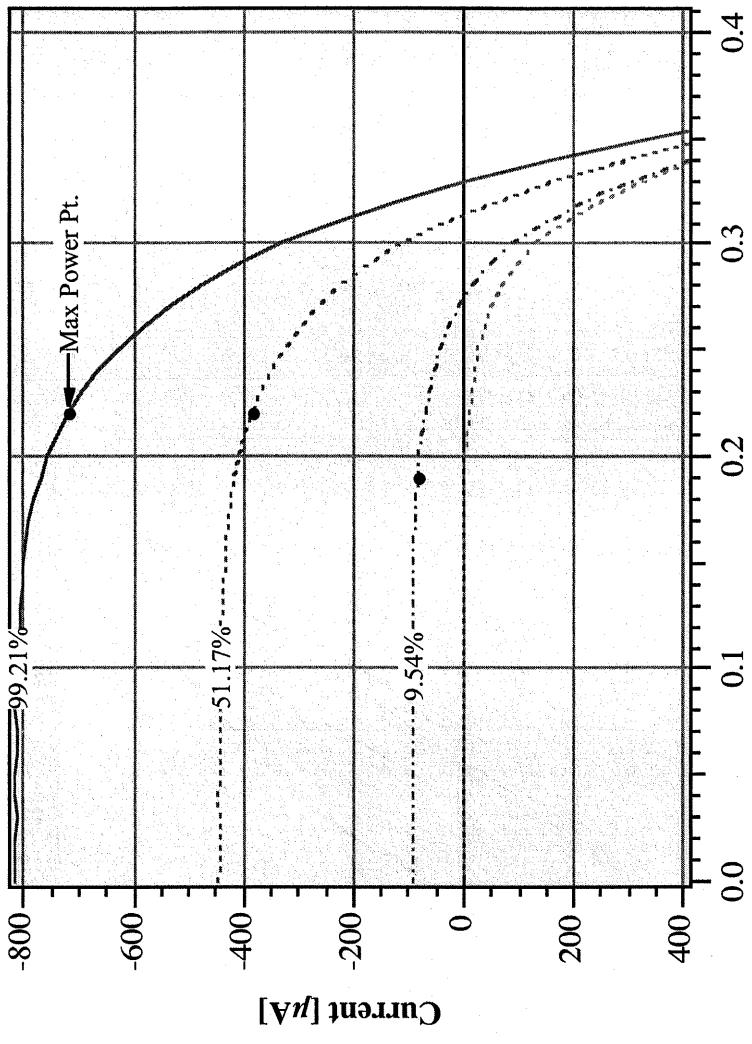
Measurement Date : Wed, Jun 17, 2009 / 6:16:22 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : Z907  
 Additional Remarks : Red orange  
 Electrolyte h+ Conductor : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : trans 9.3+SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1695\_Jun 17#01  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermophile <sub>ref</sub>	9.5% Sun	51.2% Sun	99.2% Sun
Current <sub>ref</sub>	-93.996 μSun	-445.270 μSun	-385.067 μSun
Power <sub>in</sub>	-360.762 μA	-1.935 mA	-3.752 mA
Norm. Std. Dev.	9.539 mW/cm <sup>2</sup>	51.172 mW/cm <sup>2</sup>	99.210 mW/cm <sup>2</sup>
Module U <sub>oc</sub>	2.22	1.99	1.99
Cell U <sub>oc</sub>	272.53 mV	313.58 mV	329.28 mV
I <sub>sc</sub>	272.53 mV	313.58 mV	329.28 mV
I <sub>sc</sub>	-93.676 μA	-444.925 μA	-816.225 μA
U <sub>pmax</sub>	-589.160 μA/cm <sup>2</sup>	-2.798 mA/cm <sup>2</sup>	-5.133 mA/cm <sup>2</sup>
I <sub>pmax</sub>	187.28 mV	215.85 mV	224.13 mV
Power <sub>out</sub>	-533.3 μA/cm <sup>2</sup>	-2.5 mA/cm <sup>2</sup>	-4.5 mA/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	99.84 μW/cm <sup>2</sup>	531.16 μW/cm <sup>2</sup>	1.00 mW/cm <sup>2</sup>
Fill Factor	15.88 μW	84.45 μW	159.33 μW
Efficiency η	0.622	0.606	0.593
	1.05%	1.04%	1.01%

IPCE @ 550 nm : -0.00048304  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 799.73 mV

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KIDAQX



Date: Wed, Jun 17, 2009



# Cell Name: juno 1716 Jun 22#01

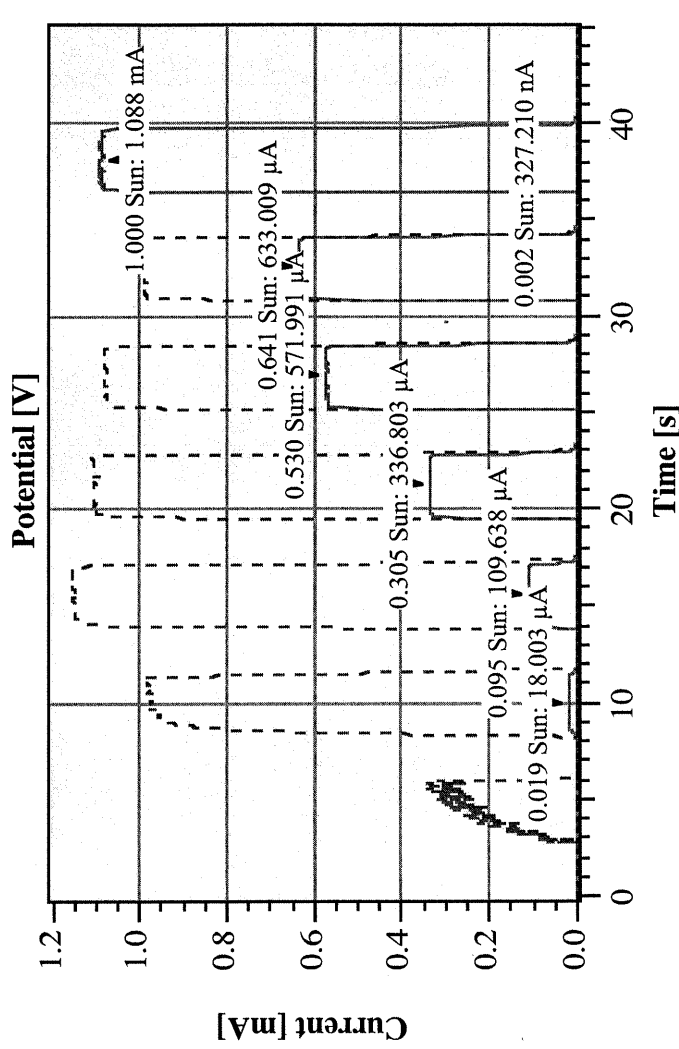
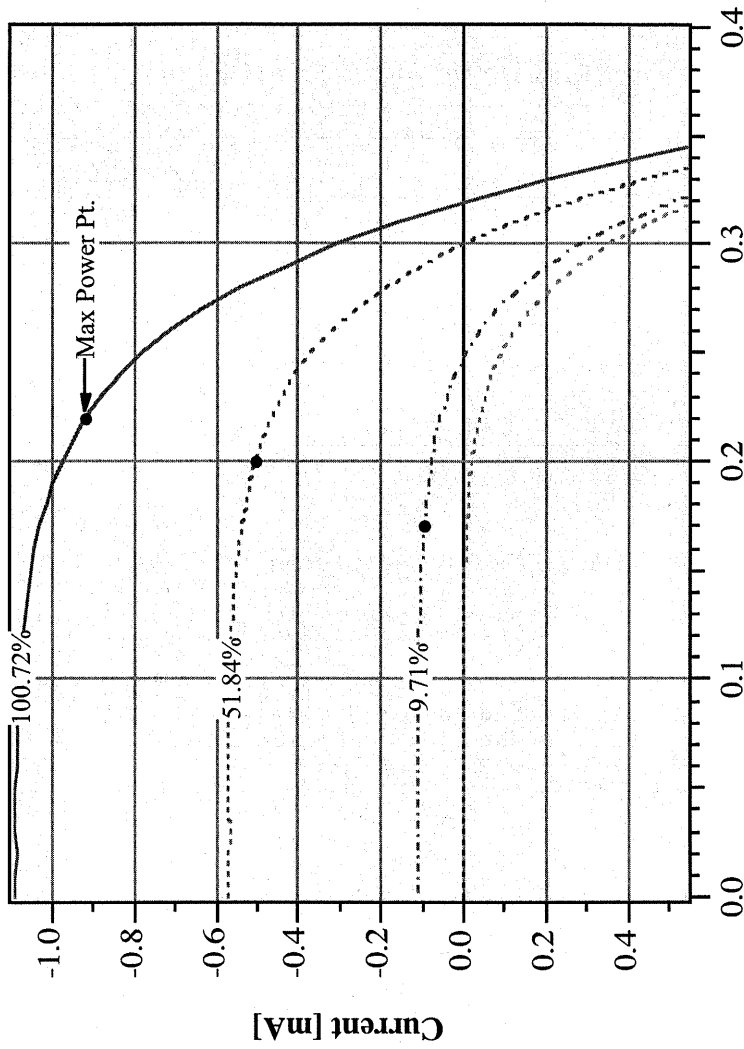
Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009 / 1:28:57 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.2 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : nature  
 Additional Remarks : AL  
 Electrolyte h+ Conductor : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : Double 9.3/4, sc., +SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>c</sup>  
 Data File Name : juno 1716 Jun 22#01  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, AU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.7% Sun	51.8% Sun	100.7% Sun
Current <sub>ref</sub>	-110.104 μA	-576.848 μA	-1.113 mA
Power <sub>in</sub>	9.706 mW/cm <sup>2</sup>	51.839 mW/cm <sup>2</sup>	100.720 mW/cm <sup>2</sup>
Norm. Std. Dev.	8.66	3.39	3.13
Module U <sub>oc</sub>	247.20 mV	299.27 mV	318.60 mV
Cell U <sub>oc</sub>	247.20 mV	299.27 mV	318.60 mV
I <sub>sc</sub>	-110.328 μA	-569.543 μA	-1.090 mA
J <sub>sc</sub>	-551.642 μA/cm <sup>2</sup>	-2.848 mA/cm <sup>2</sup>	-5.449 mA/cm <sup>2</sup>
U <sub>pmax</sub>	166.01 mV	204.89 mV	216.25 mV
I <sub>pmax</sub>	-489.1 μA/cm <sup>2</sup>	-2.5 mA/cm <sup>2</sup>	-4.7 mA/cm <sup>2</sup>
Power <sub>out</sub>	81.15 μW/cm <sup>2</sup>	507.89 μW/cm <sup>2</sup>	1.01 mW/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	16.23 μW	101.58 μW	201.15 μW
Fill Factor	0.595	0.596	0.580
Efficiency η	0.84%	0.98%	1.00%

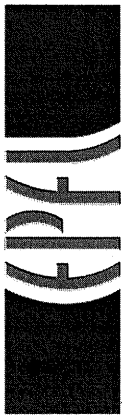
IPCE @ 550 nm : -0.00038402  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 765.49 mV  
 Ideality Factor @ 1 Sun : 2.4  
 Series Resistance @ 1 Sun : nan Ω ± nan %, (nan Ω/cm<sup>2</sup>)

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KIDAQX



Date: Mon, Jun 22, 2009

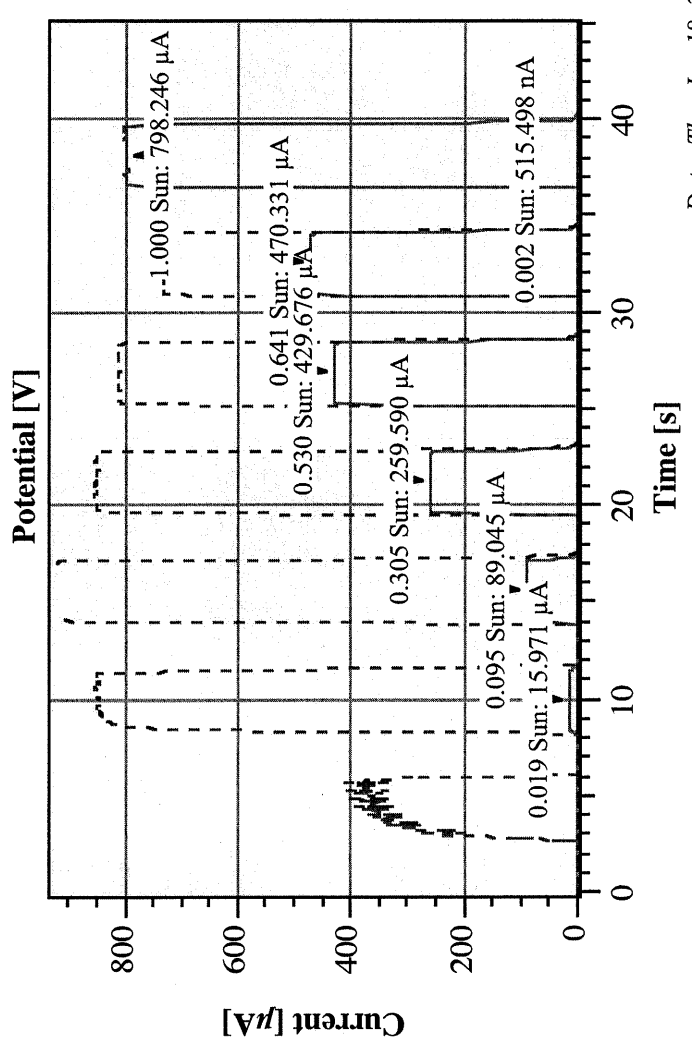
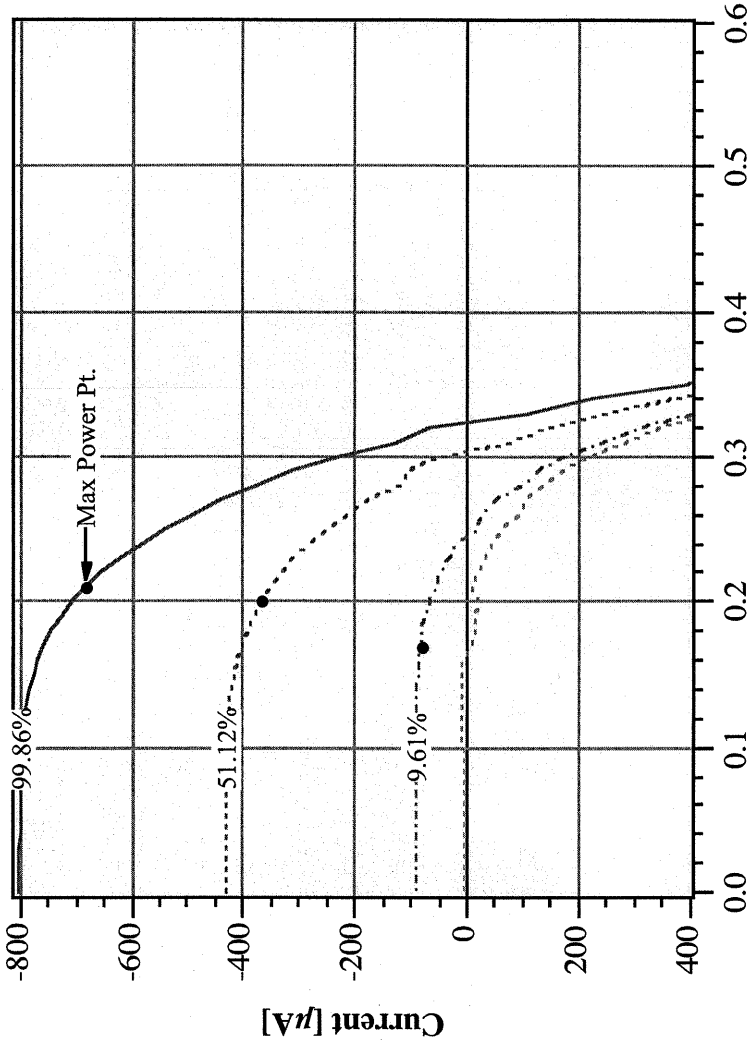


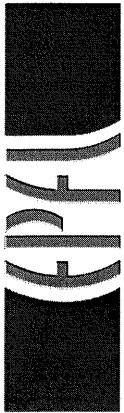
# Cell Name: juno 1702\_Jun 18#02

Measurement Date : Thu, Jun 18, 2009 / 12:54:50 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : Z907  
 Additional Remarks : RANAC#10  
 Electrolyte 960 : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 Working Temperature : trans 9.3, SPD  
 Working Temperature : Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Temperature : Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Working Temperature : Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1702\_Jun 18#02  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, AU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.6% Sun	51.1% Sun	99.9% Sun
Current <sub>ref</sub>	-102.688 μSun	-444.978 μSun	-1.050 mSun
Power <sub>in</sub>	-363.510 μA	-1.933 mA	-3.777 mA
Norm. Std. Dev.	7.17	4.29	3.45
Module U <sub>oc</sub>	245.65 mV	303.20 mV	322.55 mV
Cell U <sub>oc</sub>	245.65 mV	303.20 mV	322.55 mV
I <sub>sc</sub>	-90.380 μA	-432.713 μA	-803.577 μA
J <sub>sc</sub>	-568.426 μA/cm <sup>2</sup>	-2.721 mA/cm <sup>2</sup>	-5.054 mA/cm <sup>2</sup>
U <sub>pmax</sub>	166.19 mV	198.72 mV	212.13 mV
I <sub>pmax</sub>	-527.9 μA/cm <sup>2</sup>	-2.3 mA/cm <sup>2</sup>	-4.3 mA/cm <sup>2</sup>
Power <sub>out</sub>	87.69 μW/cm <sup>2</sup>	463.74 μW/cm <sup>2</sup>	902.63 μW/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	13.94 μW	73.73 μW	143.52 μW
Fill Factor	0.628	0.562	0.554
Efficiency η	0.91%	0.91%	0.90%

IPCE @ 550 nm : -0.00048304  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 634.41 mV





## Cell Name: juno 1717\_Jun 22#03

Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009 / 1:39:46 PM

Type of cell : J/90T

Cell Active Area : 0.2 cm<sup>2</sup>

Light Source : Xe 450W @ AM1.5G

Dye Sensitiser : nature

Additional Remarks : MORAT

Electrolyte h+ Conductor : A6979

Working Temperature : 298 K

SemiConductor Layer : Double 9.3/4, sc., +SPD

Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %

Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm

Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>

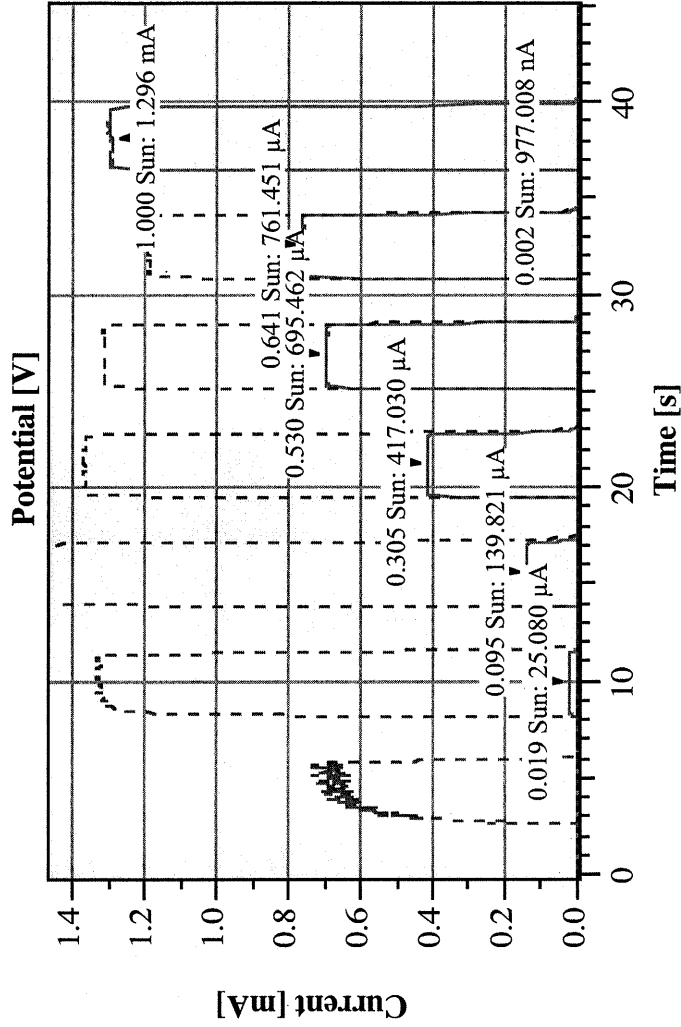
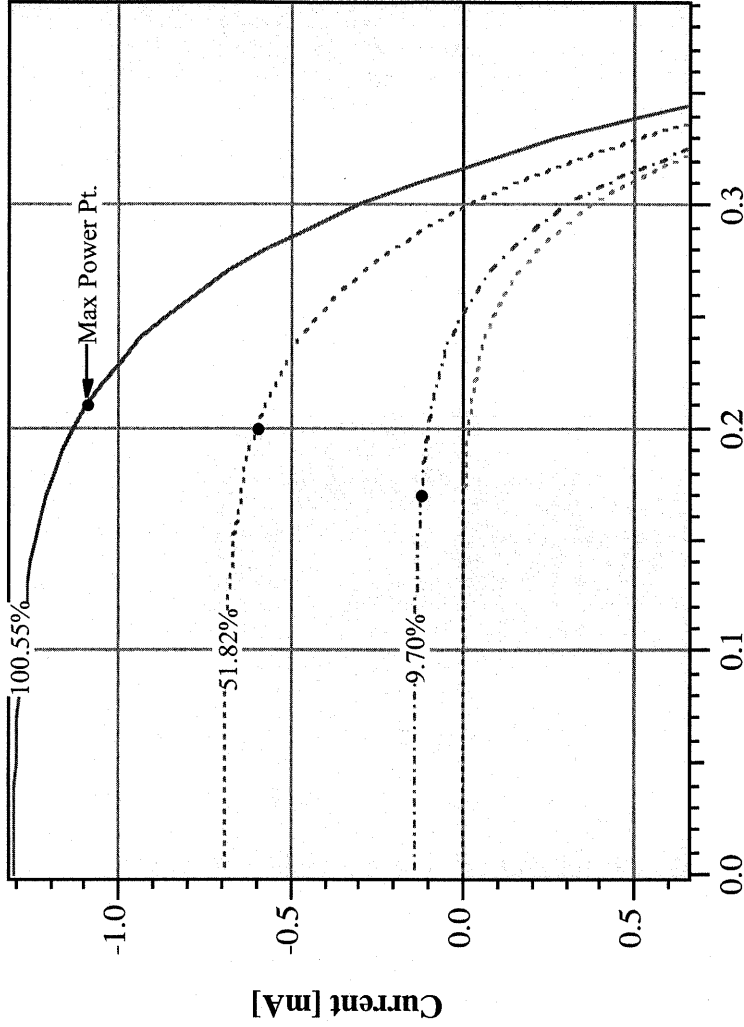
Data File Name : juno 1717\_Jun 22#03

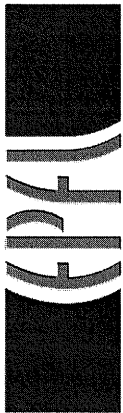
Current Compliance : 2 mA

Settling Time, AU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.7% Sun	51.8% Sun	100.5% Sun
Current <sub>ref</sub>	-139.886 μA	-700.238 μA	-1.325 mA
Power <sub>in</sub>	-366.932 μA	-1.960 mA	-3.803 mA
	9.702 mW/cm <sup>2</sup>	51.816 mW/cm <sup>2</sup>	100.547 mW/cm <sup>2</sup>
Norm. Std. Dev.	7.83	4.04	3.91
Module U <sub>oc</sub>	251.43 mV	298.14 mV	316.39 mV
Cell U <sub>oc</sub>	251.43 mV	298.14 mV	316.39 mV
I <sub>sc</sub>	-140.119 μA	-695.208 μA	-1.305 mA
J <sub>sc</sub>	-700.594 μA/cm <sup>2</sup>	-3.476 mA/cm <sup>2</sup>	-6.525 mA/cm <sup>2</sup>
U <sub>pmax</sub>	169.45 mV	201.69 mV	210.37 mV
I <sub>pmax</sub>	-621.0 μA/cm <sup>2</sup>	-3.0 mA/cm <sup>2</sup>	-5.5 mA/cm <sup>2</sup>
Power <sub>out</sub>	105.21 μW/cm <sup>2</sup>	601.36 μW/cm <sup>2</sup>	1.15 mW/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	21.04 μW	120.27 μW	230.19 μW
Fill Factor	0.597	0.580	0.558
Efficiency η	1.08%	1.16%	1.14%
IPCE @ 550 nm	: -0.00038402		
Slope ∂V <sub>oc</sub> /∂log(I <sub>0</sub> )	: 765.49 mV		
Ideality Factor @ 1 Sun	: 2.4		
Series Resistance @ 1 Sun	: nan Ω ± nan %, (nan Ω/cm <sup>2</sup> )		

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008



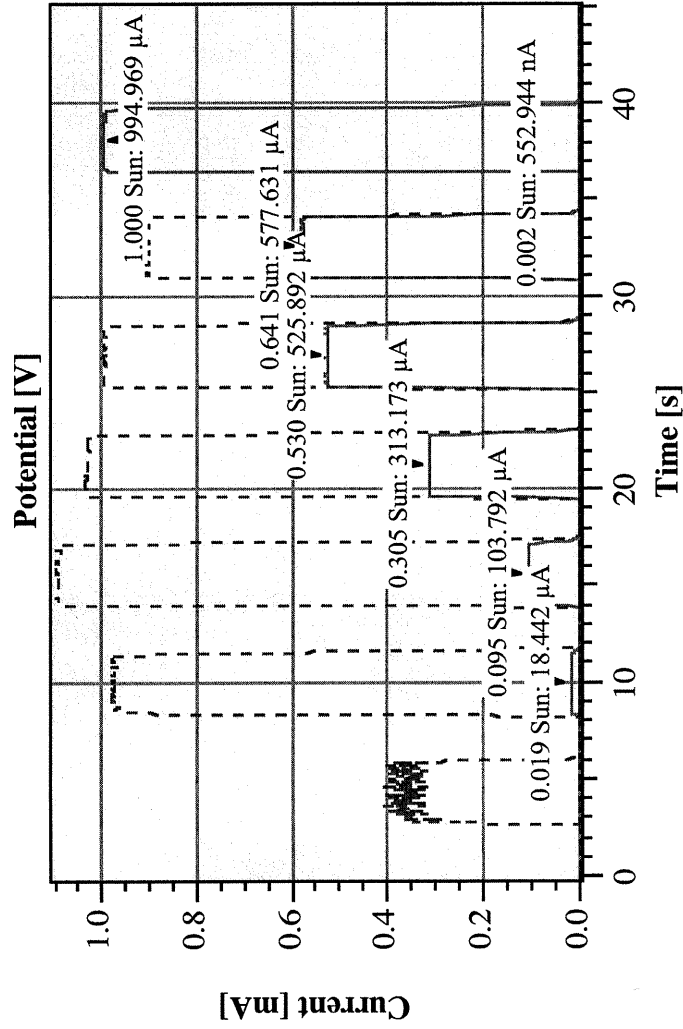
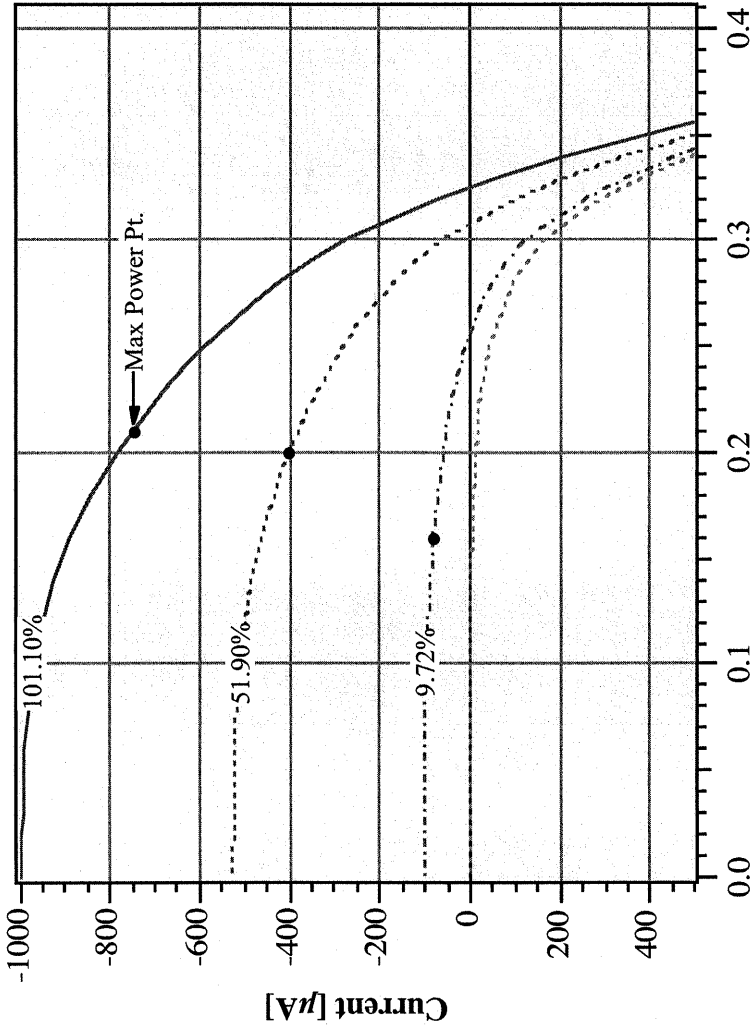


# Cell Name: juno 1724\_Jun 22#09

Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009 / 2:13:04 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.2 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : nature  
 Additional Remarks : RED orange H+  
 Electrolyte h+ Conductor : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : trans 9.3+SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1724\_Jun 22#09  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.7% Sun	51.9% Sun	101.1% Sun
Current <sub>ref</sub>	-103.586 μSun	-525.630 μSun	-1.002 mSun
Power <sub>in</sub>	-367.591 μA	-1.963 mA	-3.823 mA
Norm. Std. Dev.	14.75	7.81	7.02
Module U <sub>oc</sub>	256.28 mV	307.39 mV	325.07 mV
Cell U <sub>oc</sub>	256.28 mV	307.39 mV	325.07 mV
I <sub>sc</sub>	-103.615 μA	-525.296 μA	-995.582 μA
J <sub>sc</sub>	-518.074 μA/cm <sup>2</sup>	-2.626 mA/cm <sup>2</sup>	-4.978 mA/cm <sup>2</sup>
U <sub>pmax</sub>	161.66 mV	197.19 mV	207.10 mV
I <sub>pmax</sub>	-399.5 μA/cm <sup>2</sup>	-2.0 mA/cm <sup>2</sup>	-3.8 mA/cm <sup>2</sup>
Power <sub>out</sub>	64.55 μW/cm <sup>2</sup>	399.99 μW/cm <sup>2</sup>	785.41 μW/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	12.91 μW	80.00 μW	157.08 μW
Fill Factor	0.486	0.496	0.486
Efficiency η	0.66%	0.77%	0.78%

IPCE @ 550 nm : -0.00038402  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 765.49 mV





# Cell Name: juno 1701\_Jun 18#01

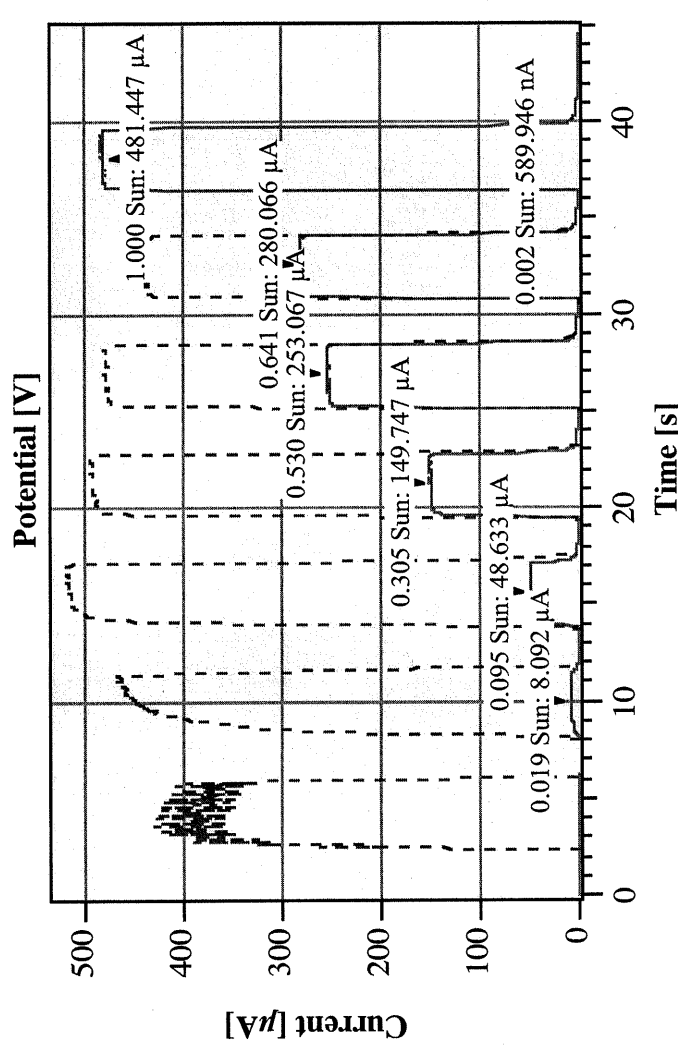
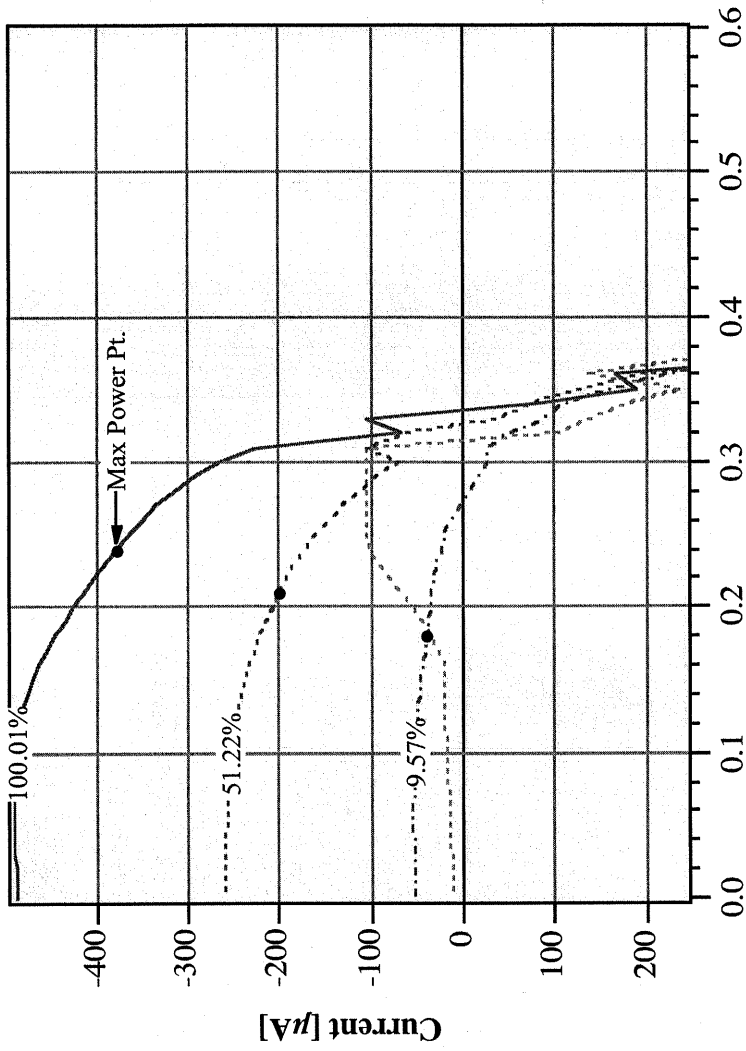
Measurement Date : Thu, Jun 18, 2009 / 12:51:28 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : Z907  
 Additional Remarks : G(\PCC)H<sub>2</sub>E  
 Electrolyte 960 : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : trans 9.3, SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1701\_Jun 18#01  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.6% Sun	51.2% Sun	100% Sun
Current <sub>ref</sub>	-64.718 μSun	-268.528 μSun	-517.409 μSun
Power <sub>in</sub>	-361.750 μA	-1.937 mA	-3.782 mA
Norm. Std. Dev.	9.565 mW/cm <sup>2</sup>	51.224 mW/cm <sup>2</sup>	100.012 mW/cm <sup>2</sup>
Module U <sub>oc</sub>	6.47	327.27 mV	333.39 mV
Cell U <sub>oc</sub>	273.43 mV	327.27 mV	333.39 mV
I <sub>sc</sub>	-53.333 μA	-257.523 μA	-486.188 μA
J <sub>sc</sub>	-335.430 μA/cm <sup>2</sup>	-1.620 mA/cm <sup>2</sup>	-3.058 mA/cm <sup>2</sup>
U <sub>pmax</sub>	180.70 mV	210.62 mV	240.74 mV
I <sub>pmax</sub>	-252.6 μA/cm <sup>2</sup>	-1.3 mA/cm <sup>2</sup>	-2.4 mA/cm <sup>2</sup>
Power <sub>out</sub>	45.64 μW/cm <sup>2</sup>	265.25 μW/cm <sup>2</sup>	570.61 μW/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	7.26 μW	42.17 μW	90.73 μW
Fill Factor	0.498	0.500	0.560
Efficiency η	0.48%	0.52%	0.57%

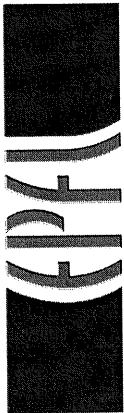
IPCE @ 550 nm : -0.00048304  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 634.41 mV

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KIDAQX



Date: Thu, Jun 18, 2009



## Cell Name: juno 1703\_Jun 18#03

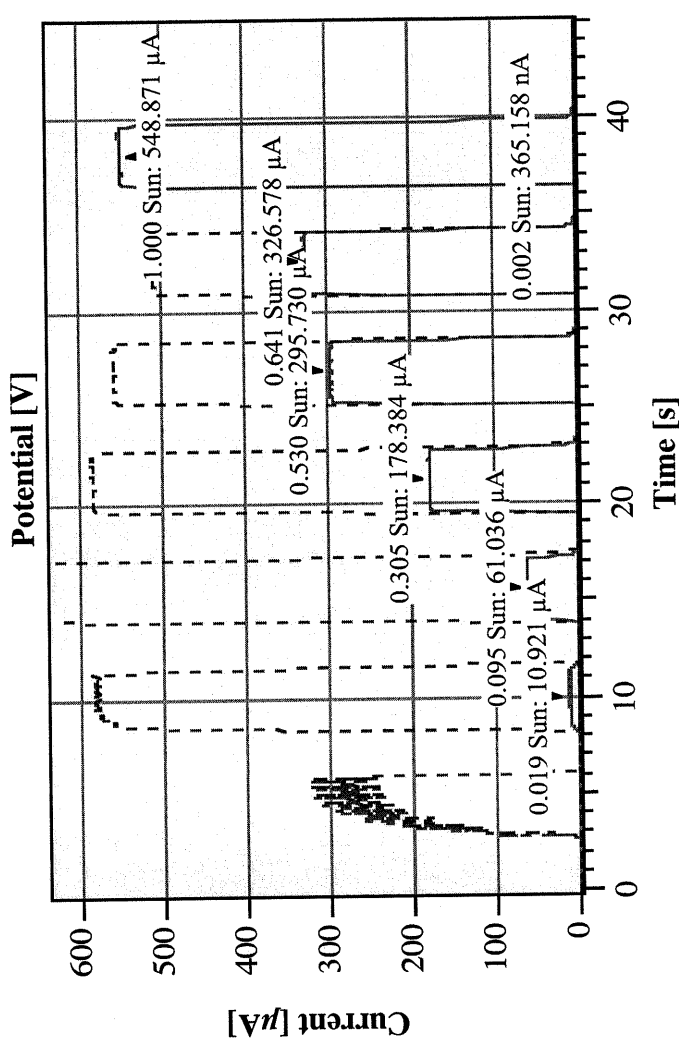
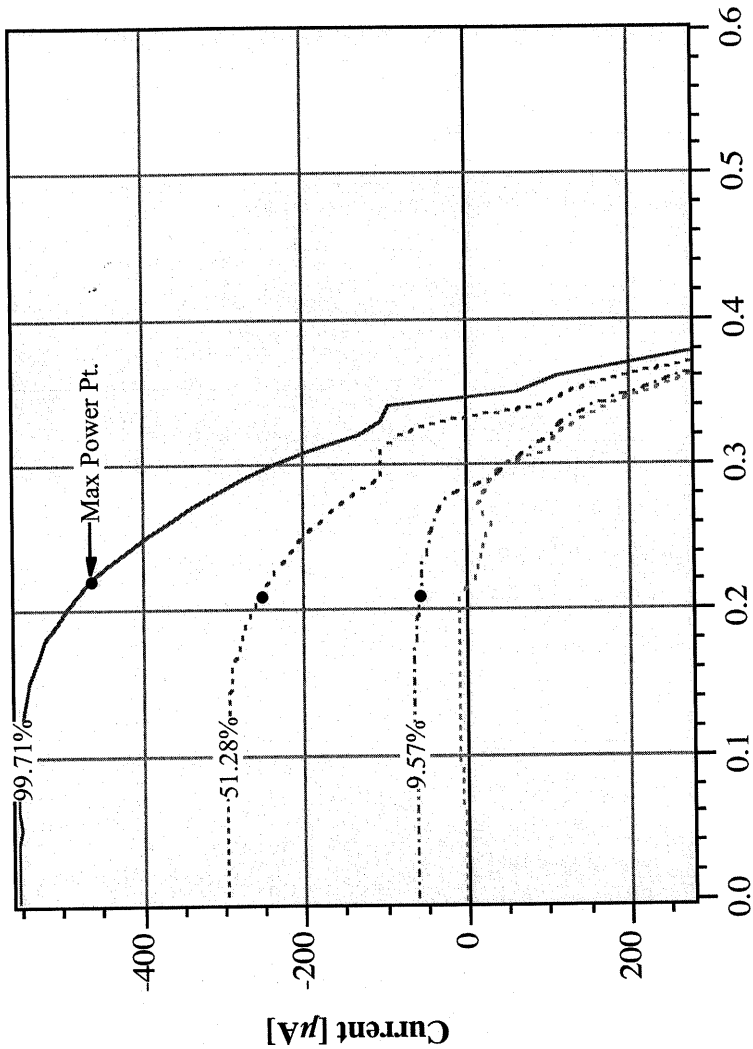
Measurement Date : Thu, Jun 18, 2009 / 12:59:21 PM  
 Type of cell : J90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : Z907  
 Additional Remarks : melanzana  
 Electrolyte 960 : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : trans 9.3, SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Q/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno 1703\_Jun 18#03  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.6% Sun	51.3% Sun	99.7% Sun
Current <sub>ref</sub>	-69.200 μSun	-309.050 μSun	-1.050 mSun
Power <sub>in</sub>	-362.101 μA	-1.939 mA	-3.771 mA
Norm. Std. Dev. 2.07	9.575 mW/cm <sup>2</sup>	51.280 mW/cm <sup>2</sup>	99.706 mW/cm <sup>2</sup>
Module U <sub>oc</sub>	3.24	3.02	3.02
Cell U <sub>oc</sub>	282.13 mV	330.98 mV	346.37 mV
I <sub>sc</sub>	282.13 mV	330.98 mV	346.37 mV
J <sub>sc</sub>	-62.839 μA	-297.499 μA	-553.145 μA
U <sub>pmax</sub>	-395.212 μA/cm <sup>2</sup>	-1.871 mA/cm <sup>2</sup>	-3.479 mA/cm <sup>2</sup>
I <sub>pmax</sub>	207.41 mV	210.84 mV	221.65 mV
Power <sub>out</sub>	-370.6 μA/cm <sup>2</sup>	-1.6 mA/cm <sup>2</sup>	-2.9 mA/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	76.85 μW/cm <sup>2</sup>	336.69 μW/cm <sup>2</sup>	641.52 μW/cm <sup>2</sup>
Fill Factor	12.22 μW	53.53 μW	102.00 μW
Efficiency η	0.689	0.544	0.533
	0.80%	0.66%	0.64%

IPCE @ 550 nm : -0.00048304  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 634.41 mV

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KIDAQX



Date: Thu, Jun 18, 2009





# Cell Name: juno 1733\_Jun 26#01

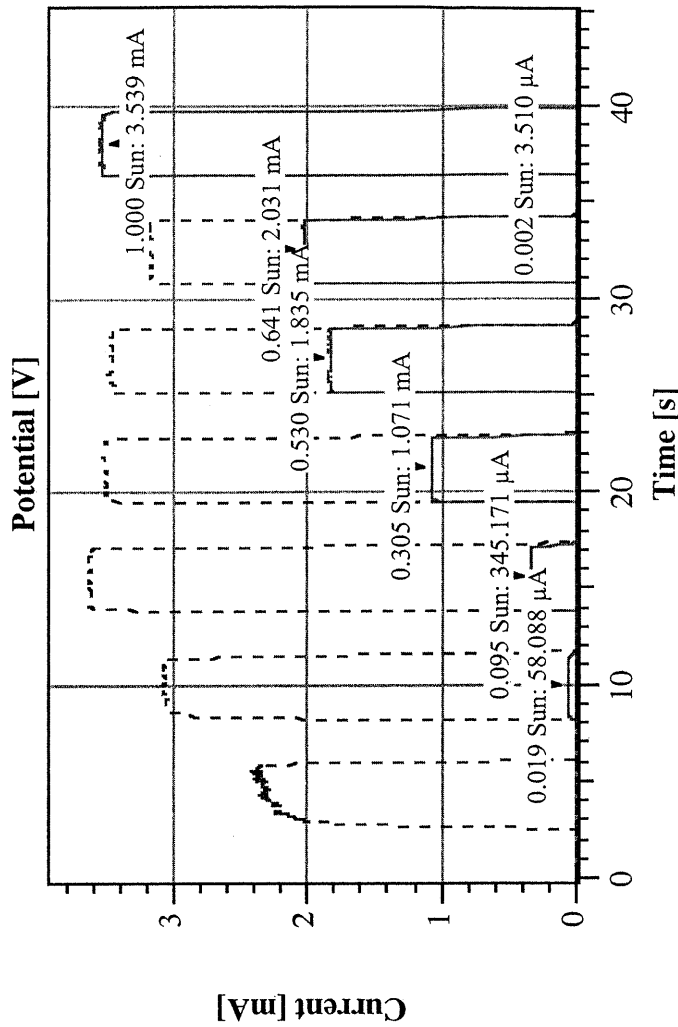
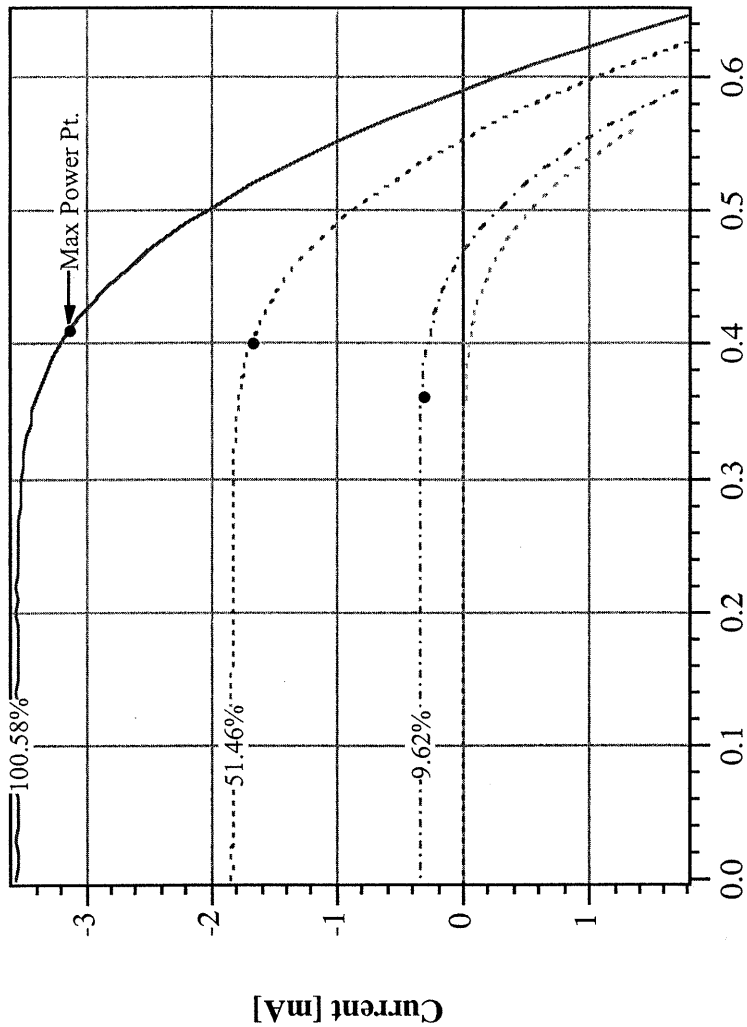
Measurement Date : Fri, Jun 26, 2009 / 1:42:16 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.2 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitiser : N719  
 Additional Remarks : MeCN/tBuOH, 0.3mM, 20h  
 Electrolyte h+ Conductor : A6979  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : Double 9.3/4, sc., + SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 10Ω/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt  
 Data File Name : juno 1733\_Jun 26#01  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, AU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile <sub>ref</sub>	9.6% Sun	51.5% Sun	100.6% Sun
Current <sub>ref</sub>	-348.040 μA	-1.862 mSun	-3.685 mSun
Power <sub>in</sub>	-363.999 μA	-1.946 mA	-3.804 mA
Norm. Std. Dev.	9.625 mW/cm <sup>2</sup>	51.462 mW/cm <sup>2</sup>	100.577 mW/cm <sup>2</sup>
Module U <sub>oc</sub>	0.30	0.16	0.16
Cell U <sub>oc</sub>	468.25 mV	553.13 mV	590.16 mV
I <sub>sc</sub>	468.25 mV	553.13 mV	590.16 mV
J <sub>sc</sub>	-344.387 μA	-1.839 mA	-3.557 mA
U <sub>pmax</sub>	-1.722 mA/cm <sup>2</sup>	-9.193 mA/cm <sup>2</sup>	-17.784 mA/cm <sup>2</sup>
I <sub>pmax</sub>	357.15 mV	398.71 mV	405.72 mV
Power <sub>out</sub>	-1.6 mA/cm <sup>2</sup>	-8.4 mA/cm <sup>2</sup>	-15.8 mA/cm <sup>2</sup>
Total Power <sub>out</sub>	586.02 μW/cm <sup>2</sup>	3.36 mW/cm <sup>2</sup>	6.41 mW/cm <sup>2</sup>
Fill Factor	117.20 μW	672.38 μW	1.28 mW
Efficiency η	0.727	0.661	0.611
	6.09%	6.53%	6.37%

IPCE @ 550 nm : -0.00038402  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 1060.5 mV  
 Ideality Factor @ 1 Sun : 2.4  
 Series Resistance @ 1 Sun: nan Ω ± nan %, (nan Ω/cm<sup>2</sup>)

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan.14, 2008

© RAHB: KIDAQX



Date: Fri, Jun 26, 2009



**Cell Name: juno 1735\_Jun 26#03**

Measurement Date : Fri, Jun 26, 2009 / 2:47:01 PM  
 Type of cell : J90T

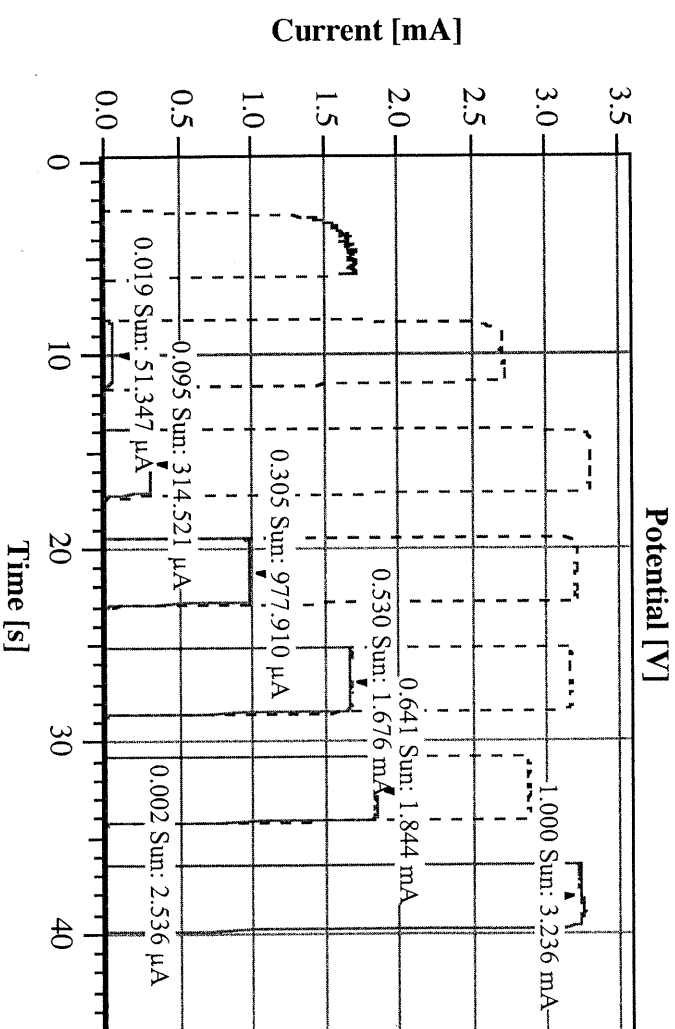
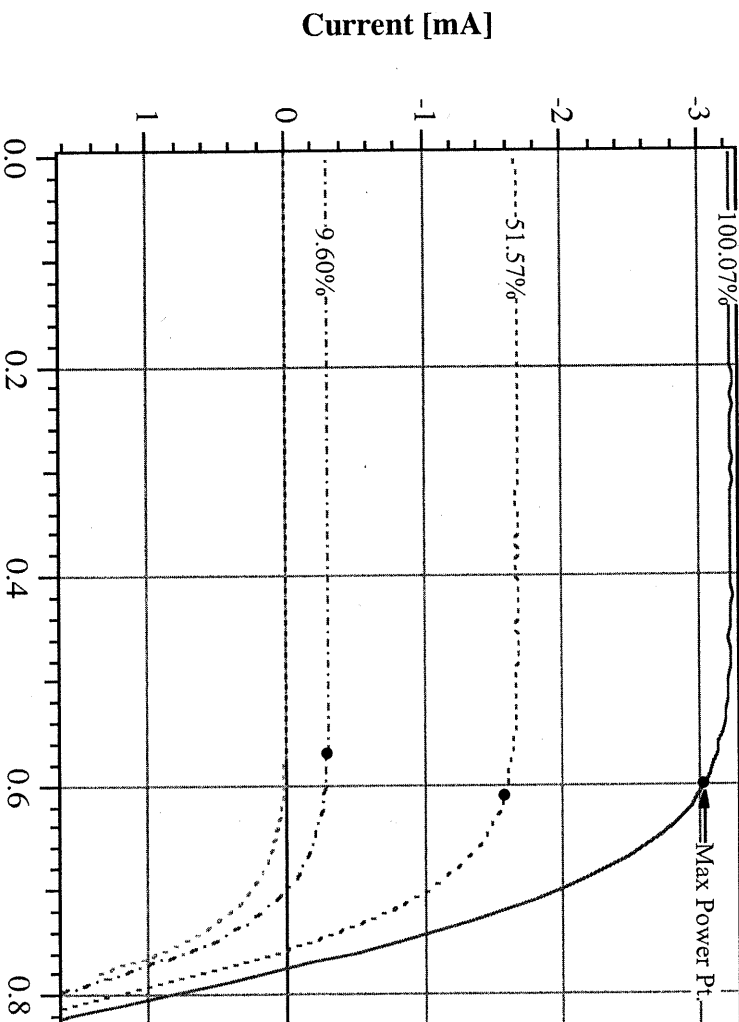
Cell Active Area : 0.2 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 450W @ AM1.5G  
 Dye Sensitizer : N719  
 Additional Remarks : MeCN/tBuOH, 0.3mM, 20h  
 Electrolyte h+ Conductor : 2959  
 Working Temperature : 298 K  
 SemiConductor Layer : Double 9.3/4, sc., + SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 0.68 %  
 Working Electrode Glass : NSG 1052/cm  
 Counter Electrode Type : LOF 152/Pt  
 Data File Name : juno 1735\_Jun 26#03  
 Current Compliance : 2 mA  
 Settling Time, ΔU, Meas. Delay : 0.04 s, 10 mV, 0s

Thermopile<sub>ref</sub> : 9.6% Sun    51.6% Sun    100.1% Sun  
 -321.422 μSun    -1.715 mSun    -3.307 mSun  
 Current<sub>ref</sub> : -363.076 μA    -1.950 mA    -3.785 mA  
 Power<sub>in</sub> : 9.600 mW/cm<sup>2</sup>    51.574 mW/cm<sup>2</sup>    100.072 mW/cm<sup>2</sup>  
 Norm. Std. Dev. 0.13    0.16    0.16  
 Module U<sub>oc</sub> : 700.34 mV    756.44 mV    775.67 mV  
 Cell U<sub>oc</sub> : 700.34 mV    756.44 mV    775.67 mV  
 I<sub>sc</sub> : -315.657 μA    -1.680 mA    -3.224 mA  
 J<sub>sc</sub> : -1.578 mA/cm<sup>2</sup>    -8.399 mA/cm<sup>2</sup>    -16.121 mA/cm<sup>2</sup>  
 U<sub>pmax</sub> : 572.48 mV    606.40 mV    600.74 mV  
 I<sub>pmax</sub> : -1.5 mA/cm<sup>2</sup>    -7.9 mA/cm<sup>2</sup>    -15.2 mA/cm<sup>2</sup>  
 Power<sub>out</sub> : 863.93 μW/cm<sup>2</sup>    4.81 mW/cm<sup>2</sup>    9.13 mW/cm<sup>2</sup>  
 Total Power<sub>out</sub> : 172.79 μW    962.81 μW    1.83 mW  
 Fill Factor : 0.782    0.758    0.730  
 Efficiency η : 9.00%    9.33%    9.12%

IPCE @ 550 nm : -0.00038402  
 Slope ∂V<sub>oc</sub>/∂log(I<sub>0</sub>) : 1060.5 mV  
 Ideality Factor @ 1 Sun : 2.4  
 Series Resistance @ 1 Sun: nan Ω ± nan %, (nan Ω/cm<sup>2</sup>)

Calibration File: KIDAC: Ref Cell#9, Mon, Jan 14, 2008

© RAHB: KJ

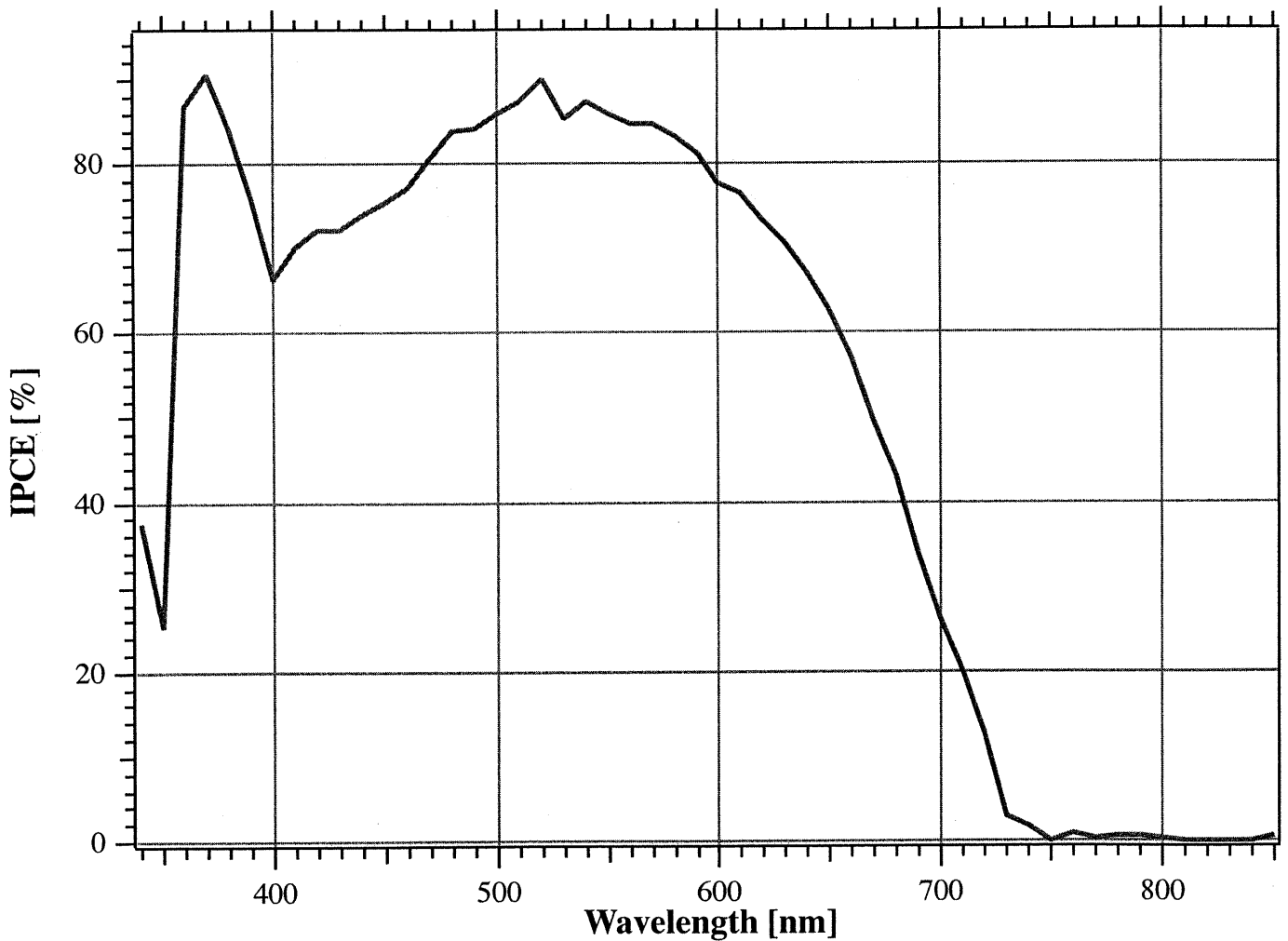


Date: Fri, Jun 26, 2009



## Incident Photon to Current Conversion Efficiency

Measurement Date : Fri, Jun 26, 2009/2:55:40 PM  
Type of cell : J/90T  
Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
Light Source : Xe 300W, Coaxial with 10% Sun LED bias Intensity  
Dye Sensitiser : N719  
Additional Remarks : MeCN/tBuOH, 500µM, 20h  
Electrolyte Solution : A6141  
SemiConductor Layer : double 9.3/4 + SPD  
Layer Thickness, Porosity : 10 µm, 68 %  
Working Electrode Glass : LOF 15Ω/cm  
Working Temperature : 298 K  
Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt°  
Data File Name : juno\_1734 IPCE\_Jun 26#03  
Int. Time, Wavelength Step : 1.7143 s, 0 s, 10 nm  
Calibration File : Solar I:Igor Applications:DataScan Data:cal\_Fri, Jun 19, 2009



IPCE @ 540 nm (init) is 112 %  
IPCE @ 550 nm (meas) is 86 %  
IPCE @ 700 nm (meas) is 26 %

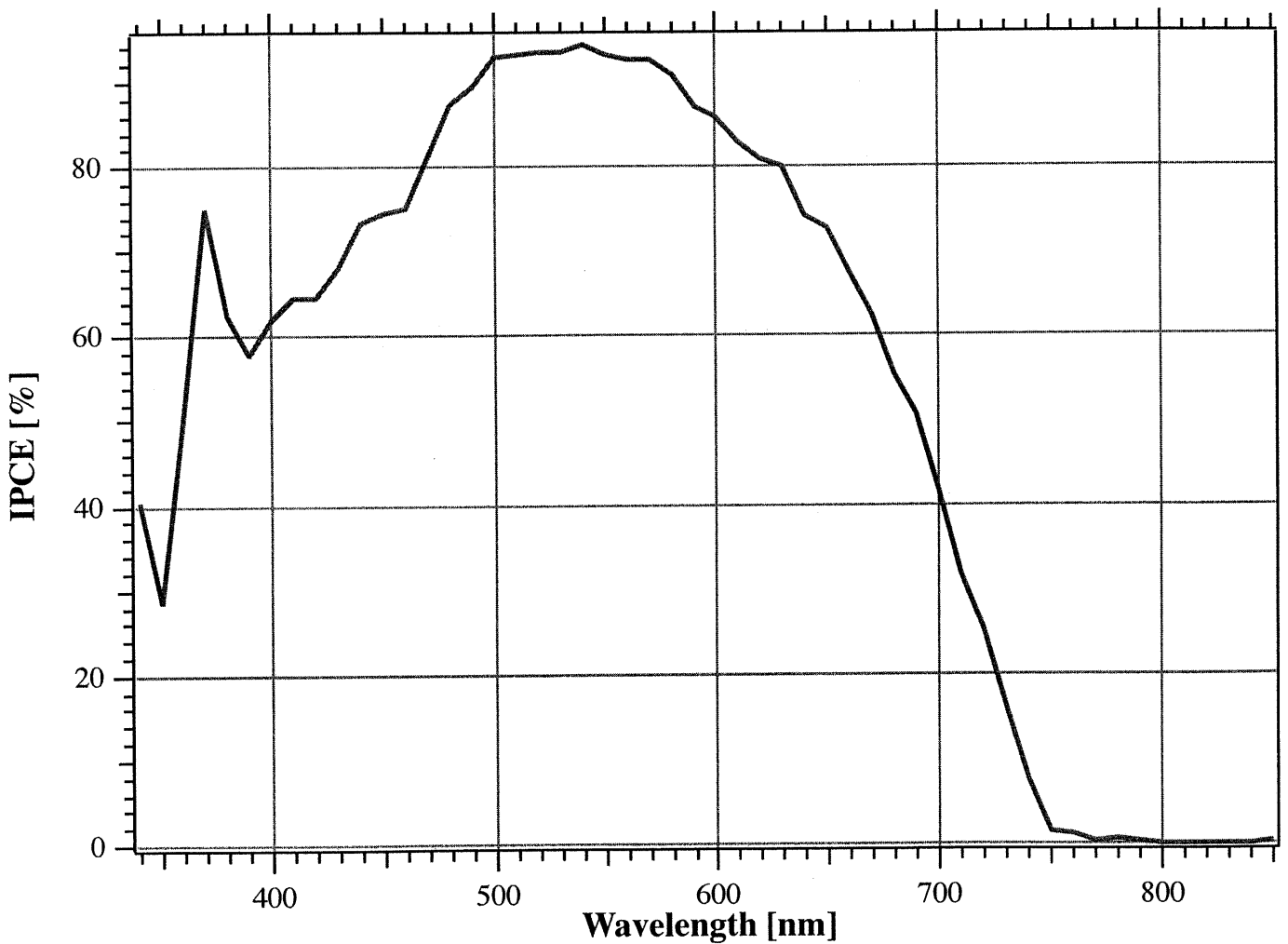
**At 0 mV bias the Integrated Current**

from 340 to 850 nm for: Solar AM 1.5 G : 1000 W / m<sup>2</sup> is 15.3 mA/cm<sup>2</sup>  
Xe lamp: 450W/113 : 1000W is 16.2 mA/cm<sup>2</sup>  
Osram: 36W/21-840 @500lx is 49.9 µA/cm<sup>2</sup>  
Osram: 18W/22-940 @500lx is 56.7 µA/cm<sup>2</sup>  
Halogen Lamp M111 @500lx is 67.7 µA/cm<sup>2</sup>



## Incident Photon to Current Conversion Efficiency

Measurement Date : Fri, Jun 26, 2009/2:46:13 PM  
 Type of cell : J/90T  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 300W, Coaxial with 10% Sun LED bias Intensity  
 Dye Sensitiser : N719  
 Additional Remarks : MeCN/ tBuOH, 500µM, 20h  
 Electrolyte Solution : A6979  
 SemiConductor Layer : double 9.3/4 + SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 µm, 68 %  
 Working Electrode Glass : LOF 15Ω/cm  
 Working Temperature : 298 K  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt°  
 Data File Name : juno\_1733 IPCE\_Jun 26#02  
 Int. Time, Wavelength Step : 1.7143 s, 0 s, 10 nm  
 Calibration File : Solar I:Igor Applications:DataScan Data:cal\_Fri, Jun 19, 2009



**IPCE @ 540 nm (init) is 69 %**  
**IPCE @ 550 nm (meas) is 93 %**  
**IPCE @ 700 nm (meas) is 42 %**

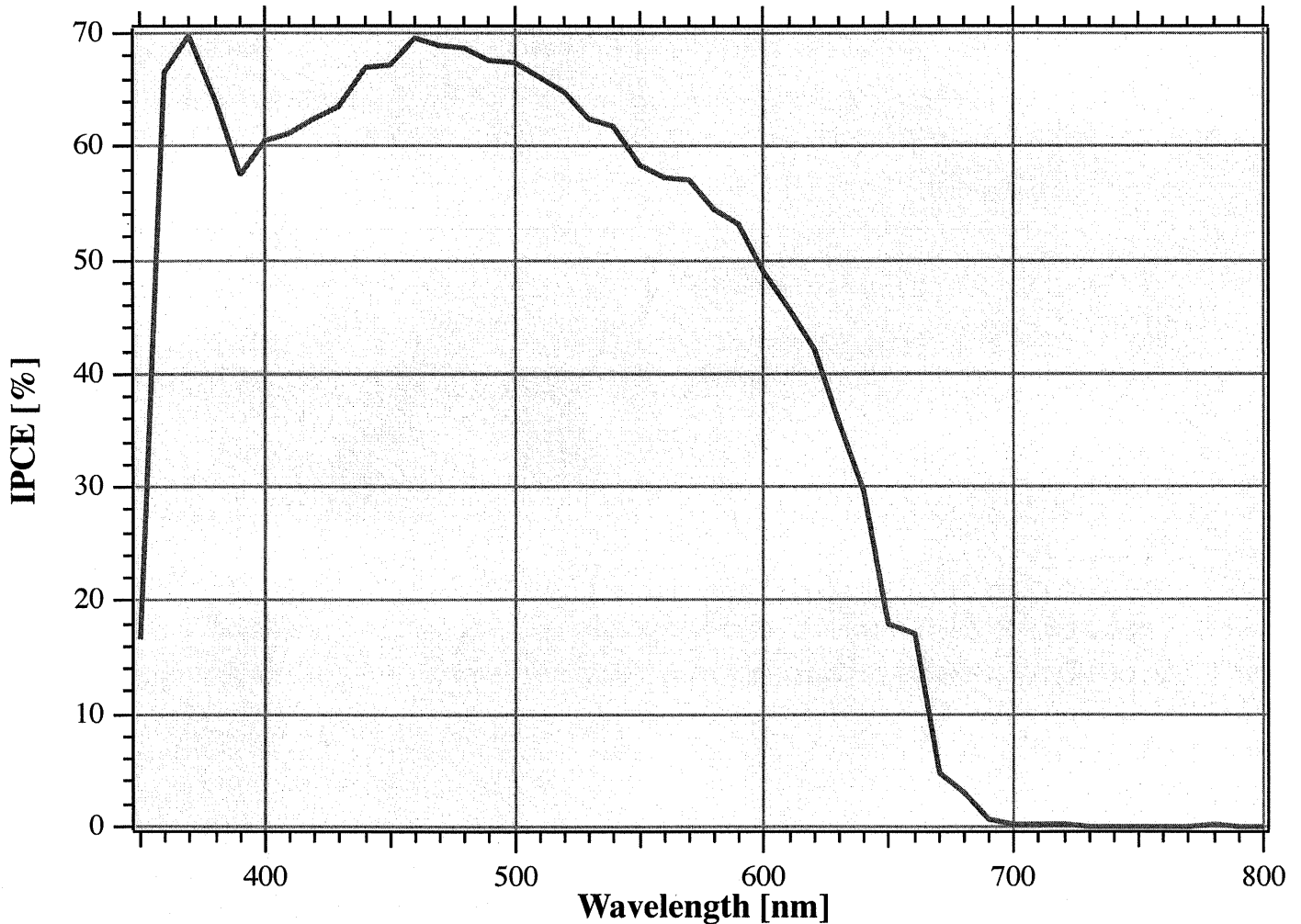
**At 0 mV bias the Integrated Current**

**from 340 to 850 nm for:** Solar AM 1.5 G : 1000 W / m<sup>2</sup> is 16.7 mA/cm<sup>2</sup>  
 Xe lamp: 450W/113 : 1000W is 17.6 mA/cm<sup>2</sup>  
 Osram: 36W/21-840 @500lx is 54.0 µA/cm<sup>2</sup>  
 Osram: 18W/22-940 @500lx is 62.3 µA/cm<sup>2</sup>  
 Halogen Lamp M111 @500lx is 79.1 µA/cm<sup>2</sup>



## Incident Photon to Current Conversion Efficiency

Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009/14:16:53  
 Type of cell : J/90T, 10% white  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 300W, Coaxial with 10% Sun LED bias Intensity  
 Dye Sensitiser : nature  
 Additional Remarks : FICO 20  
 Electrolyte Solution : A6979  
 SemiConductor Layer : double 9.3/4 + SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 68 %  
 Working Electrode Glass : LOF 15Ω/cm  
 Working Temperature : 298 K  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt<sup>o</sup>  
 Data File Name : juno\_1719 IPCE\_Jun 22#07  
 Int. Time, Wavelength Step : 1.7143 s, 0 s, 10 nm  
 Calibration File : Solar I:Igor Applications:DataScan Data:cal\_Fri, Jun 19, 2009



**IPCE @ 540 nm (init) is 125 %**  
**IPCE @ 550 nm (meas) is 58 %**  
**IPCE @ 700 nm (meas) is 0 %**

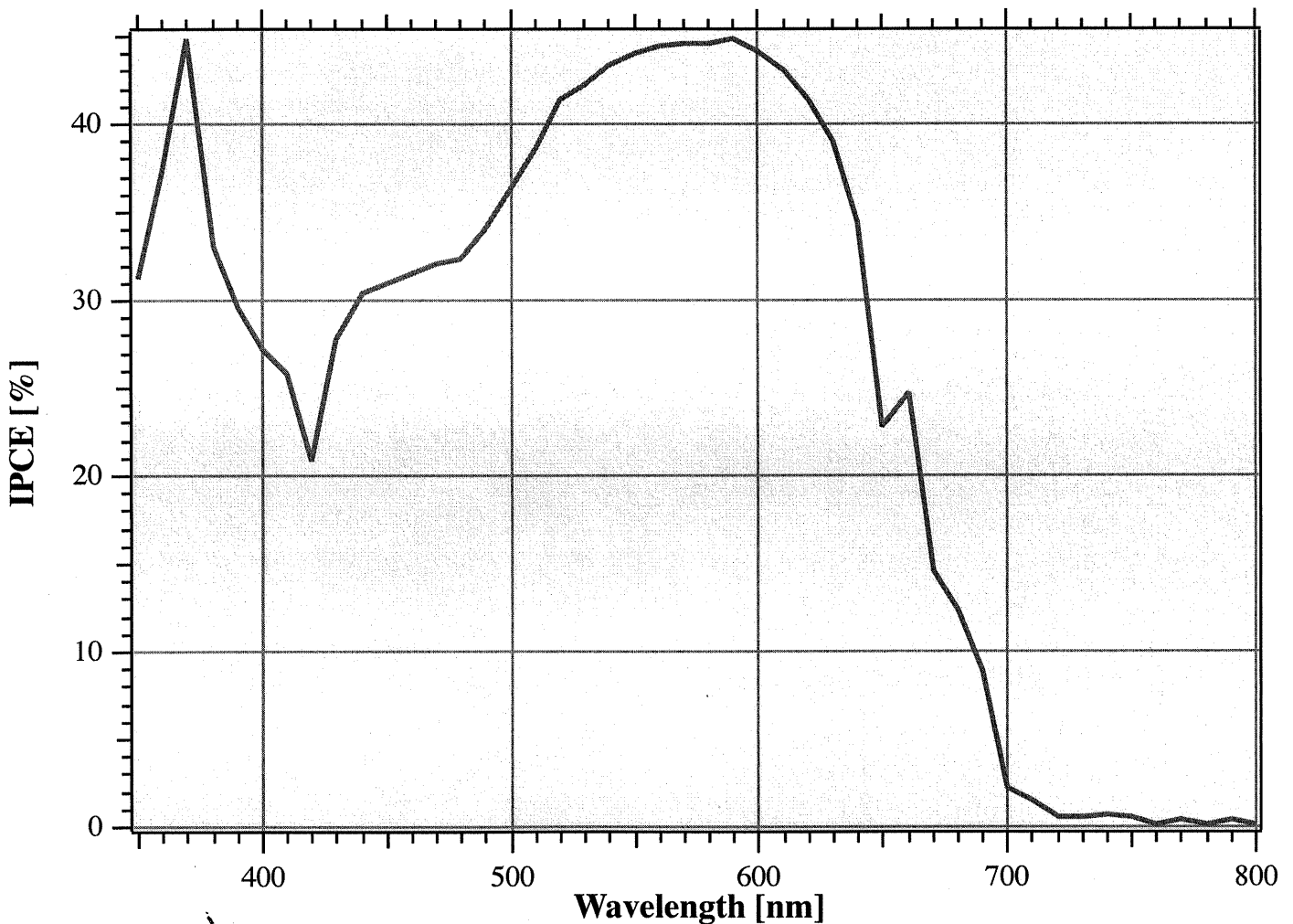
**At 0 mV bias the Integrated Current**

**from 350 to 800 nm for:** Solar AM 1.5 G : 1000 W / m<sup>2</sup> is 9.7 mA/cm<sup>2</sup>  
 Xe lamp: 450W/113 : 1000W is 10.5 mA/cm<sup>2</sup>  
 Osram: 36W/21-840 @500lx is 32.8 μA/cm<sup>2</sup>  
 Osram: 18W/22-940 @500lx is 34.8 μA/cm<sup>2</sup>  
 Halogen Lamp M111 @500lx is 35.0 μA/cm<sup>2</sup>



## Incident Photon to Current Conversion Efficiency

Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009/13:51:16  
Type of cell : J/90T, 10% white bias  
Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
Light Source : Xe 300W, Coaxial with 10% Sun LED bias Intensity  
Dye Sensitiser : nature  
Additional Remarks : MORAT  
Electrolyte Solution : A6979  
SemiConductor Layer : double 9.3/4 + SPD  
Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 68 %  
Working Electrode Glass : LOF 15Ω/cm  
Working Temperature : 298 K  
Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt°  
Data File Name : juno\_1717 IPCE\_Jun 22#04  
Int. Time, Wavelength Step : 1.7143 s, 0 s, 10 nm  
Calibration File : Solar I:Igor Applications:DataScan Data:cal\_Fri, Jun 19, 2009



IPCE @ 540 nm (init) is 123 %  
IPCE @ 550 nm (meas) is 44 %  
IPCE @ 700 nm (meas) is 2 %

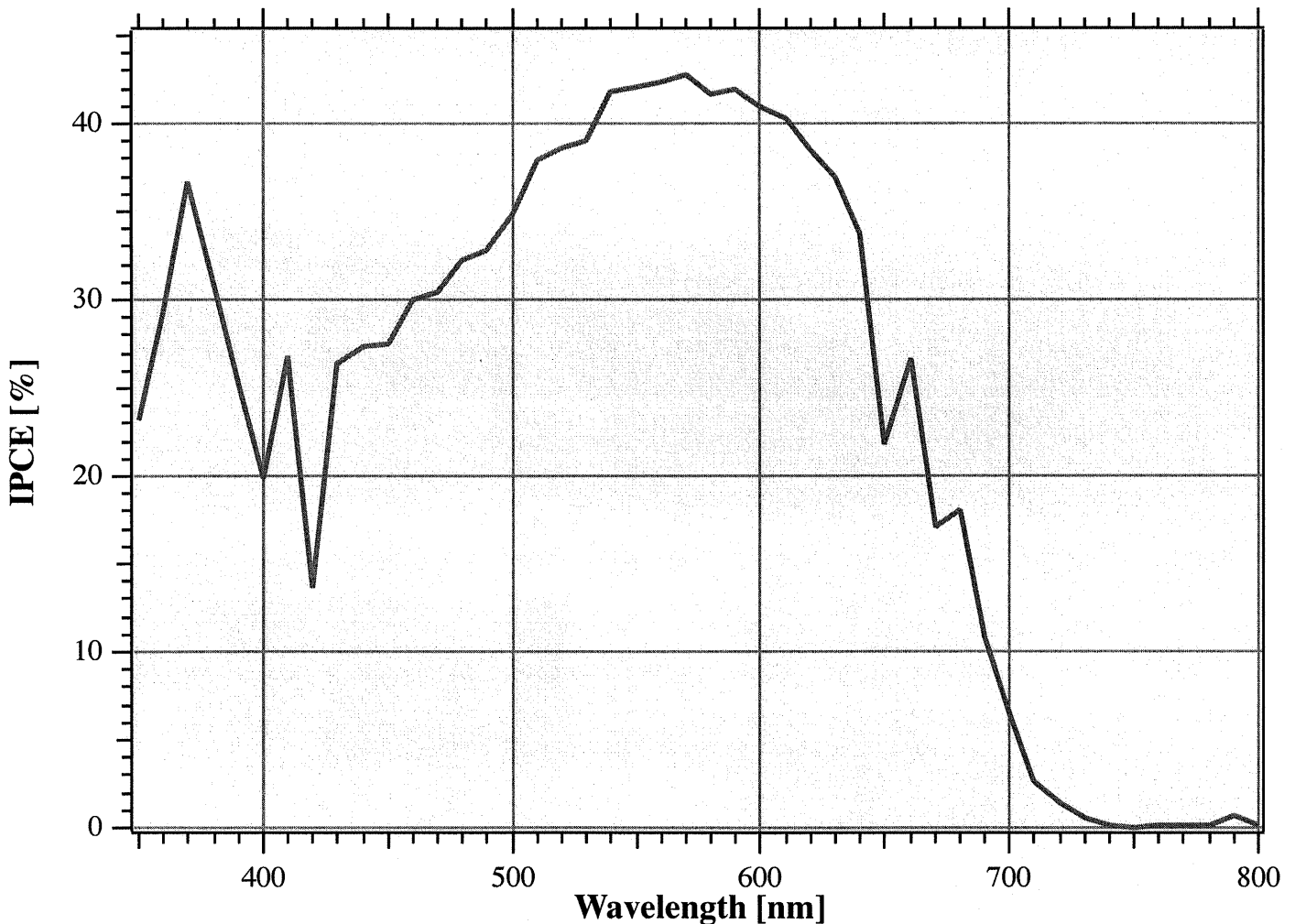
**At 0 mV bias the Integrated Current**

from 350 to 800 nm for: Solar AM 1.5 G : 1000 W / m<sup>2</sup> is 6.8 mA/cm<sup>2</sup>  
Xe lamp: 450W/113 : 1000W is 7.2 mA/cm<sup>2</sup>  
Osram: 36W/21-840 @500lx is 24.8 μA/cm<sup>2</sup>  
Osram: 18W/22-940 @500lx is 27.2 μA/cm<sup>2</sup>  
Halogen Lamp M111 @500lx is 29.8 μA/cm<sup>2</sup>



## Incident Photon to Current Conversion Efficiency

Measurement Date : Mon, Jun 22, 2009/14:08:59  
 Type of cell : J/90T, 10% white  
 Cell Active Area : 0.159 cm<sup>2</sup>  
 Light Source : Xe 300W, Coaxial with 10% Sun LED bias Intensity  
 Dye Sensitiser : nature  
 Additional Remarks : RED Orange  
 Electrolyte Solution : A6979  
 SemiConductor Layer : double 9.3/4 + SPD  
 Layer Thickness, Porosity : 10 μm, 68 %  
 Working Electrode Glass : LOF 15Ω/cm  
 Working Temperature : 298 K  
 Counter Electrode Type : LOF 15Ω/Pt°  
 Data File Name : juno\_1718 IPCE\_Jun 22#06  
 Int. Time, Wavelength Step : 1.7143 s, 0 s, 10 nm  
 Calibration File : Solar I:Igor Applications:DataScan Data:cal\_Fri, Jun 19, 2009



**IPCE @ 540 nm (init) is 122 %**  
**IPCE @ 550 nm (meas) is 42 %**  
**IPCE @ 700 nm (meas) is 7 %**

**At 0 mV bias the Integrated Current**

**from 350 to 800 nm for:** Solar AM 1.5 G : 1000 W / m<sup>2</sup> is 6.6 mA/cm<sup>2</sup>

Xe lamp: 450W/113 : 1000W is 6.9 mA/cm<sup>2</sup>

Osram: 36W/21-840 @500lx is 23.5 μA/cm<sup>2</sup>

Osram: 18W/22-940 @500lx is 26.1 μA/cm<sup>2</sup>

Halogen Lamp M111 @500lx is 29.4 μA/cm<sup>2</sup>