

Clara Baldoli<sup>a</sup>, Elena Longhi<sup>b</sup>, Emanuela Licandro<sup>b</sup>, Stefano Maiorana<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CNR - Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari di Milano

<sup>b</sup>Dipartimento di Chimica Organica e Industriale

Università di Milano

clara.baldoli@istm.cnr.it

## FOTOSENSIBILIZZATORI ORGANICI A BASE BENZODITIOFENICA PER CELLE SOLARI DI GRÄTZEL

*Le celle di Grätzel o DSSC sono celle fotovoltaiche in cui un cromoforo ancorato a TiO<sub>2</sub> assorbe la luce solare promuovendo la generazione di corrente elettrica. La nostra ricerca ha riguardato la progettazione e la sintesi di nuovi cromofori organici a base benzoditiofenica, di cui sono state valutate sia le caratteristiche optoelettroniche che le prestazioni in prototipi di celle DSSC da laboratorio.*

### L'energia solare ed il suo utilizzo

La disponibilità, il controllo ed il costo delle fonti di approvvigionamento energetico sono fattori di fondamentale rilevanza strategica ed economica per un Paese. La consapevolezza che le scorte di combustibili fossili sono destinate ad esaurirsi ed una maggiore sensibilità verso le tematiche ambientali, ha accentuato le politiche di diversificazione delle fonti energetiche dei singoli Paesi, favorendo lo sviluppo di fonti alternative. L'Unione Europea nel marzo 2007 ha adottato una politica integrata su clima ed energia il cui obiettivo, da raggiungere entro il 2020, è articolato su tre livelli: 1) ridurre l'emissione di gas serra del 20% rispetto ai livelli del 1990; 2) ridurre il consumo complessivo di energia del 20%; 3) assicurare che l'energia da fonti rinnovabili rappresenti il 20% dell'energia totale utilizzata [1]. Le energie rinnovabili sono definite dall'International Energy Agency (IEA) come "fonti che si rigenerano almeno alla stessa velocità con cui vengono consumate o non sono esauribili nella scala dei tempi umani" ed il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future. Rientrano in questa

definizione l'energia eolica, geotermica, da biomasse, idroelettrica e solare, che è quella che offre le migliori prospettive di utilizzo. Infatti, la radiazione solare, nonostante la sua scarsa intensità (che raggiunge 1 kW/m<sup>2</sup> solo nelle giornate di cielo sereno) ed intermittenza, resta la fonte energetica più abbondante e pulita sulla superficie terrestre: in un'ora l'energia inviata dal sole sulla terra è pari a quella consumata in un anno dall'umanità [2]. La luce che arriva sulla terra è però influenzata dalla presenza dell'atmosfera; infatti una parte della radiazione viene riflessa verso lo spazio dalle nubi, una parte viene assorbita e riemessa come radiazione infrarossa, una parte arriva al suolo dopo essersi suddivisa nelle due componenti diretta e diffusa. Dall'interazione con l'atmosfera dipendono anche l'intensità e la distribuzione spettrale della radiazione, la maggior percentuale di cui concentrata nel visibile (400-800 nm, 48%) e nell'infrarosso (800-10.000 nm, 45%), con la maggior parte dei fotoni ha energie comprese fra 0,7 e 3,1 eV. I dispositivi in grado di raccogliere e trasformare direttamente l'energia del sole in energia sfruttabile sono (Fig. 1): a) *il pannello solare termi-*

Questo contributo è stato presentato alla VII edizione della manifestazione "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria", svoltasi lo scorso febbraio a Milano e avente per tema "Sintesi e metodologie innovative in chimica organica", organizzata dal Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Milano.

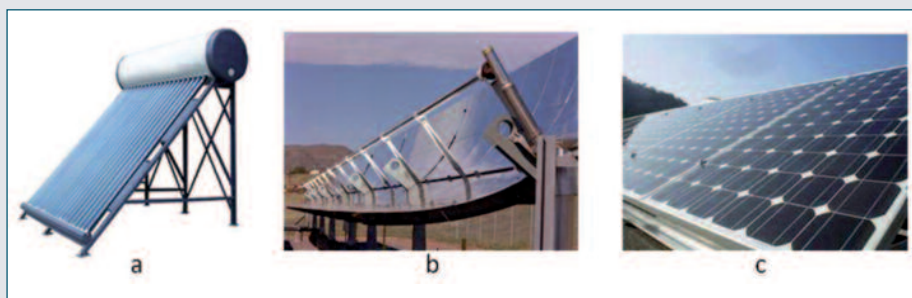


Fig. 1 - Pannelli solari: a) termico; b) a concentrazione; c) fotovoltaico

co, che sfrutta i raggi solari per scaldare un liquido che cede calore, tramite uno scambiatore, all'acqua contenuta in un serbatoio di accumulo. Questi sistemi semplici generano acqua calda per uso diretto o per riscaldamento domestico; b) il pannello solare a concentrazione, o *termodinamico*, che sfrutta una serie di specchi per concentrare i raggi solari su un tubo ricevitore in cui scorre un fluido che si riscalda a temperature molto elevate (400-600 °C); questo calore può essere trasformato in elettricità tramite macchine termiche; c) il pannello fotovoltaico, che sfrutta le proprietà dei materiali semiconduttori, come il silicio, per convertire direttamente la luce solare in energia elettrica attraverso il cosiddetto effetto fotovoltaico. Componenti base di un impianto fotovoltaico sono le celle che vengono poi assemblate, in serie o in parallelo, in moduli e poi in pannelli, stringhe e campi a formare l'impianto fotovoltaico, che genera corrente continua trasformabile in alternata per mezzo di un inverter. La principale classificazione degli impianti fotovoltaici è definita in base alla loro configurazione elettrica che li divide in sistemi autonomi (*"stand alone"*), dotati di batterie per l'accumulo dell'energia prodotta durante il giorno, e sistemi connessi alla rete elettrica (*"grid connected"*) con la quale scambiano energia. Sebbene l'effetto fotovoltaico sia stato riconosciuto per la prima volta nel 1839 da Becquerel, i primi dispositivi a silicio si poterono osservare solo nei primi anni Quaranta e la prima versione commerciale di cella solare al silicio, in grado di far funzionare piccoli apparati di uso domestico, fu realizzata solo nel 1954 da Person, Fuller e Chapin presso i laboratori Bell. L'efficienza iniziale di questa cella, intorno al 6%, fu velocemente incrementata fino al 10%. In un primo tempo gli ingenti costi iniziali di questa nuova tecnologia ne restrinsero il campo di studio ed applicazione a programmi militari e spaziali, ad esempio per l'alimentazione di satelliti artificiali. Lo sfruttamento dell'effetto fotovoltaico quale fonte energetica non ebbe modo di svilupparsi finché non si poté operare con materiali che avessero un miglior rendimento e solo verso la metà degli anni Settanta si iniziò a rivolgere l'attenzione verso utilizzi "terrestri" che hanno portato allo sviluppo di tre generazioni di celle solari (Fig. 2) [3].

Le celle di prima generazione, a base di silicio mono o policristallino, sono costituite da un wafer rigido dello spessore di 180-240 micron. Quelle a cristallo

singolo, sebbene più efficienti (14-17%), hanno costi di produzione più elevati sia per la purezza del silicio, sia perché si ottengono tagliandole da un lingotto cilindrico od ottagonale e quindi danno luogo nei pannelli a zone non sfruttabili agli spigoli. Le celle a silicio policristallino sono più economiche delle precedenti, ma un po' meno efficienti (12-14%), possono però essere prodotte in placche quadrate che coprono quasi tutta la superficie a disposizione nel modulo.

Le celle di seconda generazione impiegano oltre al silicio amorfo (a-Si), altri materiali inorganici quali il tellururo di cadmio (CdTe), il rame-indio-gallio-seleniuro (CIGS) e sono caratterizzate da moduli realizzati con film sottili di semiconduttore (1-2 micron) depositato su lamine di sostegno quali vetro, metallo, plastica, ecc. Questo è possibile grazie all'elevato coefficiente di assorbimento della radiazione dei semiconduttori inorganici (diversi dal silicio). Sebbene le efficienze dei moduli a film sottile siano attorno al 13-15%, la possibilità di depositare il materiale su superfici ampie, con alto volume e minor costo di produzione, il minor peso dei pannelli e la loro flessibilità, fa sì che essi siano decisamente competitivi rispetto a quelli di prima generazione. Esistono tuttavia questioni aperte di tipo ecologico legate all'opportunità di diffondere su larga scala impianti basati su materiali che (se si esclude il silicio) potrebbero presentare criticità per l'ambiente e la salute sia in fase di produzione che in fase di smaltimento.

La terza generazione di celle solari [4] è basata su semiconduttori di natura organica e comprende due tipi di dispositivi: le celle solari ibride (Dye Sensitized Solar Cells o DSSC), basate sulla cooperazione di una molecola organica od organometallica (colorante o sensibilizzatore) e di un semiconduttore inorganico ( $\text{TiO}_2$ ) e le celle solari organiche (Organic Photovoltaics, OPV) basate su semiconduttori di natura esclusivamente organica. I materiali utilizzati nelle celle di terza generazione possono essere preparati o ricavati a partire da materie prime



Fig. 2 - Esempi di celle fotovoltaiche

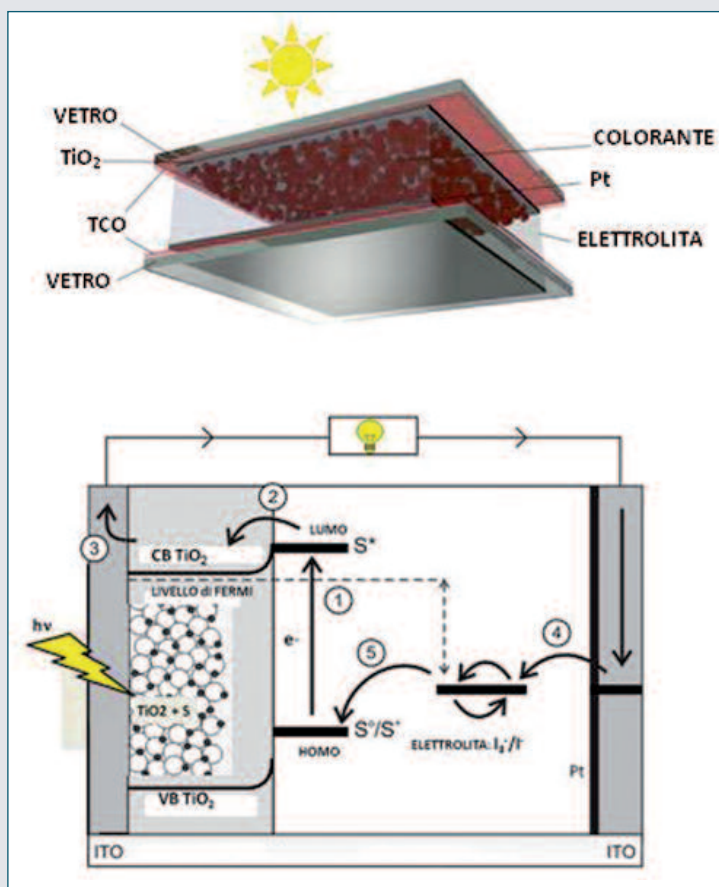


Fig. 3 - Cella di Grätzel e schema del suo funzionamento

economiche ed eco-compatibili, sono inoltre facili da sintetizzare, purificare e soprattutto modulabili nelle loro proprietà. In questo ambito, la chimica di sintesi gioca un ruolo fondamentale, infatti, le modifiche strutturali a livello molecolare consentono di modulare e migliorare alcune delle proprietà fondamentali delle molecole, come ad esempio la solubilità, l'estensione dell'assorbimento della radiazione solare, la stabilità e il trasporto di carica. Inoltre, l'elevato coefficiente di assorbimento dei semiconduttori organici permette sia di ridurre drasticamente la quantità di materiale utilizzato, quindi lo spessore dei film (circa  $0,1 \mu\text{m}$ ) e dei dispositivi risultanti, che di avere una sensibilità tale da poter operare con livelli d'intensità di luce più bassi di quelli richiesti dal fotovoltaico tradizionale (condizioni di cielo parzialmente nuvoloso, luce diffusa, applicazioni per ambienti interni, ecc.). In generale è possibile ottenere delle celle solari economiche, dal peso ridotto e con la possibilità di essere supportate su substrati trasparenti (vetri) o flessibili (fogli polimerici), aumentandone così la versatilità e il campo d'impiego, soprattutto per quanto riguarda l'integrazione architettonica.

## Il fotovoltaico di terza generazione: le celle di Grätzel (DSSC)

Fra le celle fotovoltaiche di terza generazione, le celle solari sensibilizzate a colorante (DSSC), note anche come celle di Grätzel dal nome del loro inventore, sono celle fotoelettrochimiche che mimano nel loro

funzionamento il processo fotosintetico. Le DSSC si basano sulla cooperazione di un pigmento foto attivo, che assorbe la luce, di un semiconduttore inorganico ( $\text{TiO}_2$ ), che trasporta elettroni e di un mediatore elettrolitico. Infatti, il biossido di titanio, sebbene sia un ottimo trasportatore di elettroni, ha un elevato band gap ( $3,2 \text{ eV}$ ) che gli impedisce di assorbire efficacemente radiazioni luminose nel campo del visibile. L'aggiunta del pigmento produce un semiconduttore fotosensibilizzato in grado di catturare la luce solare, di generare e trasportare elettroni e quindi, se collegato ad un circuito, di generare corrente. Già dagli anni Settanta erano stati fatti numerosi tentativi di creare celle fotoelettrochimiche ad esempio utilizzando la clorofilla per ricoprire uno strato di biossido di titanio. Le loro efficienze però non superavano lo  $0,01\%$  fino a quando nel 1991, in Svizzera, Michael Grätzel insieme a Brian O'Regan [5] mise a punto una forma mesoporosa di  $\text{TiO}_2$ , una sorta di "spugna" di nanoparticelle, ciascuna del diametro di  $\sim 20 \text{ nm}$ , ricoperta da uno strato estremamente sottile di pigmento foto attivo. L'utilizzo del  $\text{TiO}_2$  mesoporoso consentì di aumentare enormemente (oltre 1.000 volte) la superficie effettiva per l'assorbimento della luce e si ottennero le prime celle con efficienze di conversione della luce in corrente elettrica intorno al  $7\%$ . Attualmente, i migliori dispositivi DSSC sono in grado di raggiungere un'efficienza prossima al  $12\%$  su scala di laboratorio, mentre gli analoghi moduli commerciali, hanno delle efficienze intorno al  $7\%$ . L'invenzione delle celle DSSC ha fruttato al prof. Grätzel nel 2010 il prestigioso Millennium Technology Prize.

Una cella DSSC, illustrata macroscopicamente in Fig. 3, è composta da due strati di vetro conduttore contenenti del  $\text{TiO}_2$  impregnato di colorante, da un elettrolita e da un contro elettrodo, contenente Pt come catalizzatore. Il suo funzionamento è schematizzato più in dettaglio sempre nella Fig. 3: (1) la luce passa attraverso il vetro conduttore, viene assorbita dal colorante (S), promuovendo un elettrone allo stato eccitato  $S^*$ ; (2) segue il trasferimento dell'elettrone eccitato alla banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$ , a più bassa energia, generando la forma ossidata del colorante ( $S^+$ ); (3) gli elettroni accumulati nel  $\text{TiO}_2$  vengono poi trasferiti all'elettrodo di lavoro e da qui, tramite un circuito esterno, al contro elettrodo (catodo); (4-5) gli elettroni arrivati al catodo, riducono il colorante ossidato ( $S^+$ ) allo stato fondamentale (S) attraverso un mediatore elettrolitico di ossido-riduzione, di solito la coppia ioduro/triioduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ), chiudendo il circuito. La coppia redox, che ha ceduto un elettrone al colorante, viene a sua volta rigenerata al catodo. Requisito fondamentale del colorante è che il suo stato eccitato ( $S^*$ ) abbia un'energia (orbitale LUMO) superiore alla banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$ , per consentire un'efficace iniezione elettronica, e che la sua forma ossidata ( $S^+$ ) abbia energia (orbitale HOMO) inferiore al potenziale redox dell'elettrolita, così da poter essere ridotto. Secondo questo meccanismo si ottiene un ciclo continuo auto-rigenerante che determina una circolazione di elettroni nel sistema e quindi corrente elettrica. Risulta evidente da quanto finora illustrato come, a differenza delle celle al silicio, in cui tutte le funzioni di generazione e trasporto di carica sono svolte dal semiconduttore, in una DSSC queste sono operate da diversi componenti sui quali si può intervenire per migliorare le prestazioni del dispositivo [6].



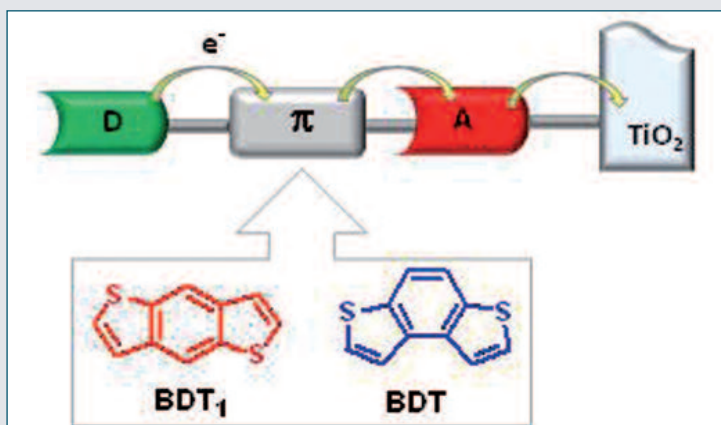


Fig. 4 - BDT<sub>1</sub> e BDT come spaziatori  $\pi$  in strutture push-pull

Lo studio delle celle DSSC rappresenta dunque un interessante esempio di ricerca multidisciplinare il cui successo è legato ad un'azione congiunta di chimici, fisici ed ingegneri chiamati ad affrontare e risolvere i vari problemi legati all'ottimizzazione dei dispositivi. L'apporto del chimico riguarda essenzialmente il colorante, che determina in modo significativo l'efficienza della cella essendo responsabile dell'assorbimento della luce solare e dell'inizio del processo di separazione delle cariche. Alcuni suoi requisiti fondamentali sono: un idoneo match dei livelli energetici, un elevato assorbimento della radiazione che deve coprire il più possibile la regione del visibile e anche parte del vicino infrarosso, e la stabilità termica e fotochimica.

I tradizionali coloranti (cromofori) per DSSC introdotti da Grätzel sono basati su complessi organometallici, in particolare complessi polipiridinici di rutenio [7] con i quali è stato possibile raggiungere efficienze dell'11-12% con una notevole stabilità a lungo termine.

Una seconda classe di coloranti completamente organici si è andata grandemente sviluppando negli ultimi anni [8]. L'interesse per le molecole organiche è legato ai loro numerosi vantaggi quali: a) elevati coefficienti di estinzione molare; b) sintesi e processi di purificazione semplici; c) notevole potenziale in termini di ingegneria molecolare; d) costo inferiore rispetto ai complessi di rutenio. Ad oggi, le efficienze ottenute con coloranti organici in DSSC hanno raggiunto il 9,8% su scala di laboratorio con prestazioni incoraggianti di stabilità a lungo termine. Infatti, la possibilità di modificare attraverso la sintesi chimica la struttura della molecola permette di modularne alcuni parametri fondamentali e quindi le proprietà. Risulta quindi evidente quanto determinante e stimolante possa essere il contributo della ricerca chimica e del chimico organico nel sintetizzare nuove strutture o modificare opportunamente molecole preesistenti così da migliorarne le prestazioni. In questo ultimo campo, si inserisce il lavoro di ricerca che da circa tre anni si svolge nei nostri laboratori presso l'Università degli Studi di Milano e il CNR-ISTM che prevede la progettazione, la sintesi e la caratterizzazione fotofisica

di nuovi cromofori organici, da impiegare come fotosensibilizzatori in celle solari DSSC. Il progetto prevede inoltre la valutazione dell'efficienza dei nuovi cromofori sintetizzati attraverso la fabbricazione di celle DSSC, sia a elettrolita liquido che a stato solido. Il lavoro del nostro gruppo di ricerca prevede la collaborazione con altri enti di ricerca ed Università Italiane: il CNR-ISTM di Perugia per la parte di design molecolare e i test preliminari in cella, l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) presso il Politecnico di Milano e l'Università di Milano-Bicocca per la caratterizzazione e l'ottimizzazione delle celle.

## Sintesi di cromofori organici a base benzoditiofenica e loro valutazione in celle DSSC

In generale i cromofori organici più efficienti sono strutture di tipo push-pull (Fig. 4), ovvero costituite da un sistema Donatore-Spaziatore-Acettore (D- $\pi$ -A), dove il gruppo D è generalmente una triarilammina,  $\pi$  è un sistema coniugato, di solito a base aromatica o eteroaromatica ed A il gruppo accettore che reca la funzione utile per l'aggancio al  $\text{TiO}_2$ , di solito il gruppo carbossilico di un residuo cianoacrilico. In letteratura è nota una grande varietà di strutture [8, 9] soprattutto contenenti come spaziatori sistemi eterociclici, fra cui quello di elezione, per le note caratteristiche elettroniche, è il tiofene. Una delle nostre idee sintetiche riguardo a strutture di tipo push-pull è stata quella di inserire come spaziatori i sistemi benzoditiofenici isomeri, a struttura lineare ed angolare, denominati BDT e BDT<sub>1</sub> (Fig. 4). Queste molecole hanno attratto la nostra attenzione perché, grazie alla loro struttura rigida, planare e completamente coniugata, presentano proprietà elettroniche interessanti, come elevata conduttività, mobilità elettronica e stabilità termica. Infatti, questi sistemi benzoditiofenici sono stati largamente impiegati come monomeri nella preparazione di materiali polimerici per applicazioni optoelettroniche [10], ma è noto solo un esempio di uso in strutture push-pull per DSSC [11].

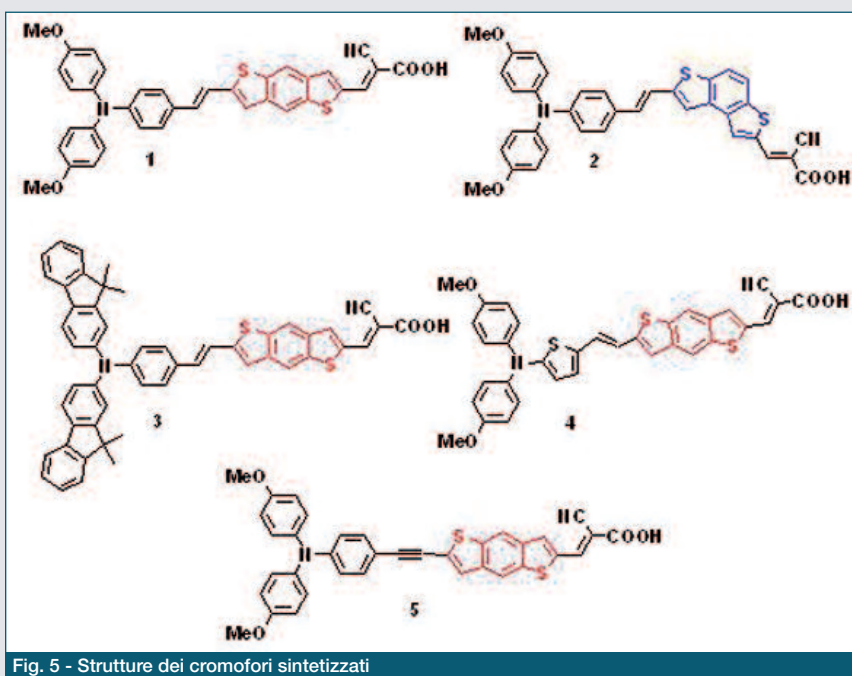


Fig. 5 - Strutture dei cromofori sintetizzati

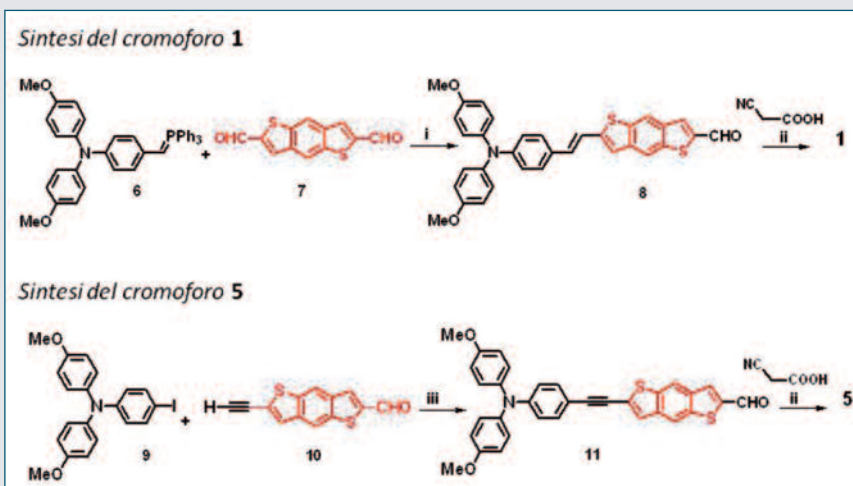


Fig. 6 - Schema di sintesi dei cromofori 1 e 5: i)  $K_2CO_3$ , 18-crona-6, DMF 20 h, t.a.; ii)  $CH_3CN$ , piperidina, 4 h, 80 °C; iii)  $PdCl_2$ , CuI,  $Et_3NH$ , DMF, 80 °C 60 min. MW

Il progetto di ricerca in corso nei nostri laboratori riguarda in generale lo studio delle prestazioni di questi sistemi benzoditiofenici in cromofori push-pull organici a struttura triarilamminica, in cui vengono variati sistematicamente i gruppi donatori e accettori al fine di individuare le relazioni tra la struttura e i parametri fotofisici, di efficienza in cella e di stabilità. Il design molecolare dei nuovi coloranti, di cui si riportano alcuni esempi in Fig. 5, è stato assistito da calcoli computazionali svolti in collaborazione con il gruppo di Filippo De Angelis (CNR-ISTM, Perugia), per la predizione delle proprietà fotofisiche e dell'energetica dei livelli eccitato e fondamentale delle molecole progettate, che hanno permesso di selezionare i candidati potenzialmente interessanti. I calcoli computazionali sono stati eseguiti dapprima per i coloranti 1 e 2 che differiscono solo per il diverso spaziatore benzoditiofenico: a geometria lineare (BDT<sub>1</sub>) nel composto 1 e angolare (BDT) nel derivato 2 e che possono considerarsi i capostipiti della serie.

Dai calcoli DFT/TDDFT è stato possibile delucidare la struttura molecolare ed elettronica e lo stato eccitato delle due molecole che sono entrambe caratterizzate dalla coplanarità tra il doppietto libero dell'atomo di azoto del gruppo arilamminico, lo spaziatore ed il gruppo accettore cianacrilico, che garantisce forte coniugazione attraverso la molecola. È stato anche verificato che gli orbitali HOMO e LUMO dei due coloranti hanno distribuzione e valori energetici favorevoli sia all'iniezione elettronica nel  $TiO_2$  che alla rigenerazione del colorante allo stato fondamentale. Questo studio ha inoltre permesso di selezionare il benzoditiofene lineare (BDT<sub>1</sub>) come il miglior sistema spaziatore grazie alla migliore delocalizzazione elettronica. È stata quindi estesa la sintesi di molecole contenenti il BDT<sub>1</sub> ai derivati 3-5 (Fig. 5).

I derivati 1-4 sono caratterizzati dalla presenza del doppio legame come ponte fra la porzione triarilamminica ed il benzoditiofene, che nel derivato 5 è sostituito da un triplo legame. Le molecole 3 e 4 presentano anche modifiche nella parte triarilamminica ovvero un sostituito fluorenilico per il derivato 3 ed un tiofene nel derivato 4. Lo schema sintetico scelto per la preparazione dei derivati 1-4 è riportato a titolo di esempio per il composto 1 (Fig. 6) e prevede una reazione di Wittig

fra l'ilide di fosforo 6 ed uno dei due gruppi formilici della 2,6-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfendicarbaldeide 7. L'intermedio aldeidico 8 così ottenuto, per condensazione con acido cianacetico in presenza di piperidina come base porta al prodotto 1. In maniera analoga sono stati preparati i coloranti 2-4. La sintesi del prodotto 5, contenente il triplo legame (Fig. 6), ha invece come passaggio chiave una reazione di coupling di Sonogashira fra i derivati 9 e 10. Nuovamente la reazione del gruppo formilico nell'intermedio 11 con acido cianacetico conduce al prodotto atteso 5.

Alla fase sintetica è seguita la completa caratterizzazione analitica, fotofisica ed elettrochimica della molecole preparate, quest'ultima eseguita in collaborazione con Patrizia Mussini dell'Università di Milano.

Come già accennato, una delle caratteristiche importanti

per un fotosensibilizzatore è di avere un maggior assorbimento della radiazione nella regione del visibile e del vicino infrarosso ed in Fig. 7 sono riportati gli spettri di assorbimento della serie di coloranti, da cui si osserva che i coloranti 1 e 4 sono i più promettenti in termini di coefficiente e range di assorbimento.

Si è passati quindi a valutare in modo preliminare l'efficienza dei colo-

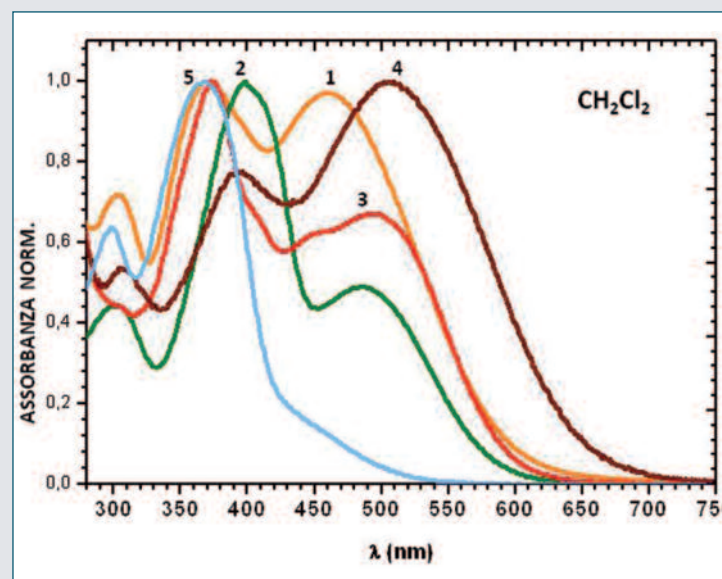


Fig. 7 - Spettri di assorbimento dei cromofori 1-5 in  $CH_2Cl_2$

Tab. 1 - Parametri fotovoltaici di cella dei cromofori 1-5

Colorante	$J_{sc}$ [ $mA\ cm^{-2}$ ]	$V_{oc}$ [mV]	FF	$\eta$ [%]
1	11,1	640	0,66	5,0
2	7,9	670	0,67	3,6
3	7,7	634	0,71	3,5
4	8,1	605	0,71	3,5
5	6,1	647	0,73	2,9

ranti in piccole celle DSSC da laboratorio (non ottimizzate) costruite presso i laboratori di Filippo De Angelis che ne hanno evidenziato buone potenzialità, confermate anche da una serie di misure successive effettuate presso i laboratori del Prof. Alessandro Abbotto dell'Università di Milano Bicocca. Nella Tab. 1 vengono riportati i parametri caratterizzanti le prestazioni dei cromofori in cella; l'efficienza, indicata con  $\eta$ , è determinata in base ai parametri indipendenti di cella secondo la formula  $\eta = (J_{SC} \times V_{OC} \times FF) / P_{in}$ , dove  $J_{SC}$  è la corrente di cortocircuito ed è correlata alle proprietà ottiche del colorante;  $V_{OC}$  è il voltaggio a circuito aperto ed è correlato, in prima approssimazione, al semiconduttore ed all'elettrolita; FF è il fill factor ed è essenzialmente un'indicazione della qualità della cella (definito dal rapporto tra la potenza massima erogata della cella e la potenza teorica della stessa che è pari a 1); valori di FF tra 0,85-0,89 sono tipici per celle inorganiche, mentre valori tra 0,65-0,75 sono buoni valori in sistemi organici;  $P_{in}$  è l'intensità della luce incidente. I dati ottenuti dimostrano che tutti i coloranti sono in grado di generare corrente con dei buoni fill factor. L'efficienza migliore, ottenuta con il colorante **1**, sebbene inferiore ai massimi raggiunti fino ad ora con molecole organiche, lo identifica come il derivato più promettente su cui verranno mirate le opportune modifiche strutturali così da ottenere molecole con migliori caratteristiche. I risul-



Grätzel bag

tati di questa ricerca sono stati oggetto di deposito di brevetto italiano ed di sua estensione PCT [12].

## Conclusioni

Come già sottolineato il fotovoltaico di terza generazione si configura più che mai come un campo di ricerca moderno ed interdisciplinare in cui il successo dipende fortemente dall'azione congiunta e complementare di esperti in varie discipline scientifiche. Nonostante le tecnologie OPV e DSSC presentino ancora dei limiti rispetto al fotovoltaico convenzionale, le prospettive di miglioramento sono ampie. Importanti sono gli sforzi innovativi che numerose aziende, anche italiane, stanno compiendo per rendere possibile la loro commercializzazione su larga scala. In particolare per le DSSC molte delle problematiche iniziali, come la bassa efficienza, stabilità e durata nel tempo, hanno visto dei miglioramenti significativi, che ne fanno prospettare a breve termine una più ampia diffusione. Celle DSSC su supporto flessibile sono state inserite in oggetti di uso quotidiano, quali borse, zaini ed abbigliamento fornendo energia per la ricarica di cellulari, computer, luci led ecc. Inoltre le caratteristiche di semitrasparenza, controllo dei colori e adattamento architettonico, oltre che di economicità, rendono celle e moduli DSSC ideali per l'utilizzo sia in interni che nelle facciate di vetro degli edifici.

## Bibliografia

- [1] Renewable Energy Road Map, "Renewable energies in the 21<sup>st</sup> century: Building a more sustainable future". Communication from the commission to the council and the European Parliament, 10 January 2007.
- [2] V. Balzani *et al.*, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(2), 80; *ibid.*, **94**(3), 84.
- [3] A.R. Jha, *Solar Cell Technology and Applications*, CRC Press, Boca Raton FL, 2009. ISBN 978-1-4200-8177-0
- [4] F.A. Nuesch, *et al.* (Eds.), *Organic Photovoltaics and Dye Sensitized Solar Cells*, in *Solar Energy*, 2011, **85**(6).
- [5] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [6] A. Hagfeldt *et al.*, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [7] Md. K. Nazeeruddin *et al.*, *Solar Energy*, 2011, **85**, 1172.
- [8] a) A. Mishra *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 2474; b) J.T. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8734.
- [9] Z. Ning, H. Tian, *Chem. Commun.*, 2009, 5483.
- [10] L. Huo, J. Hou, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 2453.
- [11] X. Hao *et al.*, *Org. Lett.*, 2011, **13**(20), 5424.
- [12] S. Maiorana *et al.*, *Pat. Appl.*, 2011, MI2011A000184.

# ABSTRACT

## Benzodithiophene-based Organic Photosensitizers for Grätzel Solar Cells

Dye sensitised solar cells (DSSC or Grätzel cells) are photovoltaic devices of last generation in which a chromophore (dye), anchored on mesoporous TiO<sub>2</sub> semiconductor, absorbs the light promoting current circulation. A way to improve the DSSC efficiency is the possibility of modulating the chromophore properties by chemical design. A series of novel benzodithiophene-containing organic dyes have been synthesized and their opto-electronic properties and DSSC cell performances investigated.