



ENERGIA, LUCE E CHIMICA

**Università della Basilicata
Dipartimento di Scienze
Potenza, 26-27 marzo 2014**

Angela De Bonis



Motivazione

Multidiscinarietà

La scelta di parlare della cella di Gratzel è legata alla multidisciplinarietà dell'argomento. La ricerca in questo campo coinvolge questioni di elettrochimica, scienza dei materiali, paralleli con argomenti di biologia, le leggi fisiche alla base del trasferimento di carica, la sintesi di nuove molecole di colorante e l'impatto socioeconomico dell'utilizzo dell'energia solare.

Legame tecnologia-scienza di base

Attraverso questo progetto gli studenti potranno comprendere come lo sviluppo di nuovi dispositivi commerciali richiedano ampie conoscenze della scienza di base.

Argomento attuale

Coinvolgere gli studenti in problematiche di ricerca rilevanti ed al passo con i tempi in modo che possano interessarsi agli studi scientifici.

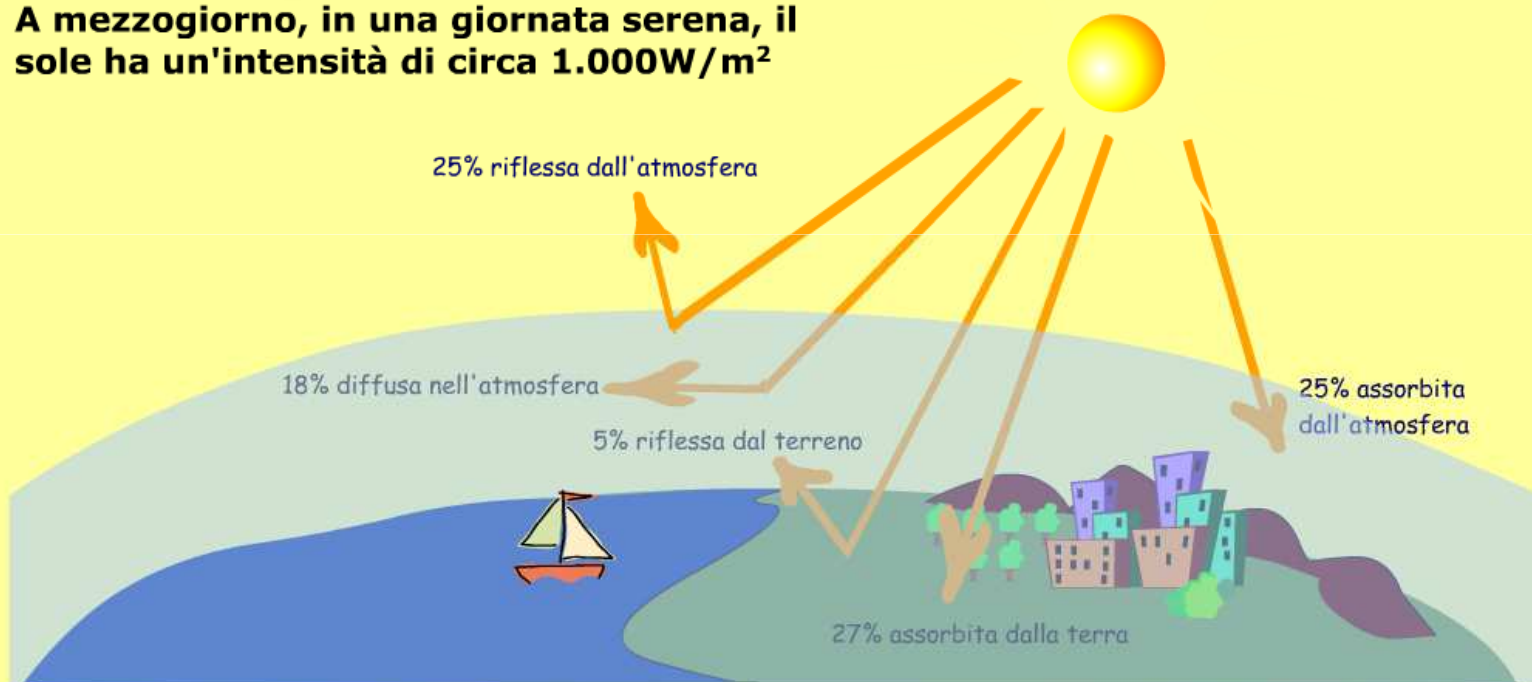


PARLIAMO DI ENERGIA.....

- Le necessità energetiche mondiali vengono soddisfatte in maniera preponderante usando risorse non rinnovabili come carbone, petrolio e gas naturali, con i noti risvolti dal punto di vista ambientale e la durata finita delle risorse stesse. Al contrario le risorse rinnovabili sono costantemente (solare, eolico, biomasse, idrogeno, energia geotermica..) rigenerate.
- L'energia di meno di un'ora di luce solare è pari al consumo mondiale annuo di energia. Così se una parte dell'energia solare che raggiunge la terra potesse essere conservata sarebbe possibile risolvere buona parte della richiesta energetica e dei problemi legati all'inquinamento e alla scarsità dei combustibili fossili.

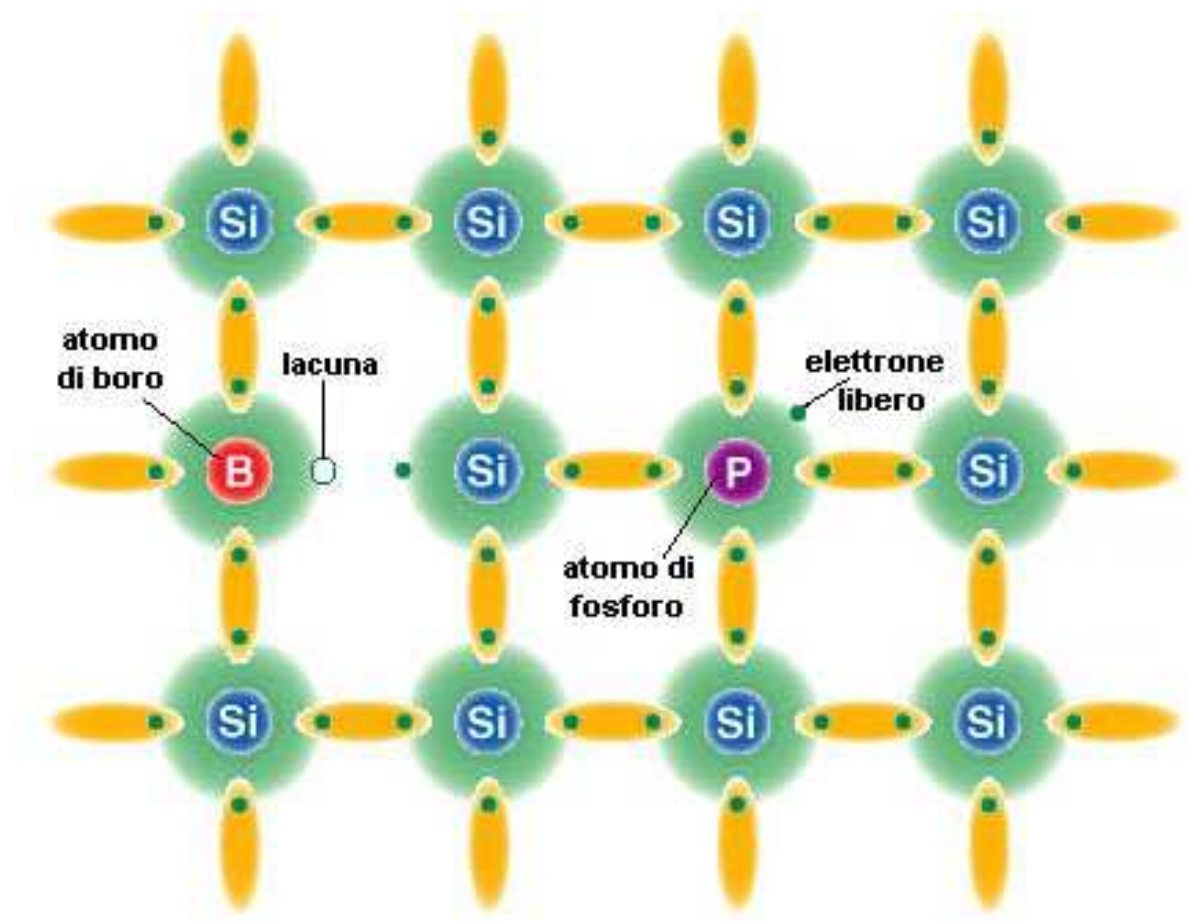
ENERGIA LUMINOSA

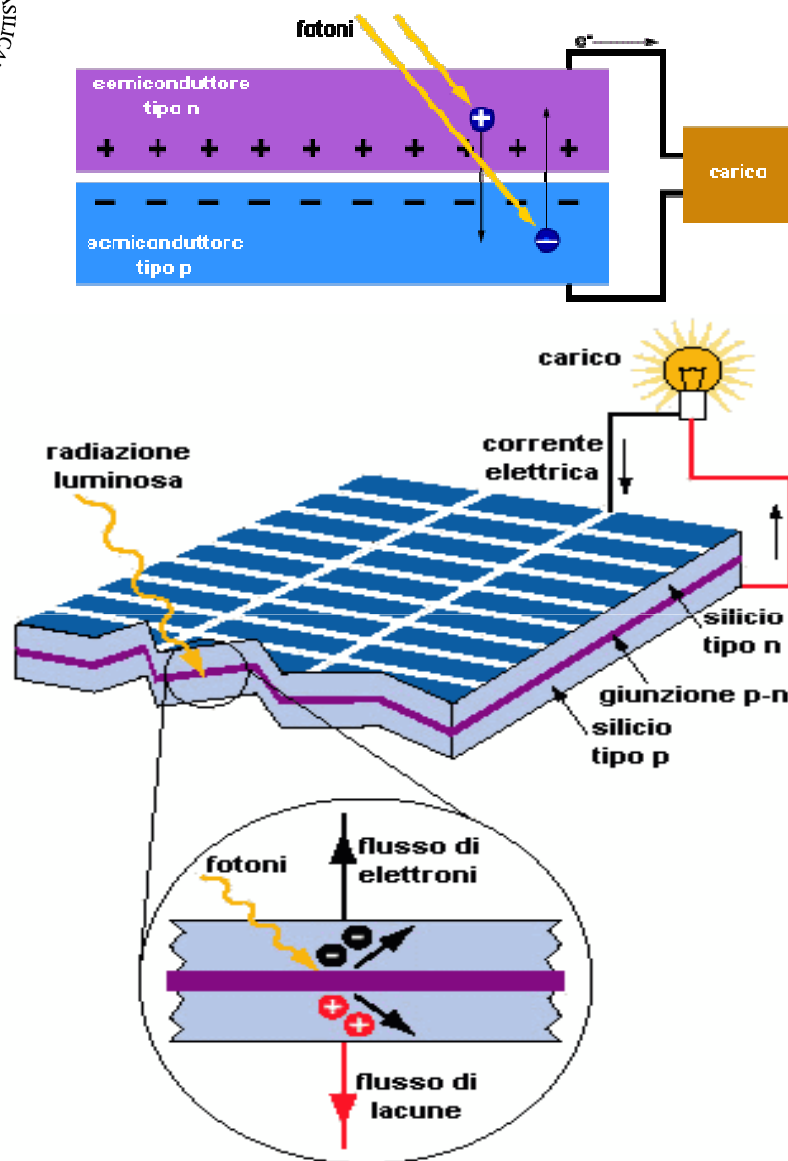
**L'energia solare che arriva sulla Terra è pari a circa 15.000 volte l'attuale consumo energetico mondiale.
A mezzogiorno, in una giornata serena, il sole ha un'intensità di circa $1.000\text{W}/\text{m}^2$**



In Italia, l'irraggiamento medio annuale varia dai $3,6\text{kWh}/\text{m}^2/\text{giorno}$ della pianura padana ai $4,7\text{kWh}/\text{m}^2/\text{giorno}$ del centro Sud e ai $5,4\text{kWh}/\text{m}^2/\text{giorno}$ della Sicilia.

IL FOTOVOLTAICO SOLARE





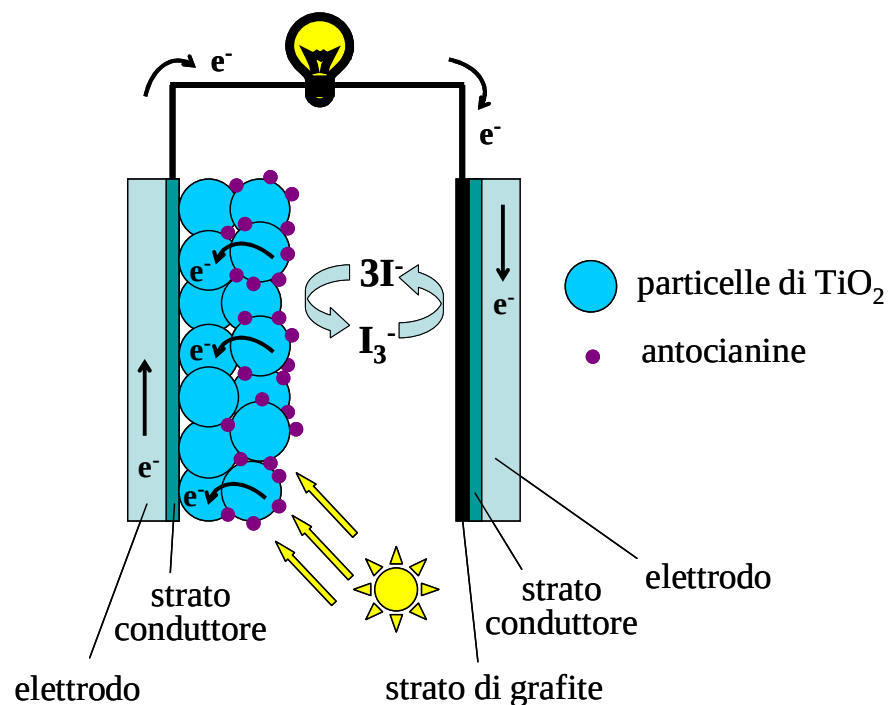
La conversione da luce a energia elettrica effettuata dalla cella fotovoltaica avviene essenzialmente perché questi portatori di carica liberi (elettroni e lacune), generati dalla luce, sono spinti in direzioni opposte dal **campo elettrico interno** creato attraverso la giunzione di due semiconduttori drogati in modo diverso.

Una volta attraversato il campo, le cariche non tornano più indietro, perché il campo impedisce loro di invertire la marcia.

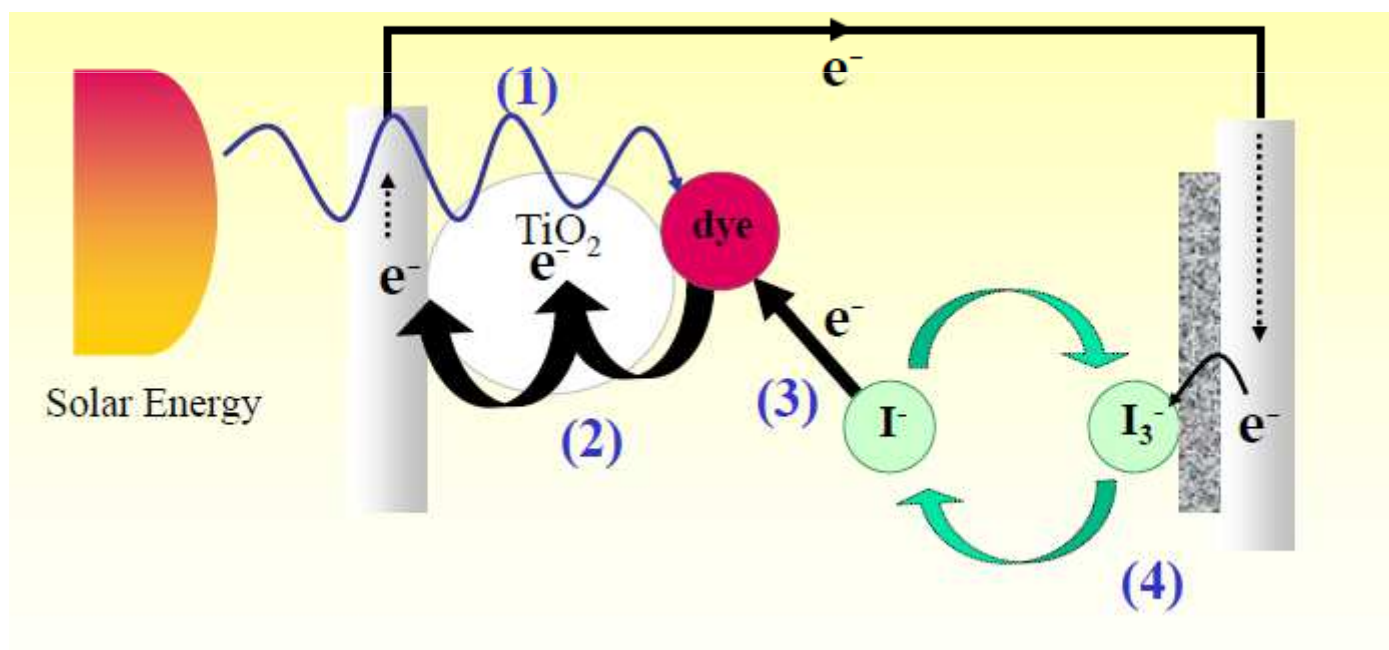
Le cariche positive (lacune) sono spinte verso un lato della cella e le cariche negative (elettroni) verso l'altro. Se le due facce (inferiore e superiore della cella) sono collegate mediante un conduttore, le cariche libere lo attraversano e si osserva una corrente elettrica. Fino a quando la cella resta esposta alla luce, l'elettricità fluisce sotto forma di corrente continua

CELLA DI GRATZEL (DSSC): COME E' FATTA

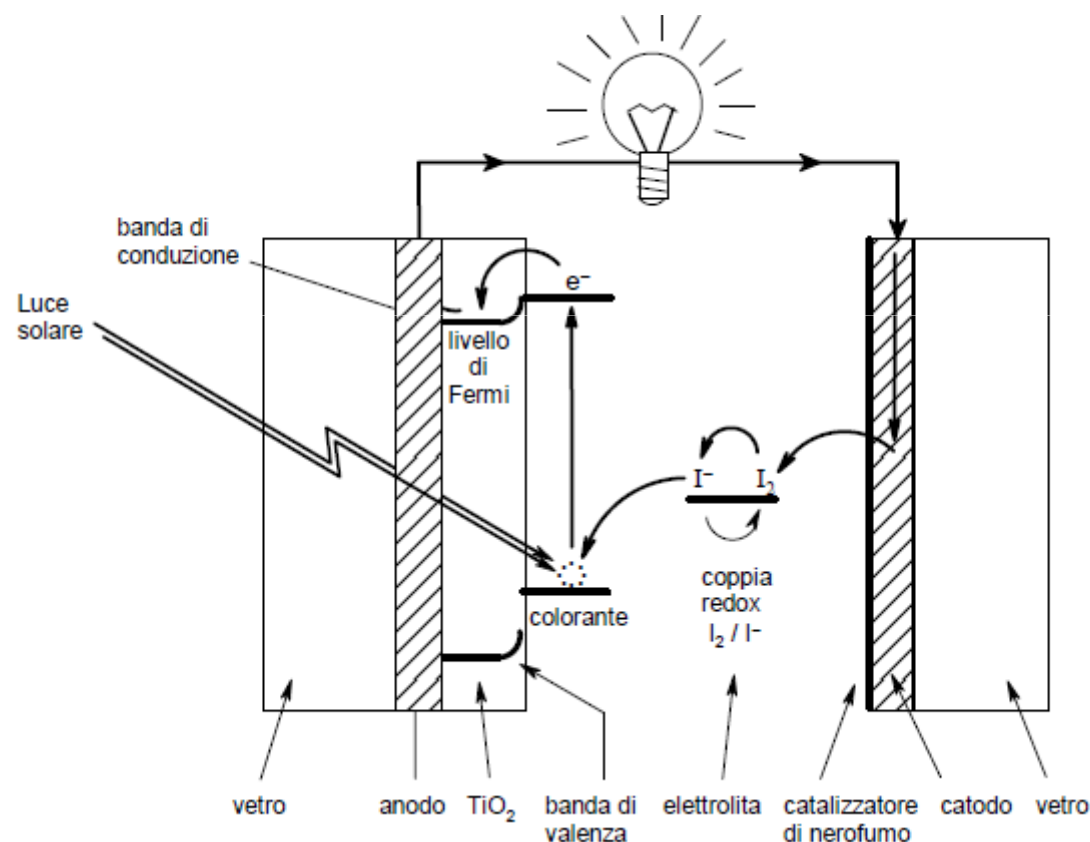
Le cella di Gratzel ha una struttura simile a una cella elettrochimica, formata da due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica e quindi conduttrice. Un elettrodo (anodo) è costituito dall'ossido di titania monocristallino in cui è disposto il pigmento su questo elettrodo avviene una reazione di ossidazione, l'altro elettrodo è formato da uno strato grafite che agisce da catodo (collettore di elettroni).



- 1) La luce solare colpisce la molecola di colorante eccitando gli elettroni della molecola, che vengono emessi per effetto fotoelettrico;
- 2) Gli elettroni eccitati si muovono nella banda di conduzione dell'ossido di titanio fino ad arrivare all'elettrodo conduttore. Da qui possono migrare attraverso il circuito esterno fino al controelettrodo trasformando l'energia luminosa in energia elettrica.
- 3) Il colorante viene rigenerato nel suo stato iniziale dalla molecola di ioduro che cede uno dei suoi elettroni a formare il triioduro (ossidazione)
- 4) La molecola di triioduro è ridotta a ioduro dagli elettroni ceduti dallo strato di grafite.



1. colorante + luce $\rightarrow$ colorante eccitato
2. colorante eccitato + $\text{TiO}_2 \rightarrow e^-(\text{TiO}_2) + \text{colorante ossidato}$
3. $e^-(\text{TiO}_2) \rightarrow \text{TiO}_2 + e^- (\text{C.E.})$
4. colorante ossidato + $3/2 \text{I}^- \rightarrow \text{colorante} + \frac{1}{2} \text{I}_3^-$
5. $\frac{1}{2} \text{I}_3^- + e^- (\text{C.E.}) \rightarrow 3/2 \text{I}^-$



Il potenziale massimo prodotto dalla cella è pari alla differenza di energia tra il livello di Fermi dell'ossido e il potenziale della coppia redox I_2/I^-

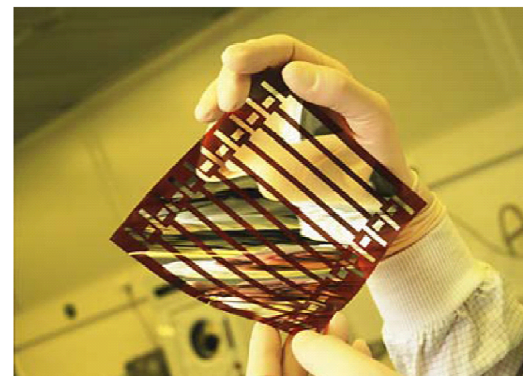
Celle solari organiche

Vantaggi

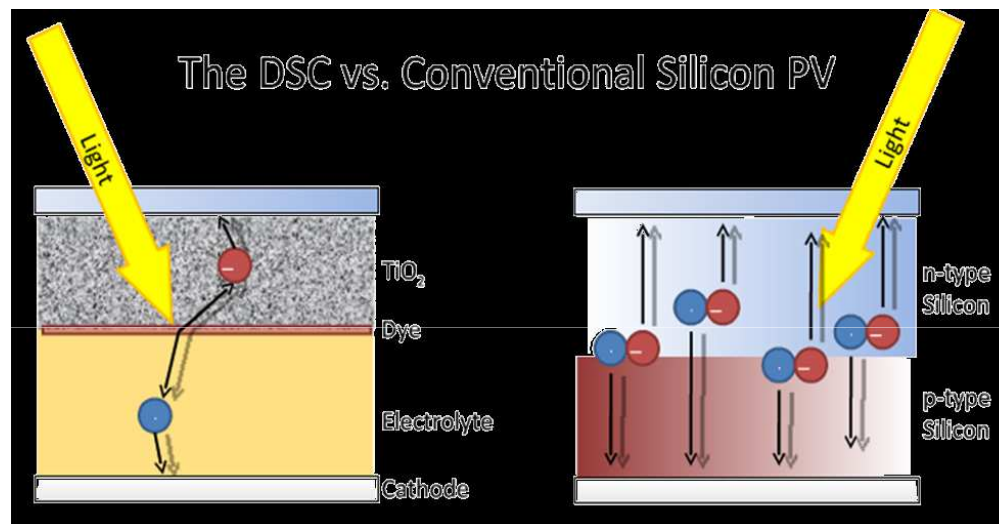
- Processo di realizzazione semplice;
- Possibilità di realizzare dispositivi flessibili e leggeri;
- Ampio range di assorbimento;
- Materiali economici.

Svantaggi

- Tecnologia poco avanzata;
- Basse efficienze rispetto alle celle solari inorganiche;
- Breve tempo di vita, facile degradazione.



Celle solari: fotovoltaico vs organico



	Semiconductor solar cells	DSSC
Transparency	Opaque	Transparent
Pro-Environment (Material & Process)	Normal	Great
Power Generation Cost	High	Low
Power Generation Efficiency	High	Normal
Color	Limited	Various



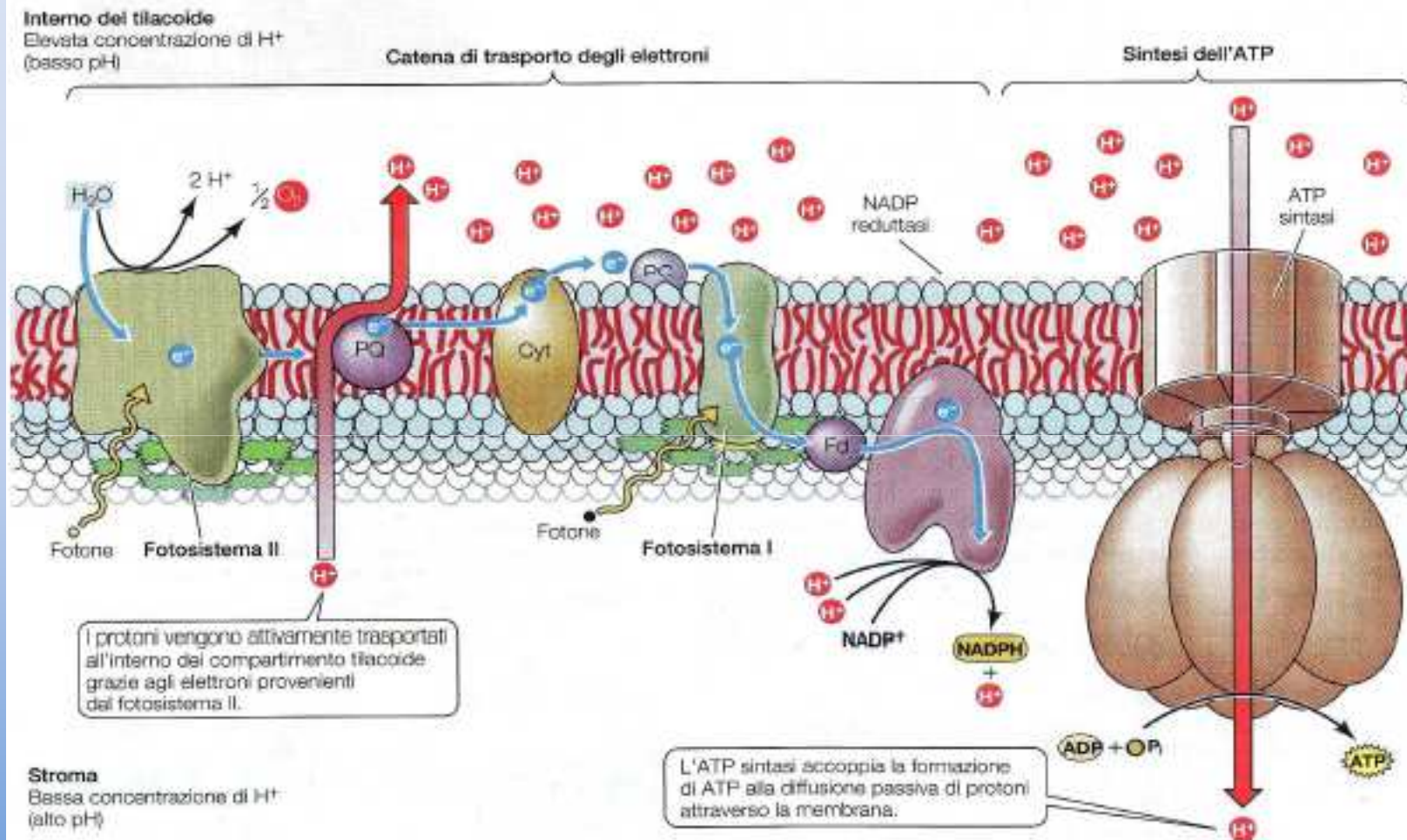
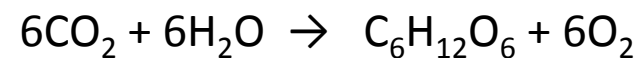
COME NASCE L'IDEA DELLE CELLE DSSC

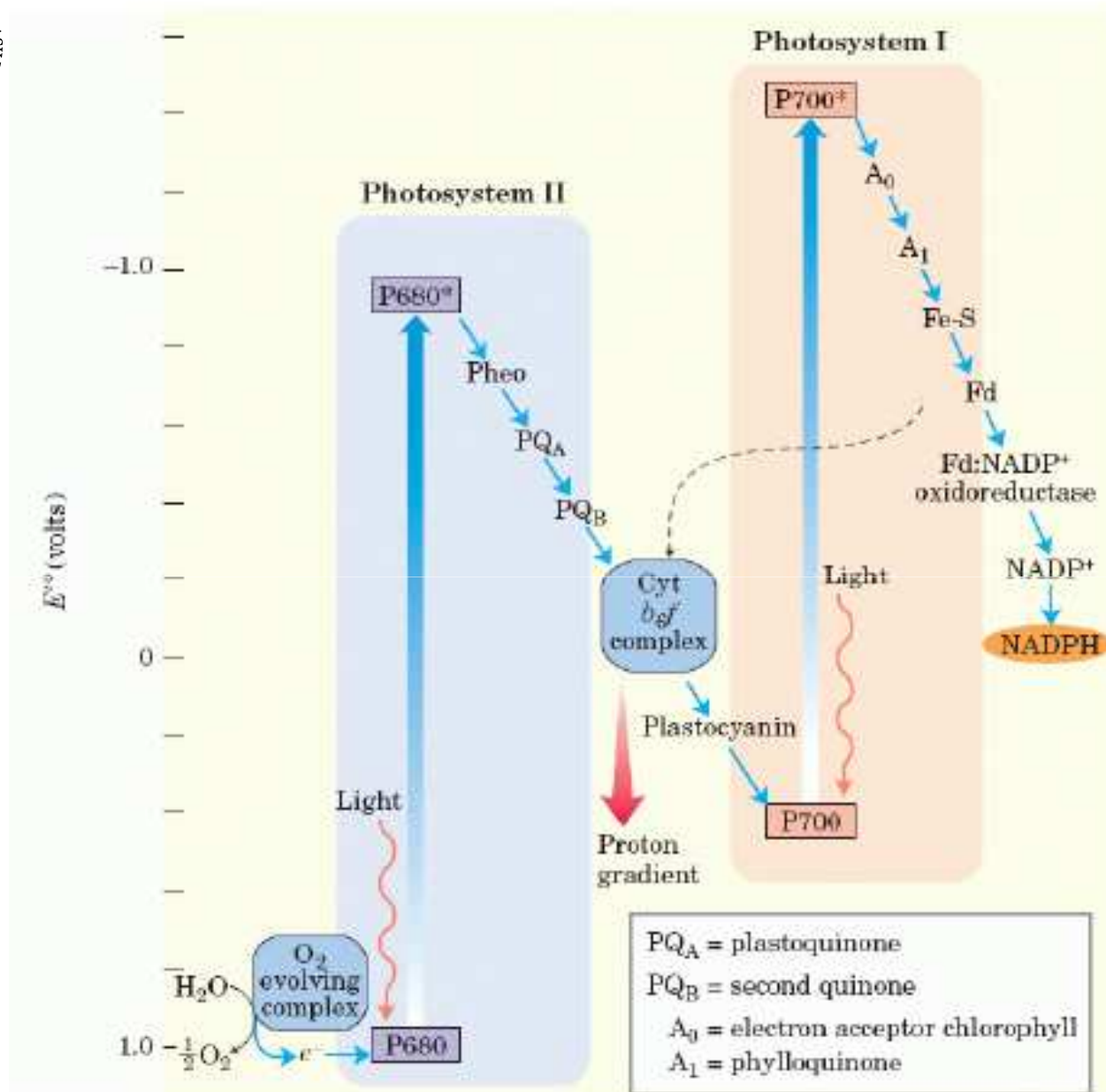
Nelle celle di Gratzel si utilizzano sostanze che possono mimare la fotosintesi, sfruttando l'energia derivante dal Sole, trasformandola in energia elettrica.

Nel suo funzionamento la cella richiama la fotosintesi in quanto

- 1) Usa un colorante organico analogo alla clorofilla per assorbire la luce ed innescare un flusso di elettroni
- 2) Usa strati multipli per amplificare l'assorbimento della luce e la raccolta degli elettroni

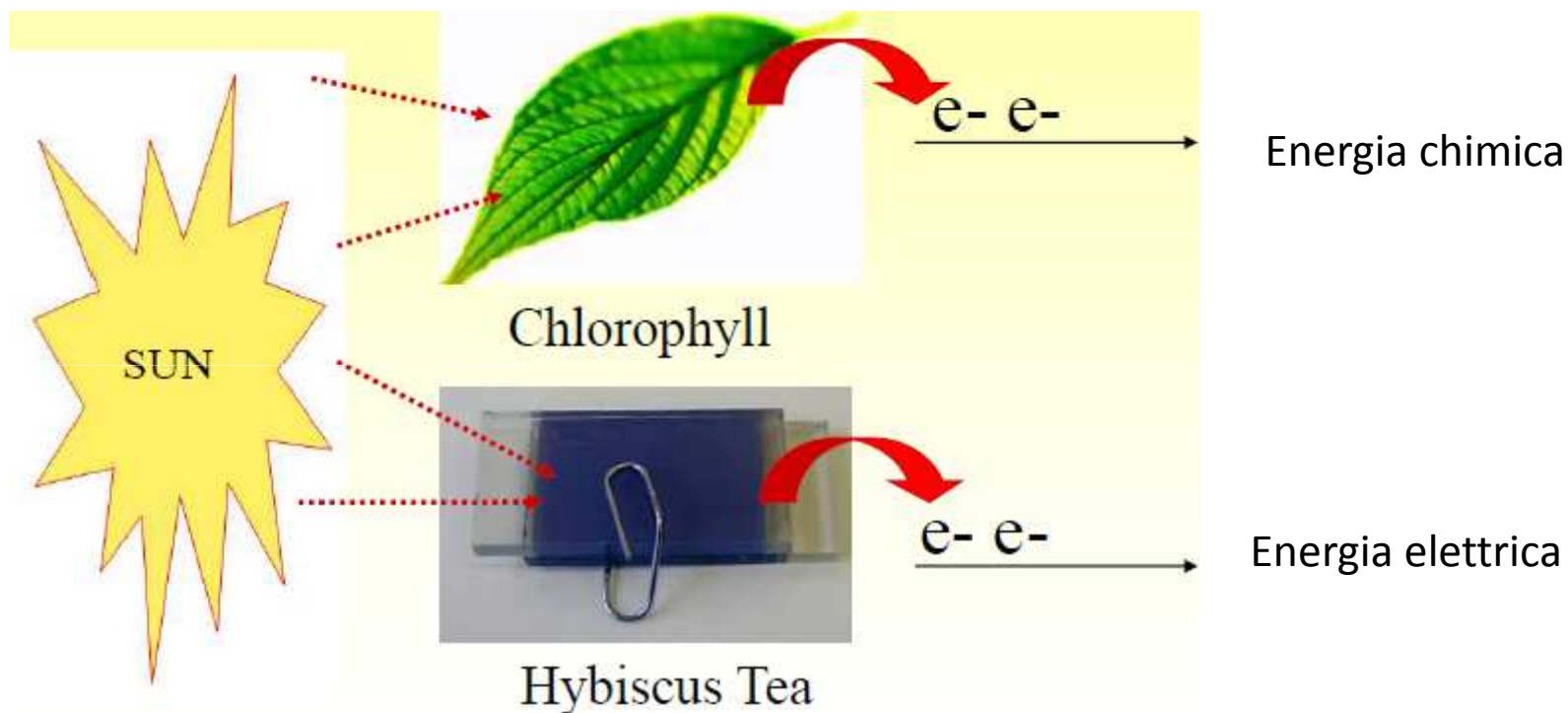
Sistema	Cella di Graetzel	Fotosintesi
Accettore di elettroni	Nanoparticelle TiO_2	$\text{NADP}^+ \text{ CO}_2$
Donatore di elettroni	Elettrolita Ioduro/Triioduro	$\text{H}_2\text{O/O}_2$
Molecola che assorbe fotoni	Colorante organico	Clorofilla





La cella di Gratzel e la fotosintesi clorofilliana

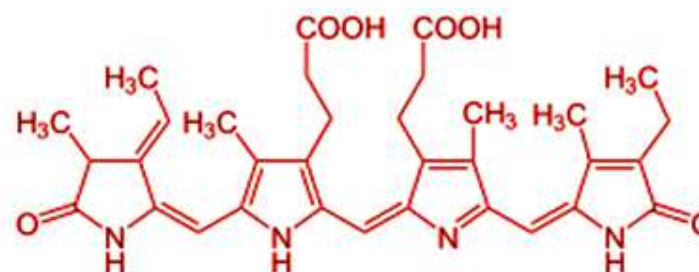
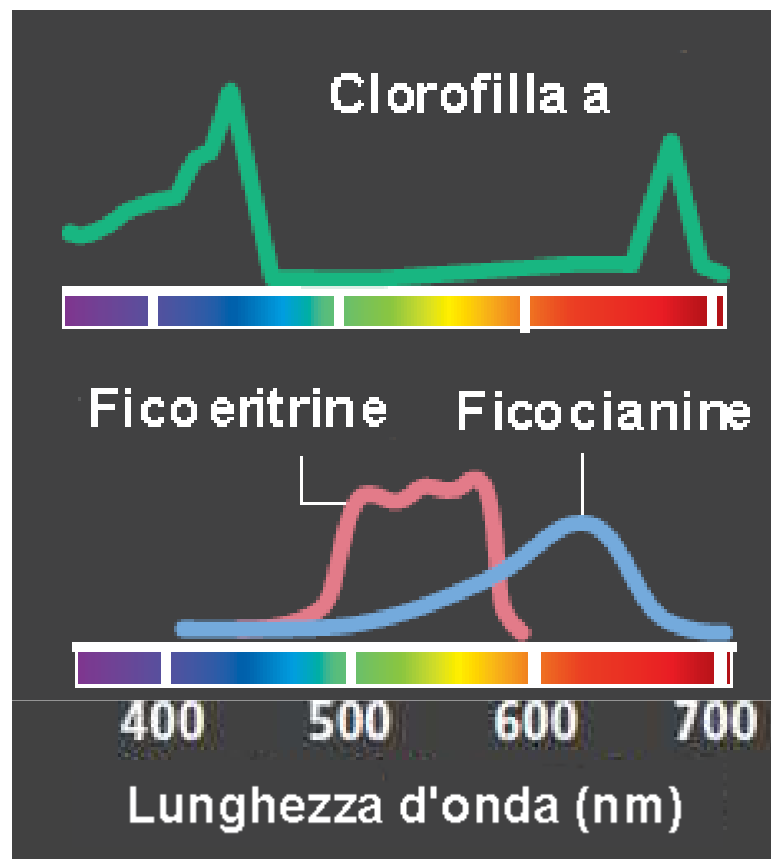
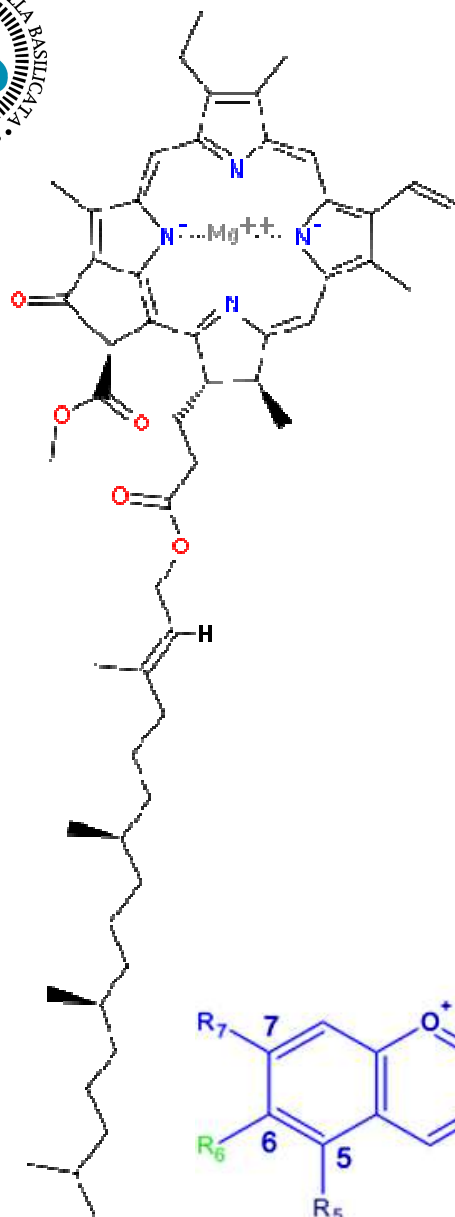
La cella di Graetzel si ispira ai principi della fotosintesi che avviene tramite la luce assorbita da molecole di clorofilla disposte attorno a centri di reazione che agiscono da antenne per raccogliere la radiazione luminosa.

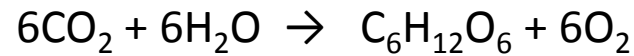


Nella cella di Graetzel la funzione della clorofilla viene svolta dal colorante (naturale o di sintesi).

La luce induce l'eccitazione della molecola dal suo stato fondamentale a quello eccitato



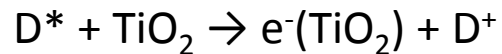




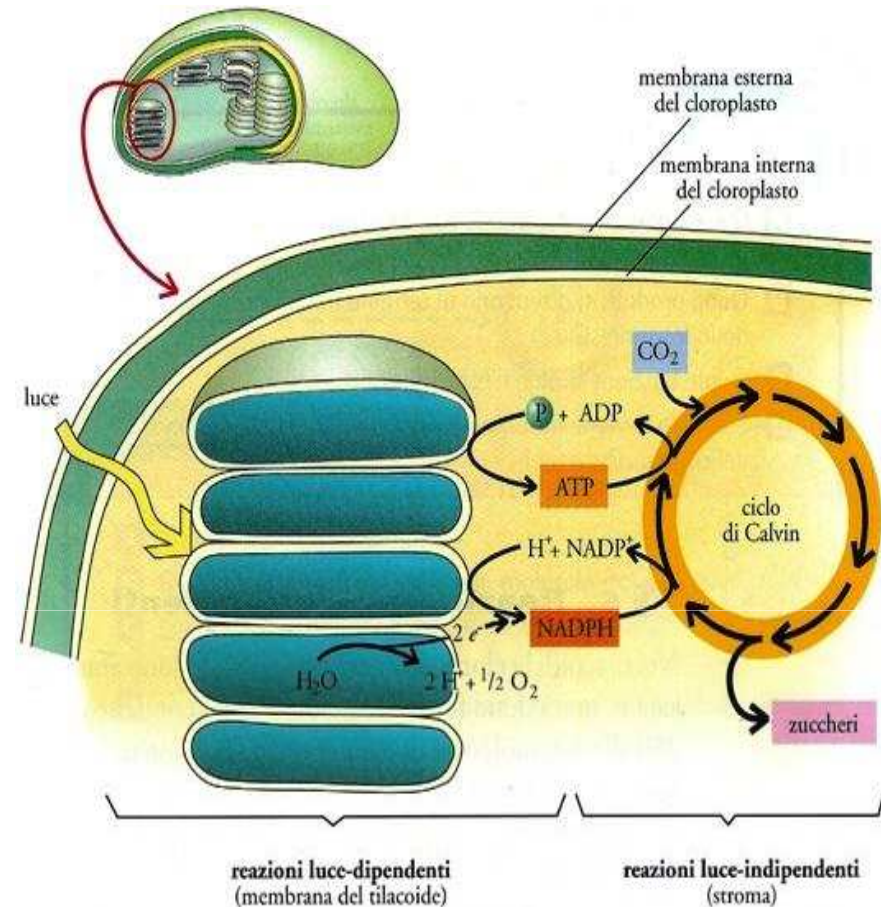
Nella **fotosintesi** l'energia luminosa si trasforma in energia chimica; le reazioni avvengono nei *cloroplasti* con produzione di H^+ per la sintesi, con la CO_2 , dei **carboidrati (energia immagazzinata)**.

Nella **cella** invece l'energia luminosa si trasforma direttamente in **energia elettrica** per un "immediato" utilizzo

Nella **cella** l'elettrone viene trasferito dal colorante al titanio (**semiconduttore**):



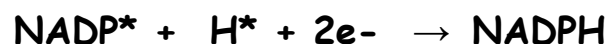
La funzione del titanio nella **fotosintesi** viene svolta dai **trasportatori di e^-** presenti nella **membrana** del tilacoide all'interno del cloroplasto.





Il meccanismo delle trasformazioni coinvolte nella fotosintesi

Gli ioni H^+ attraversano la membrana del tilacoide per permettere la reazione:

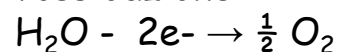


il NADPH reagisce con il biossido di carbonio per la sintesi dei carboidrati.

Nella **cella** avviene l'ossidazione dell I^-

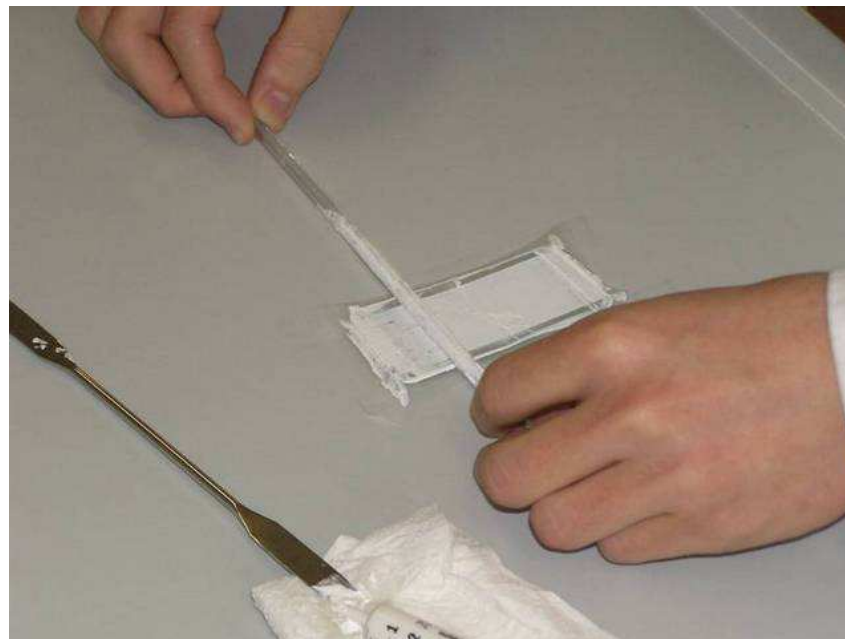


Allo stesso modo nel **fotosistema II** della fotosintesi, i **trasportatori di e^-** , tramite una serie di reazioni redox, si ottiene l'ossidazione:



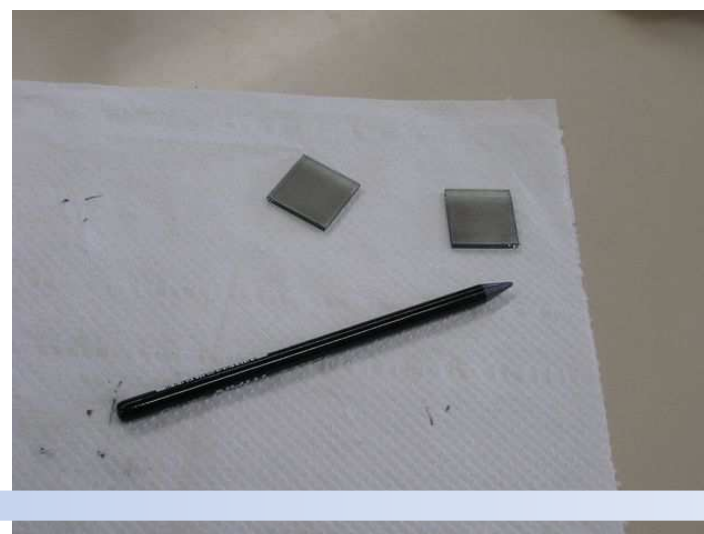
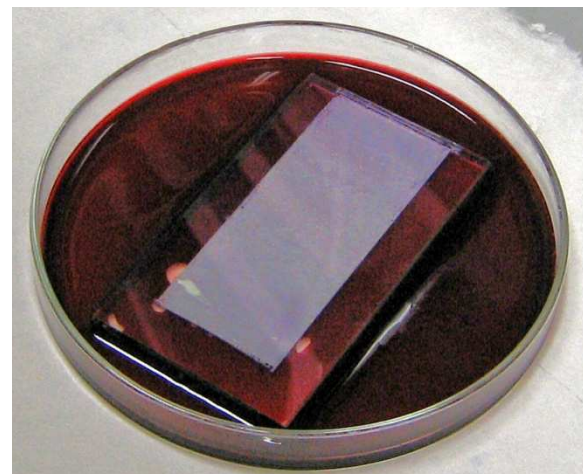
Sistema	Cella di Graetzel	Fotosintesi
Accettore di elettroni	Nanoparticelle TiO_2	$NADP^+ CO_2$
Donatore di elettroni	Elettrolita Ioduro/Triioduro	H_2O/O_2
Molecola che assorbe fotoni	Colorante organico	Clorofilla

Preparazione del film di Biossido di Titanio

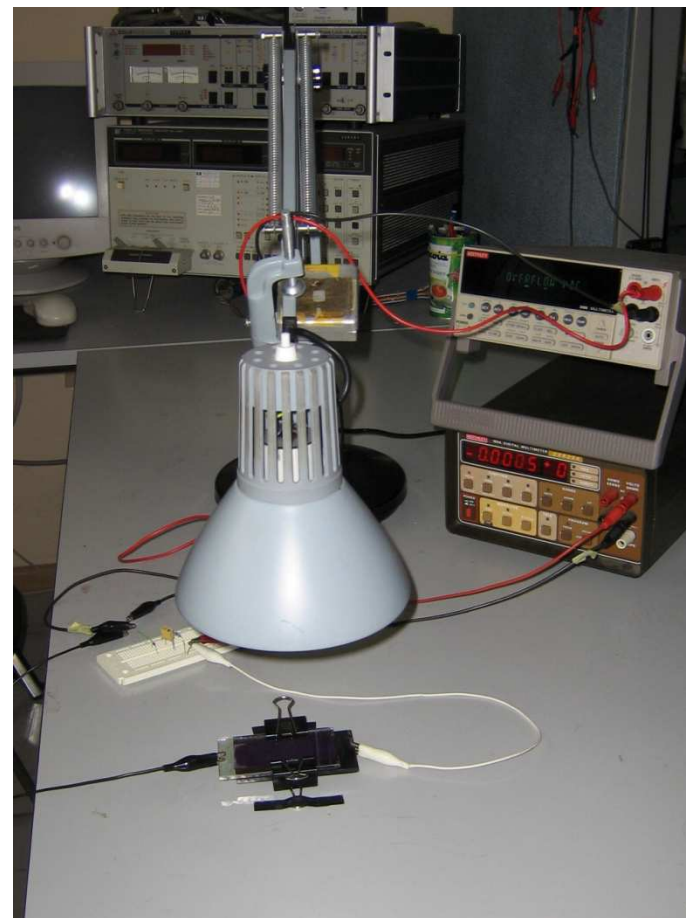
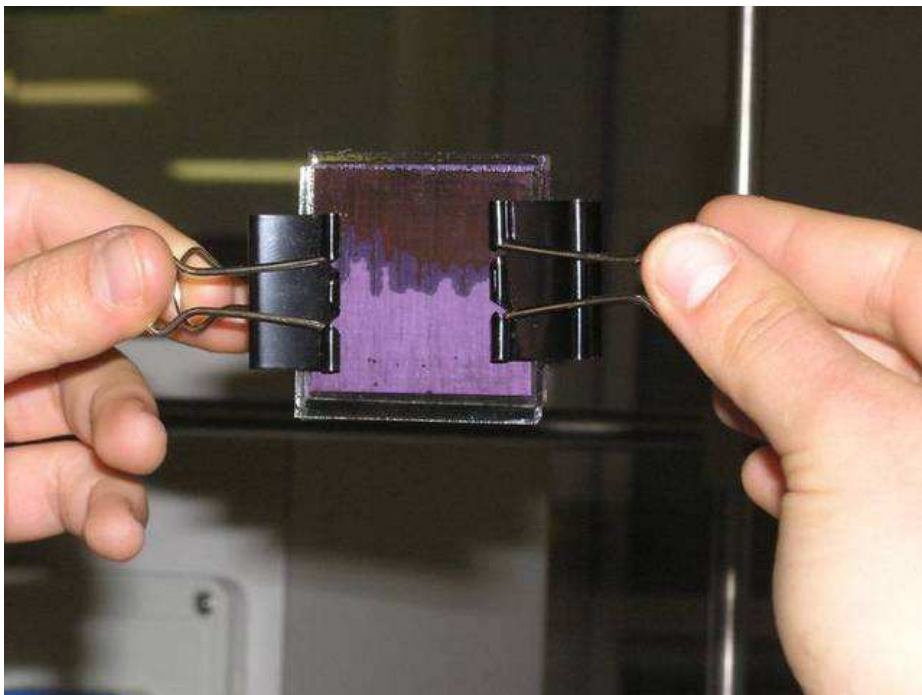




Preparazione della tintura antocianina e immersione del vetrino. Preparazione del controelettrodo



Assemblaggio della cella e caratterizzazione del dispositivo



Il colorante



Infuso di Hybiscus
Polvere Turmerica
Mirtilli rossi e neri
Pelli di cipolla
Lamponi





SCELTA DEL COLORANTE:

Un criterio fondamentale è che il **trasferimento elettronico** alla banda di conduzione della titania avvenga molto più velocemente del processo di ritorno allo stato fondamentale della molecola del pigmento. Il colorante deve possedere gruppi funzionali adatti ad indurre un accoppiamento efficiente tra il suo stato eccitato e la banda di conduzione del semiconduttore.

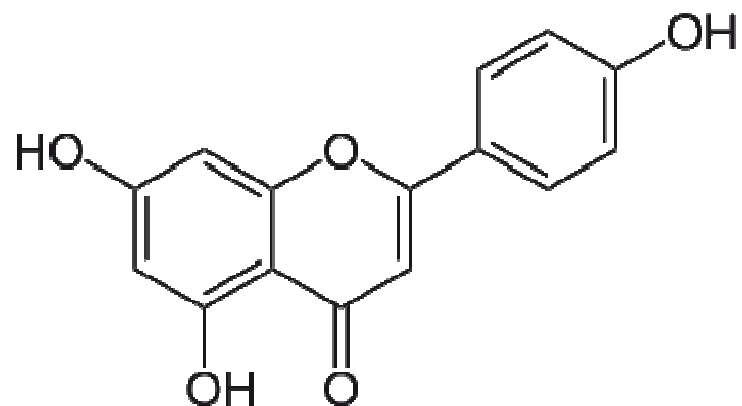


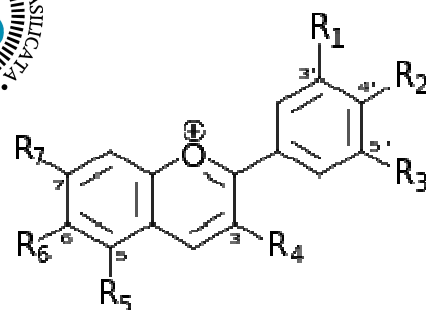
I flavonoidi (polifenoli) costituiscono una delle classi di composti più caratteristiche nelle piante superiori. Molti flavonoidi sono facilmente riconoscibili come pigmenti florali nella maggior parte delle [angiosperme](#). D'altro canto la loro distribuzione non è limitata ai fiori ma include tutte le parti della pianta, in particolare frutti e foglie. La loro colorazione dipende da vari fattori tra cui il pH o la presenza di metalli. I pigmenti blu si formano per chelazione con certi ioni metallici (ad esempio Fe^{3+} o Al^{3+}).

Un gruppo specifico di flavonoidi, le [antocianine](#), è responsabile per i colori rosso, blu e violetto di fiori e frutta ed è quindi importantissimo come mediatore dell'impollinazione.

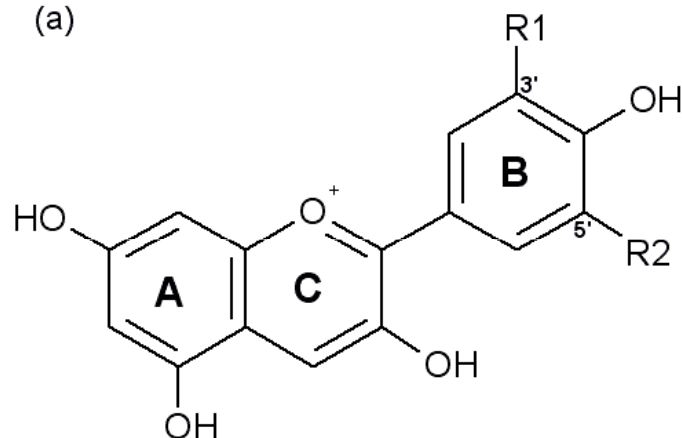
Altrettanto importante notare come altri flavonoidi, flavoni e [flavonoli](#), pur non essendo colorati per l'occhio umano, assorbano molto fortemente nello spettro UV e possano quindi essere visti dagli insetti. Molto spesso si ritrovano al centro dei fiori e servono come guida per l'atterraggio.

I flavonoidi sono costituiti da due anelli fenolici legati ad un anello piranosico. In questa classe confluiscono molte strutture che differiscono tra loro per il numero e la posizione di gruppi ossidrilici ($-\text{OH}$) e metossi ($-\text{OCH}_3$) sugli anelli aromatici ed ogni struttura può essere variamente legata con glicoli, acilati ed esteri.





(a)

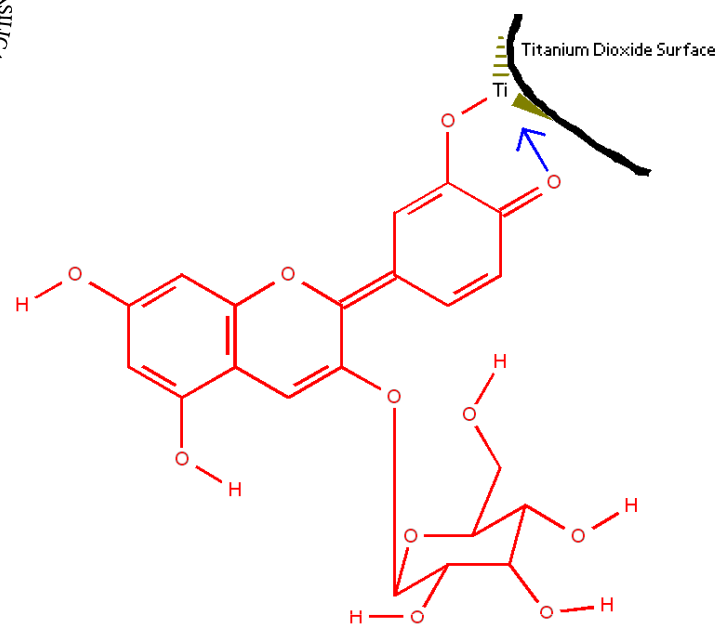


Anthocyanidin	R1	R2	λ_{max} (nm)
Pelargonidin	H	H	520
Cyanidin	OH	H	535
Peonidin	OCH ₃	H	532
Delphinidin	OH	OH	546
Petunidin	OCH ₃	OH	543
Malvidin	OCH ₃	OCH ₃	542

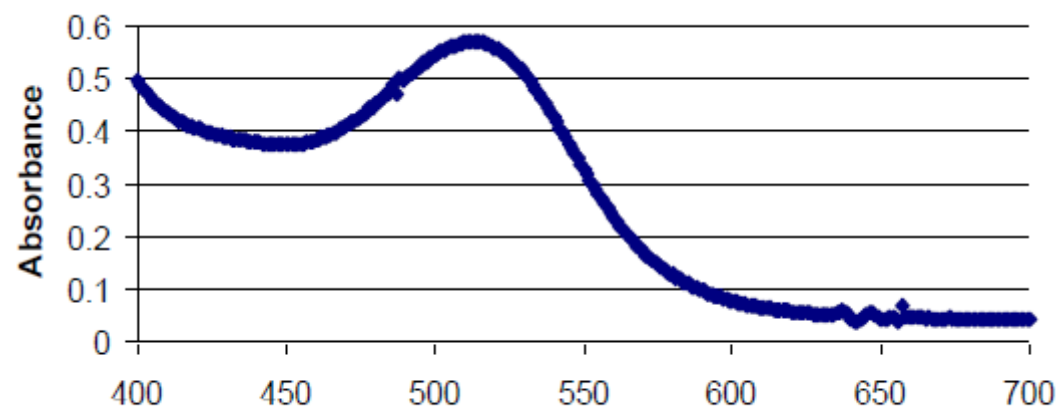
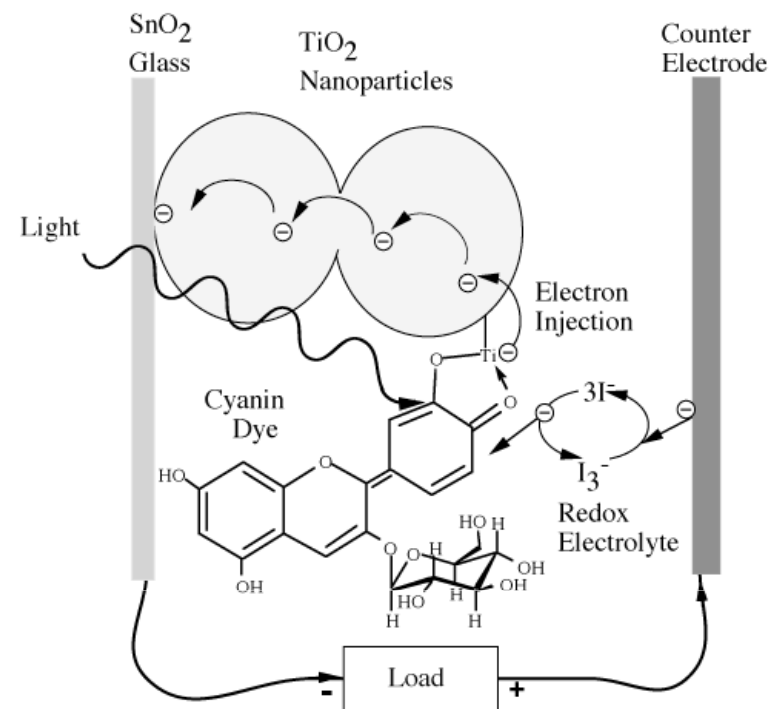
Le antocianine sono una grande classe di pigmenti presenti in piante e frutta. Normalmente si trovano come **forma glicosilata dello ione flavinio** con sostituzioni di gruppi idrossi e metossi in varie posizioni dell'anello B e sono queste che causano la loro natura cromatica. Per esempio, l'aumento di sostituzioni di gruppi -OH provoca uno shift batocromico dal rosso al viola. Altro fattore importante è la natura dello zucchero legato allo scheletro della molecola, che varia la colorazione del pigmento

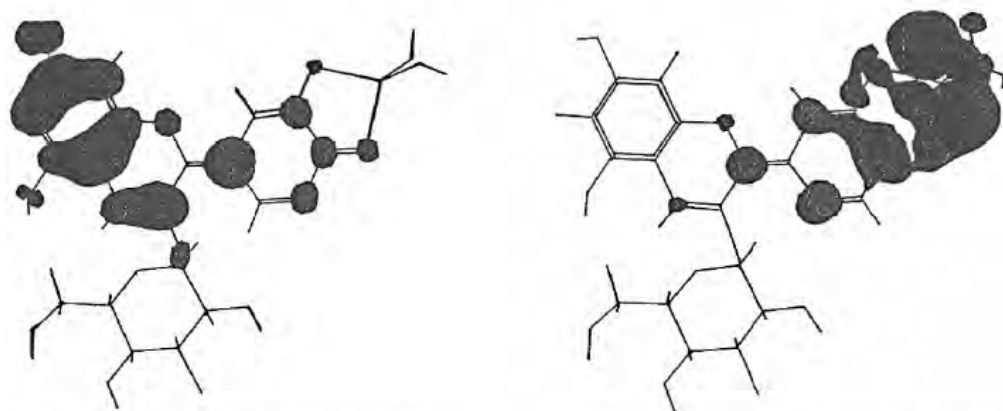
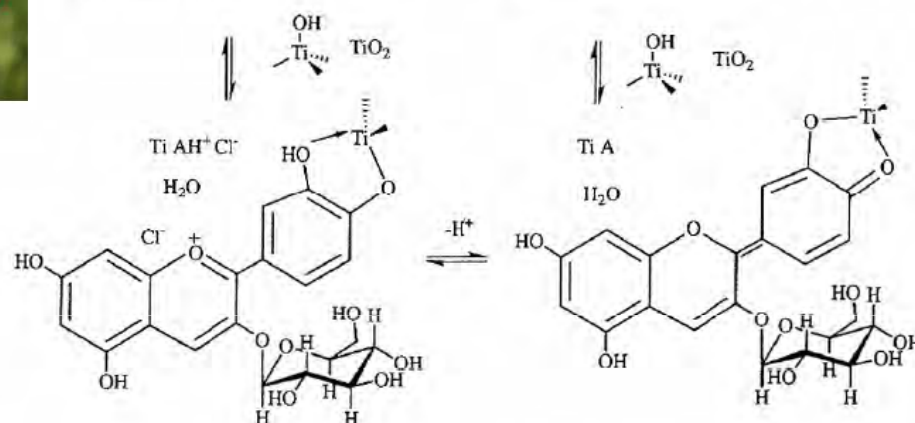
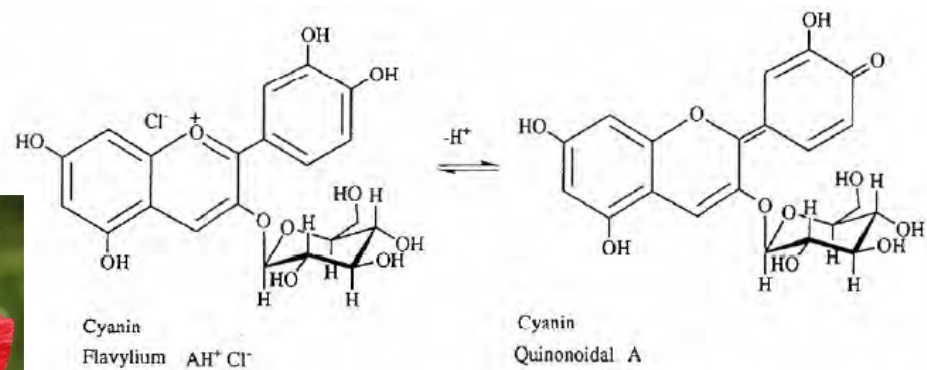
Struttura del catione flavilio	Struttura anello B	Nome
		Pelargonidina
		Cianidina
		Delfinidina
		Malvidina
		Peonidina
		Petunidina

Nome	Gruppi sostitutivo							Colore
	3	5	6	7	3'	4'	5'	
Apigenidina (Ap)	H	OH	H	OH	H	OH	H	Arancione
Aurantidinina (Au)	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	Arancione
Capensinidina (Cp)	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OMe	Bluastro-rosso
Cyanidin (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Arancione-rosso
Delfinidina (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Bluastro-rosso
Europinidina (Eu)	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OH	Bluastro-rosso
Hirsutidina (Hs)	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	OMe	Bluastro-rosso
6-Idrossicianidina (6 OHCy)	OH	OH	OH	OH	OH	H		Rosso
Luteolinidina (Lt)	H	OH	H	OH	OH	OH	H	Arancione
Malvidina (Mv)	OH	OH	H	OH	OMe	OMe	OMe	Bluastro-rosso
5-Metilcianidina (5-Mcy)	OH	OMe	H	OH	OH	H		Arancione-rosso
Pelargonida (Pg)	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Arancione
Peonidina (Pn)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Arancione-rosso
Petunidina (Pt)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	Bluastro-rosso
Pulchellidina (Pl)	OH	OMe	H	OH	OH	OH	OH	Bluastro-rosso
Rosinidina (Rs)	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	H	Rosso
Tricetinidina (Tr)	H	OH	H	OH	OH	OH	OH	Rosso



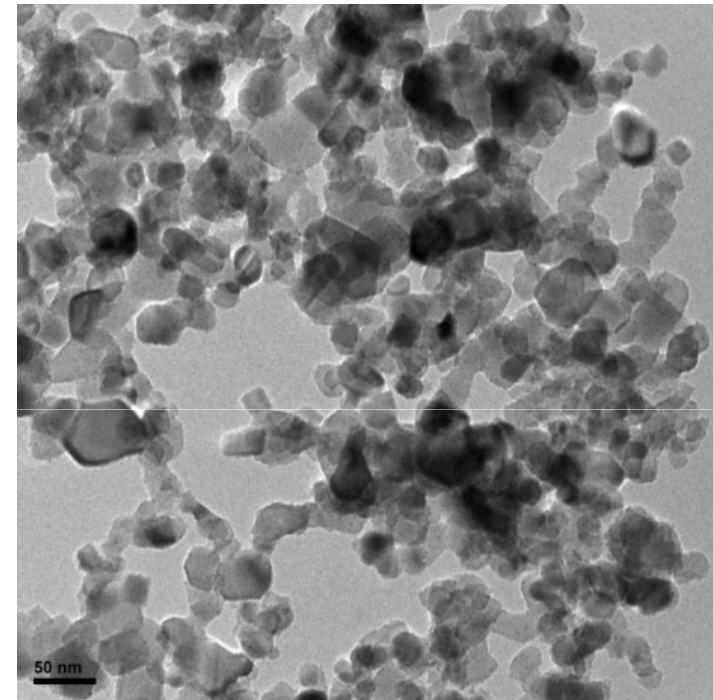
Il colorante deve essere in grado di legarsi (**chelazione**) all'atomo di titanio e deve essere in grado di assorbire l'energia dei fotoni in modo da passare nello stato eccitato e "liberare" i suoi elettroni.





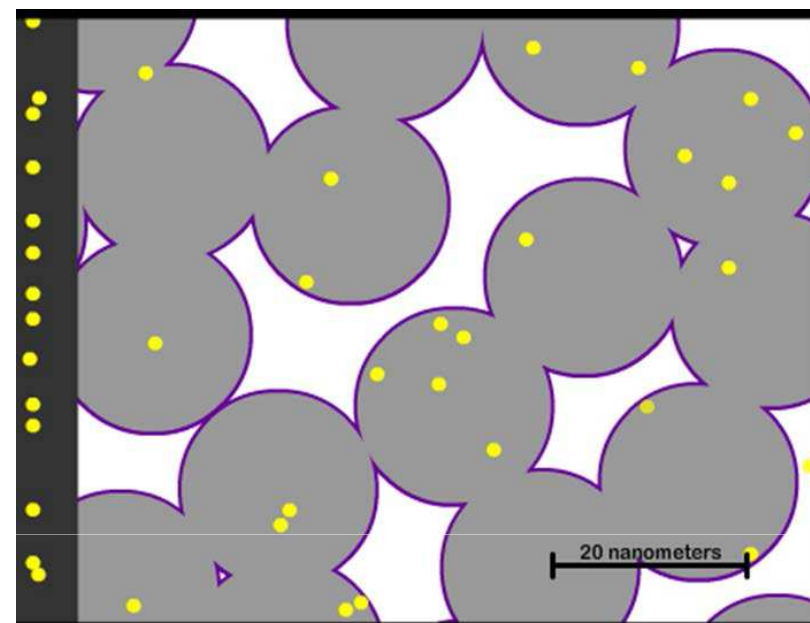
Ossido di titanio

- ✓ Stabilità alla corrosione
- ✓ Trasparente alla porzione dello spettro che serve per eccitare il colorante
- ✓ Strato sottile (effetto schermatura e resistenza al trasporto di elettroni)
- ✓ In forma di nanoparticelle (10-100nm) → aumenta di circa 100-1000 volte l'area disponibile per l'interazione con il colorante → aumenta il numero di elettroni fotoemessi.



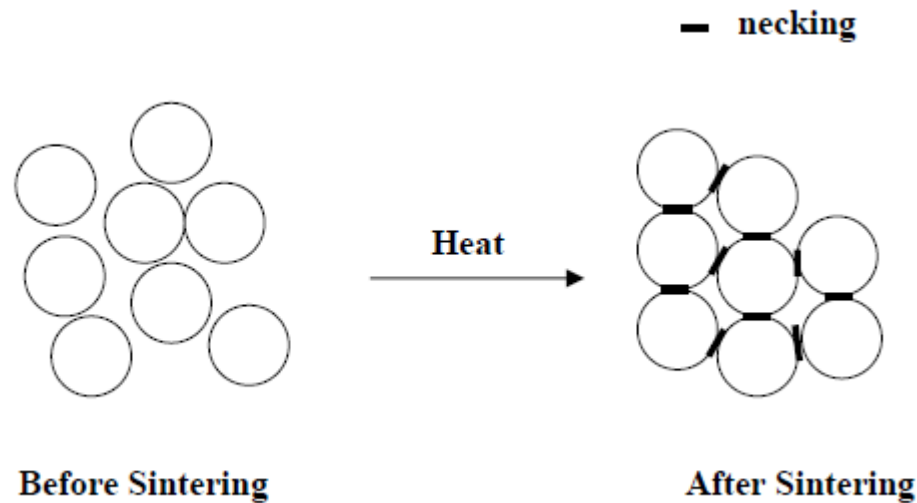
Le nanoparticelle di titanio funzionano come un'impacatura tridimensionale per le molecole di colorante

Gli elettroni trasferiti all'ossido si spostano in modo casuale da un nanocristallo all' altro e le dimensioni e la densità delle nanoparticelle di TiO_2 condizionano il moto degli elettroni. Un ossido di titanio formato da particelle molto piccole forma una struttura ricca di discontinuità presenti fra un cristallo e l' altro e ciò **facilita il trasferimento di elettroni** nella soluzione elettrolitica. Uno strato di TiO_2 denso permette di avere un numero maggiore di cammini per li elettroni che devono giungere sul vetro conduttore.



Nel processo è indispensabile il catalizzatore per la cessione dell'elettrone dal vetrino all'elettrolita altrimenti questa avverrebbe troppo lentamente.

Anche per il catalizzatore vale il discorso sul fattore di rugosità fatto per il semiconduttore: maggiore è la sua superficie equivalente, maggiore è il rendimento della cella. Nella letteratura sono stati trovati principalmente due materiali utilizzati come catalizzatori: il platino (scelta spesso scartata per il suo costo elevato) e il carbonio.





Cenni di spettroscopia elettronica di molecole poliatomiche

Gli spettri elettronici di molecole poliatomiche sono in genere molto complessi. Solitamente le transizioni partono tutte dallo stato elettronico fondamentale e raggiungono uno dei diversi livelli elettronici eccitati possibili.

L'assorbimento di un fotone può essere associato a:

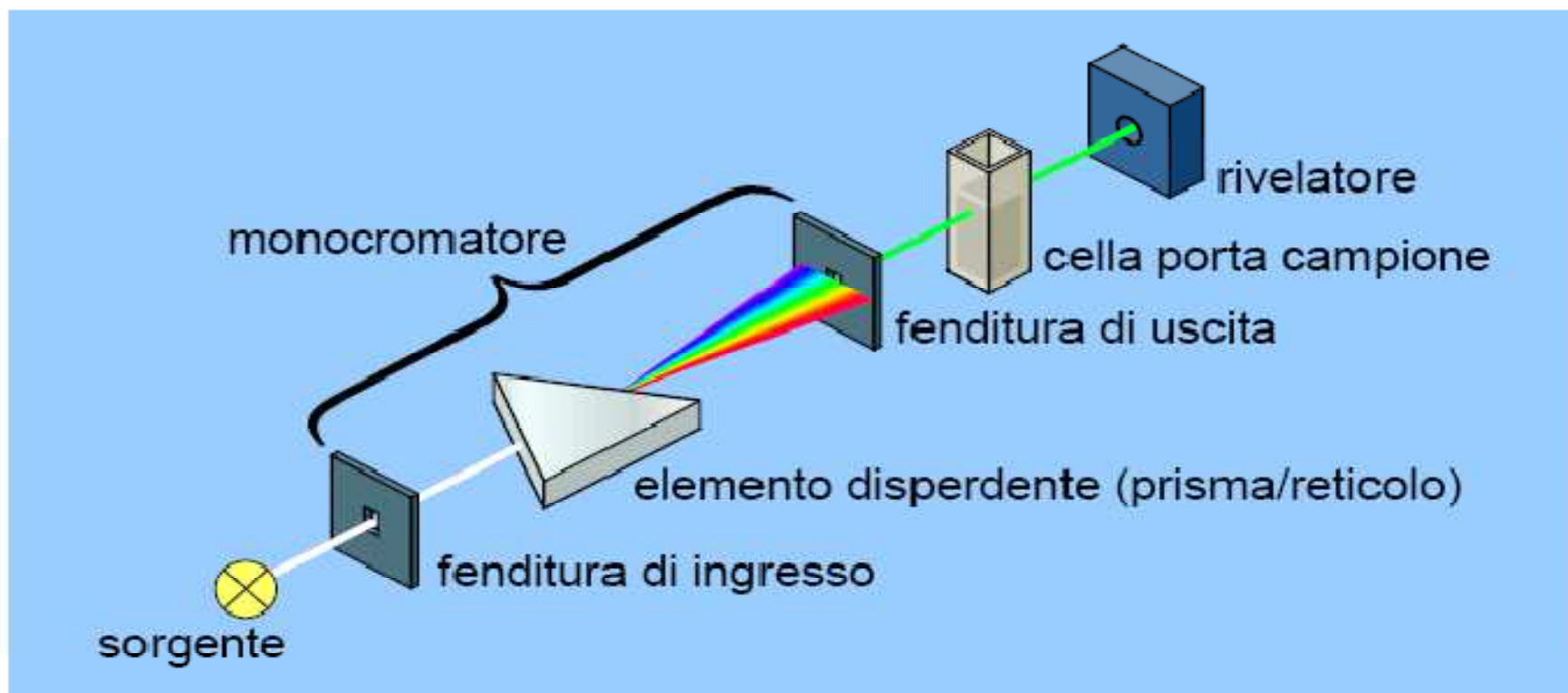
- 1) Tipi specifici di elettroni
- 2) Frammenti molecolari caratterizzati da orbitali molecolari localizzati
→ cromofori.

• d - d : nei complessi dei metalli di transizione la presenza dei leganti ha l'effetto di rimuovere la degenerazione dei 5 orbitali d dell'atomo centrale

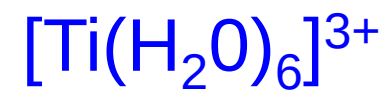
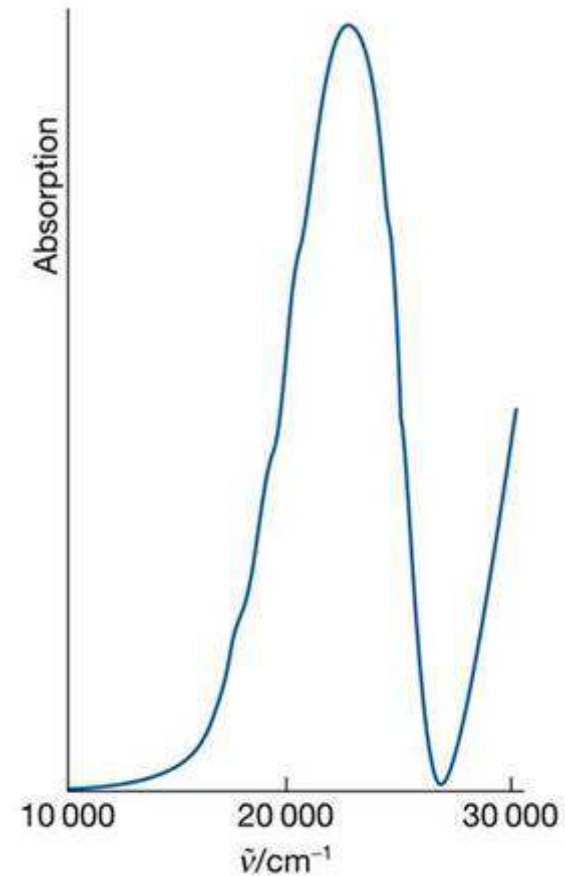
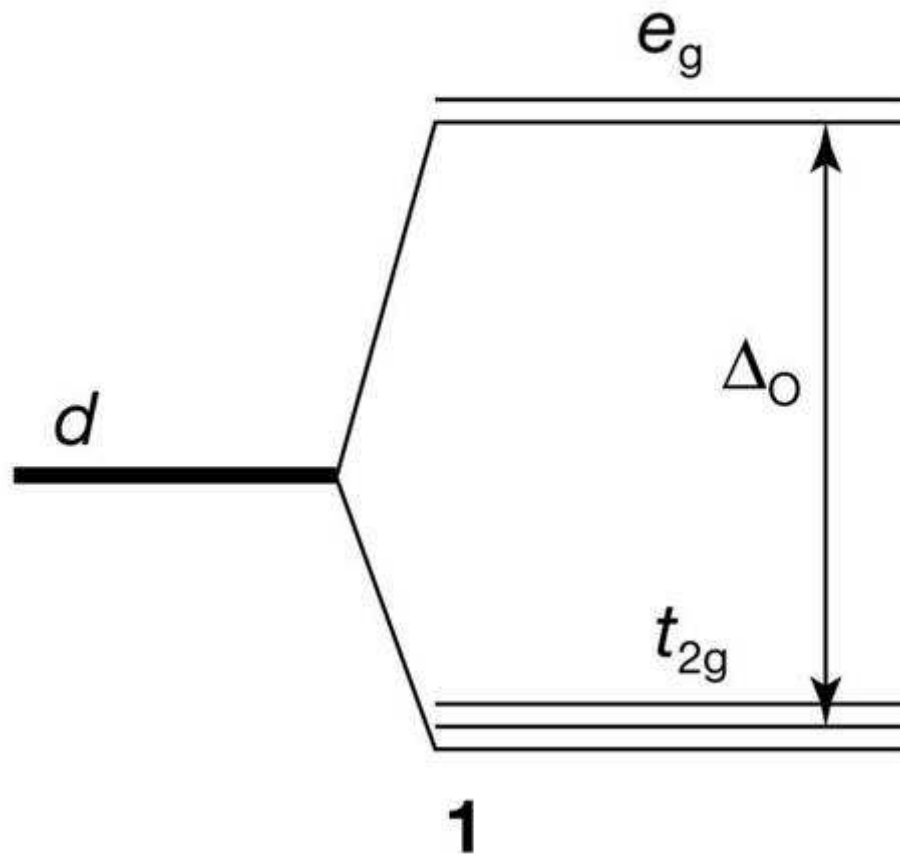
- La rottura della simmetria causa la suddivisione dei livelli energetici

- Gli orbitali d diventano non-degeneri

- L'assorbimento avviene quando gli elettroni fanno transizioni tra orbitali d



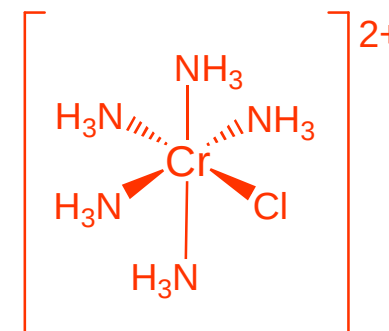
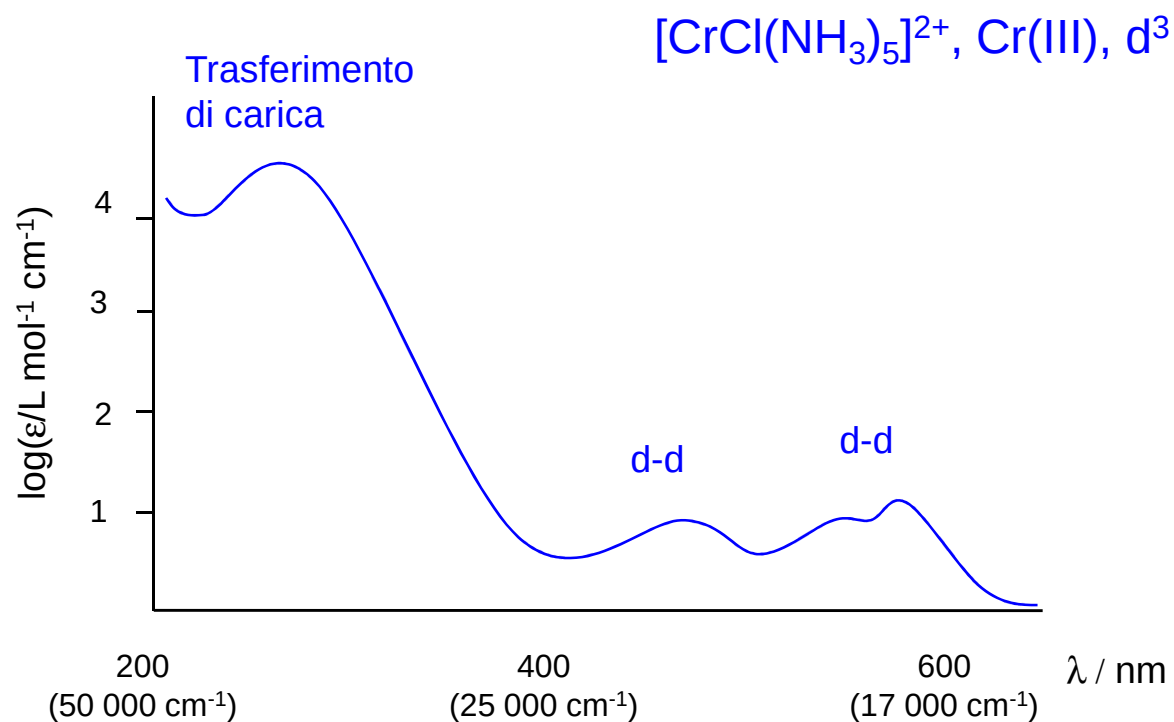
Transizioni d-d

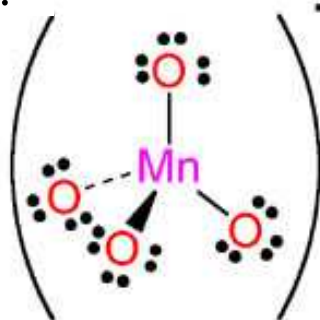


• Trasferimento di carica: assorbimento di radiazione a causa di un trasferimento di un elettrone da un atomo ad un altro

- Il dipolo di transizione è molto grande perché un elettrone si sposta su una grande distanza → queste transizioni sono intense

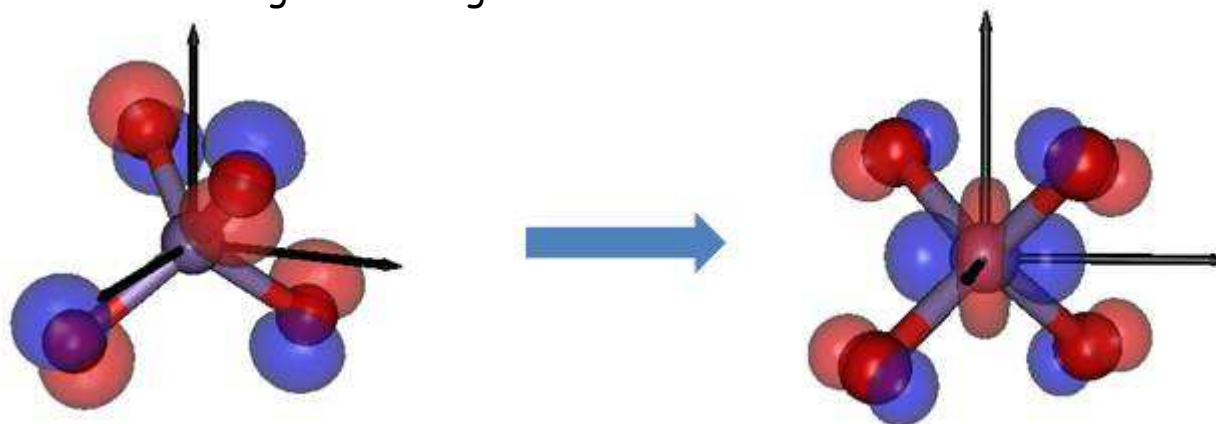
- MnO_4^- ha un intenso colore viola perché l'elettrone migra da un orbitale che è confinato sull'O atomo a un orbitale che è confinato sul Mn



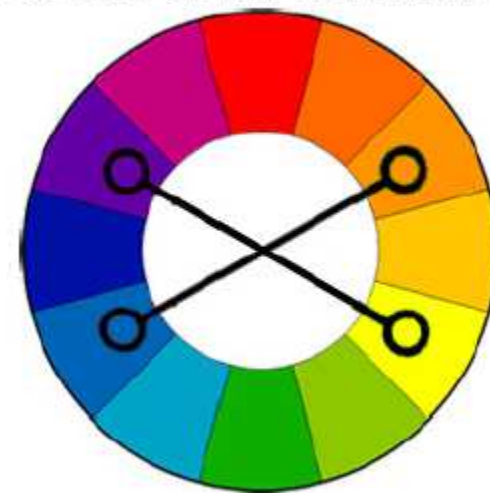


Il colore violetto delle soluzioni contenenti lo ione permanganato (o il colore dei cristalli di permanganato di potassio) è dovuto all'assorbimento della luce del colore *complementare*, nella zona del *giallo*, intorno ai 525 nm. Il calcolo dell'energia della corrispondente transizione elettronica fornisce un valore pari a 2.25 eV che corrisponde a una lunghezza d'onda pari a 550 nm. La transizione è quella tra gli orbitali molecolari **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*, quelli in cui sono coinvolti i soli *p* degli ossigeni a -3 eV) e **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, coinvolgenti i d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ del manganese).

Una rappresentazione grafica della transizione è data nella figura sottostante (a sinistra è rappresentato l'HOMO con i suoi orbitali *p*, *bilobati*, centrati sugli ossigeni; a destra è il LUMO con l'orbitale d_{z^2} oltre ai *p* sugli ossigeni). Si tratta di una **transizione di trasferimento di carica**, perchè un elettrone viene trasferito da un orbitale molecolare a cui contribuiscono i soli orbitali atomici degli ossigeni, a un altro orbitale molecolare che coinvolge anche orbitali del manganese, ed è quindi un trasferimento netto di elettroni dall'ossigeno al manganese.

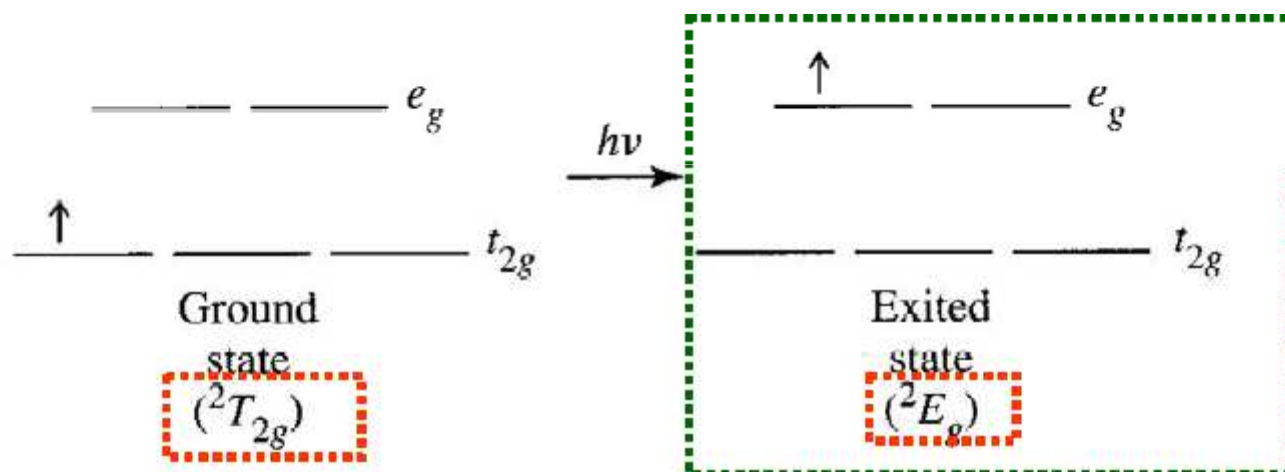


COLORI COMPLEMENTARI



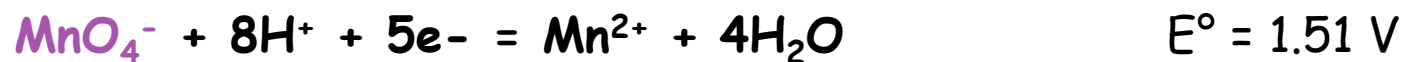
Lunghezza d'onda	Colore Assorbito	Colore Complementare
650-780	rosso	blu-verde
595-560	arancio	verde-blu
560-595	giallo-verde	porpora
500-560	verde	rosso-porpora
490-500	blu-verde	rosso
480-490	verde-blu	arancio
435-480	blu	giallo
380-435	viola	giallo-verde

- Il manganese nello ione **manganato** ha valenza +6 $\rightarrow$ c'è un elettrone nell'orbitale d.
- Si può osservare allora un assorbimento dovuto ad una transizione d-d, molto meno intensa delle transizioni a trasferimento di carica.





Il permanganato di potassio è agente ossidante forte di colore viola intenso. In soluzioni fortemente acide (pH ~1) è ridotto a Mn^{2+} incolore.



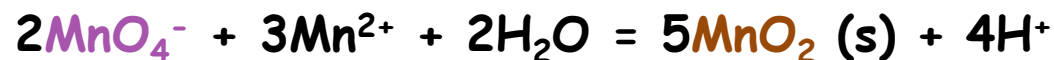
In soluzione neutra o alcalina, il prodotto è il MnO_2 solido di colore marrone.



In soluzione alcalina molto forte (NaOH 2M), viene prodotto lo ione manganato di colore verde.



Il punto di fine nelle titolazioni con permanganato non è stabile, perché lo ione MnO_4^- in eccesso reagisce lentamente con gli ioni Mn^{2+} presenti al punto finale producendo $\text{MnO}_2(\text{s})$



tale reazione è lenta e il colore al punto di fine sbiadisce gradualmente in circa 30 secondi



PREPARAZIONE DI UNA SOLUZIONE STABILE DI KMnO_4

✓ KMnO_4 non è uno standard primario (non è abbastanza puro sono inevitabilmente presenti tracce di MnO_2).

✓ Le soluzioni acquose di KMnO_4 sono termodinamicamente instabili a causa della reazione:



✓ tale reazione di decomposizione è lenta in assenza di agenti catalizzatori quali MnO_2 , Mn^{2+} , luce, calore, acidi e basi.

✓ preparazione di una soluzione stabile di KMnO_4

✓ L'acqua distillata per la preparazione delle soluzioni deve essere il più possibile esente da impurezze organiche.

✓ si scioglie in acqua distillata, e si fa bollire per un'ora (per accelerare la reazione tra MnO_4^- e le impurezze organiche)

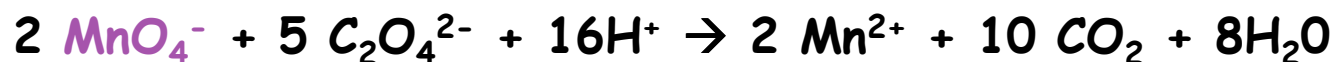
✓ si filtra attraverso un filtro di vetro (non carta filtrante: materia organica!), per rimuovere il MnO_2

✓ si conserva in bottiglia di vetro scuro



STANDARDIZZAZIONE DI KMnO_4

Titolazione con ossalato di sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) come standard primario, secondo la reazione:



tale reazione è lenta anche ad alta temperatura, ma è catalizzata dagli ioni Mn (II) .

All'inizio della titolazione, anche ad alta T , sono necessari diversi secondi perché scompaia la colorazione del permanganato, ma all'aumentare della $[\text{Mn}^{2+}]$, la reazione diventa più veloce (autocatalisi).

Pertanto la titolazione va fatta lentamente, sotto agitazione e ad alta T (60-80 °C)