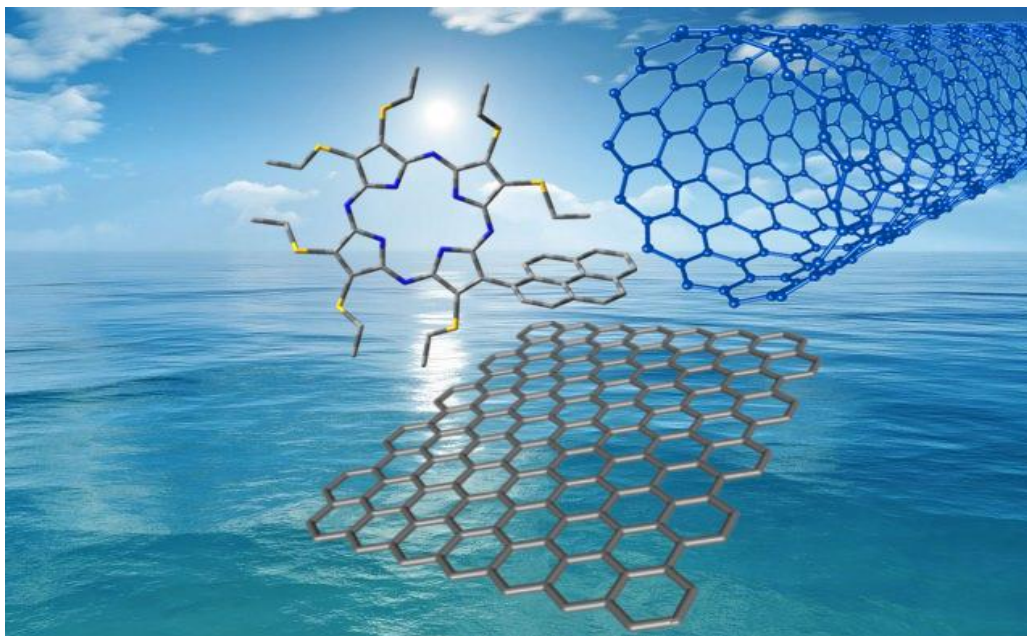


NUOVI MATERIALI IBRIDI A BASE DI GRAFENE PER IL FOTOVOLTAICO ORGANICO

Dott.ssa Sandra Belviso – Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata



L'architettura base delle celle fotovoltaiche organiche è estremamente semplice (Figura 1). Infatti, si ha una struttura a sandwich composta da un substrato trasparente, generalmente di vetro o di una pellicola di plastica flessibile, coperto da sottili ossidi trasparenti conduttivi e da uno o più strati di film di materiale organico fotoattivo. Il dispositivo è completato da un elettrodo superiore. Il materiale organico è costituito da diverse specie in grado, rispettivamente, di assorbire la luce solare, portando all'eccitazione di un elettrone e di trasportare la carica all'elettrodo. Le proprietà elettroniche di questi materiali, tra cui l'assorbimento della luce e il trasporto elettronico, possono essere opportunamente modulate mediante la sintesi di materiali con specifiche caratteristiche ed operando un attento controllo della morfologia dello strato.¹

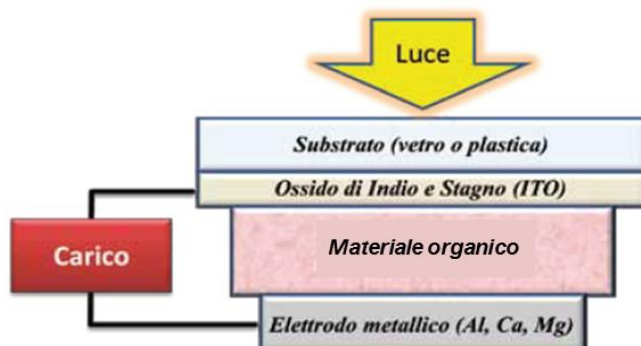
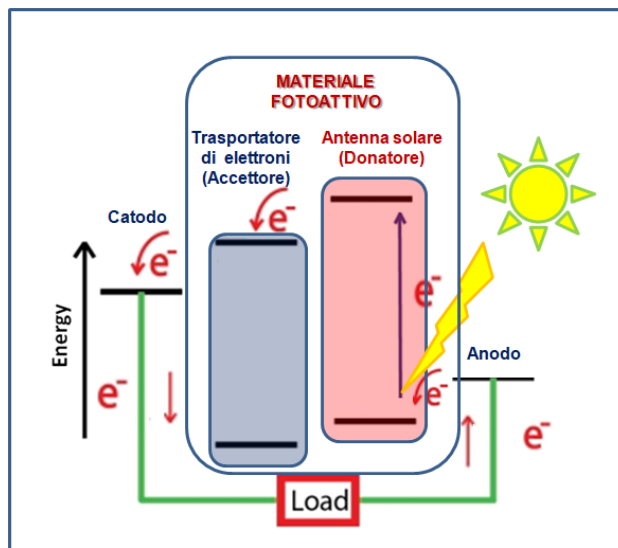


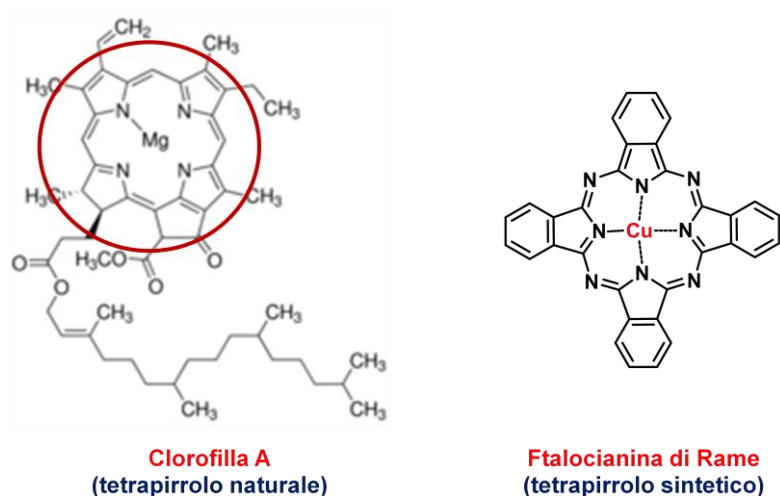
Figura 1. Schema generale di cella solare organica.

Il meccanismo di funzionamento (Figura 2) prevede che una molecola donatrice, assorbendo la luce solare, subisca l'eccitazione di un elettrone, trasferendolo poi ad una specie accettrice che lo trasporta all'elettrodo (catodo) di un circuito generando corrente. Le specie fondamentali sono

La ricerca in questo settore è appunto incentrata sull'individuazione di nuove molecole donatrici, in grado di assorbire la luce solare con grande efficienza e di specie accettrici, capaci di trasportare gli elettroni all'esterno della cella in maniera efficiente e senza perdite di carica.



Il principio di funzionamento delle celle solari organiche è molto simile a quello presente in Natura nella fotosintesi, dove la clorofilla, che funge da molecola antenna, cattura la luce solare avviando il processo di conversione in energia chimica con la sintesi del glucosio. Oltre che nel meccanismo, il processo fotosintetico è stato anche di ispirazione per l'individuazione di molecole in grado di svolgere questa funzione di antenna nelle celle fotovoltaiche organiche, che spesso si rifanno alla struttura della clorofilla (Figura 3). Tali molecole hanno in comune con la clorofilla il sistema macrociclico tetrapirrolico centrale, responsabile dell'assorbimento della luce. La loro efficienza come "antenne" solari è dovuta al fatto che assorbono la luce nella zona del visibile, proprio dove è massima l'emissione solare. Ciò fa sì che siano anche fortemente colorate, con colori che vanno dal rosso, al verde, al blu.²



2

Non a caso, nella prima cella solare organica, realizzata dal chimico americano di origine cinese Ching W. Tang nel 1986,³ è stata impiegata come specie antenna/donatrice la ftalocianina di rame, riportata in Figura 3. Le ftalocianine appartengono alla classe dei macrocicli tetrapirrolici come le porfirine ed entrambe sono state ampiamente studiate per applicazioni nel fotovoltaico organico, mentre molto limitati sono gli esempi di impiego in tale campo delle porfirazine, che possono essere considerate loro ibridi strutturali.

In un recente lavoro, realizzato nel *Laboratorio di Chimica Inorganica del Dipartimento di Scienze dell'Università della Basilicata*, e svolto in collaborazione con l'*Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) di Genova*, sono state dimostrate le grandi potenzialità delle porfirazine anche nel campo del fotovoltaico organico. In questo lavoro, pubblicato sulla prestigiosa rivista *Advanced Functional Materials*,^{4,5} è riportata, per la prima volta, la preparazione di nuovi materiali fotovoltaici ibridi a base di macrocicli tioalchil-porfirazinici⁶ e nanostrutture di carbonio (come i nanotubi ed il grafene) ed il loro impiego nella costruzione di celle solari organiche “ad eterogiunzione” (BHJ), dispositivi particolarmente efficienti nel generare corrente quando irradiati con luce solare. Successivamente le stesse strutture molecolari a base porfirazinica sono state impiegate anche per la realizzazione di celle solari organiche “a colorante” (DSSC).⁷

Un obiettivo importante nelle celle solari è l'aumento della risposta all'irraggiamento solare da parte dello strato fotoattivo. Pertanto sono stati effettuati molti sforzi per ottenere assorbitori di luce pancromatici per la cattura della luce solare. Nel range UV-visibile le porfirine e le ftalocianine mostrano forti assorbimenti agli estremi di questo intervallo, ma assorbanza moderata nella regione centrale dove, viceversa, è massimo l'irraggiamento solare. Molto più efficienti come assorbitori solari risultano essere invece le tioalchil-porfirazine,⁶ oggetto del lavoro qui descritto, che mostrano uno spettro di assorbimento con bande più larghe ed in grado di coprire in maniera più efficiente l'intero spettro solare (Figura 4).

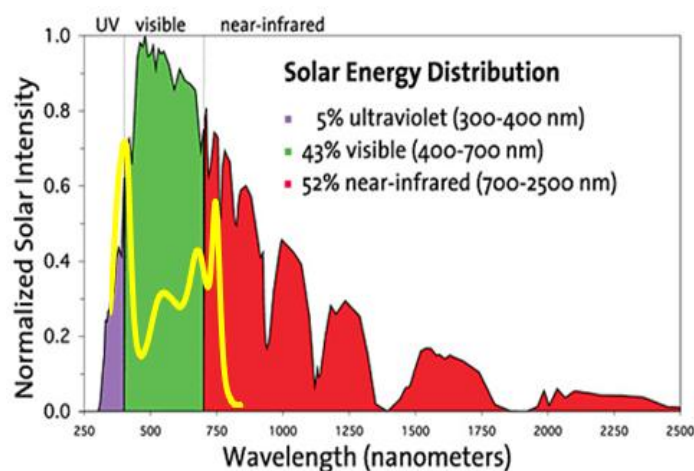


Figura 4. Spettro di assorbimento (in giallo) di una tioalchil-porfirazina sovrapposto allo spettro di emissione solare.

Per questo motivo è stato scelto come componente donatore di questo nuovo materiale fotovoltaico la tioalchil-porfirazina **PzPy**, appositamente sintetizzata (Figura 5). Tale molecola è, infatti, funzionalizzata con catene solforate per allargare la zona di assorbimento in modo da coprire più efficacemente lo spettro di emissione solare rispetto agli altri tetrapirroli e sostituita anche con un gruppo pirene in grado di favorirne l'ancoraggio a nanostrutture di carbonio come nanotubi a parete singola (SWNT) o grafene (GNF) (Figura 5) che fungono da accettori.

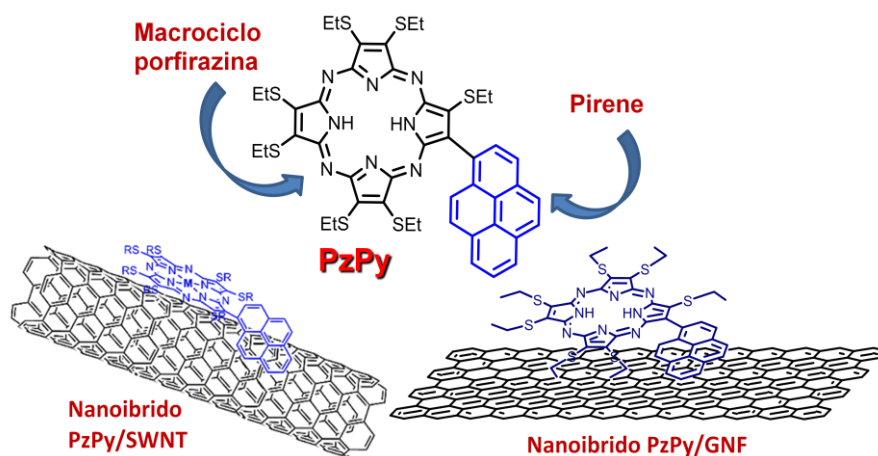


Figura 5. Struttura della molecola di **PzPy** e suoi nanoibridi con nanotubi di carbonio e grafene.

I nanotubi sono cilindri di atomi di carbonio di dimensioni del nanometro ed il grafene è costituito da fogli singoli di atomi di carbonio ottenuti dall'esfoliazione della grafite. Questi materiali innovativi hanno peculiari proprietà elettroniche. In particolare sul grafene si concentra maggiormente la ricerca mondiale, per le sue molteplici proprietà dovute a dimensioni, trasparenza, flessibilità, conducibilità, tanto da essere definito il materiale delle meraviglie per le sue tantissime applicazioni nel campo dei materiali.^{8,9} E' proprio nell'impiego, per la prima volta, di nanoibridi di grafene con molecole tetrapirroliche per la costruzione di dispositivi fotovoltaici che risiede la particolare rilevanza di questo lavoro pubblicato.

I nanoibridi sono stati preparati per semplice mescolamento di una soluzione della porfirazina **PzPy** con soluzioni di nanotubi o di grafene, ottenuto per esfoliazione di grafite, senza la necessità di far avvenire reazioni chimiche. I rispettivi nanoibridi **PzPy/SWNT** e **PzPy/GNF** sono stati analizzati al microscopio elettronico (Figura 6) e mediante spettroscopia di emissione in fluorescenza, ottenendo chiara evidenza della presenza di interazione tra le due specie e di un efficace trasferimento di carica.

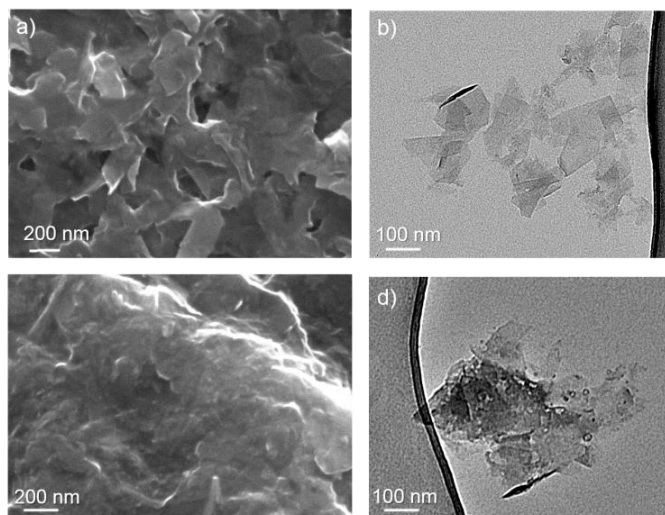


Figura 6. Immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) a sinistra ed a trasmissione (TEM) a destra di lamine di grafene native (sopra) e del nanoibrido **PzPy/GNF** (sotto).⁴

A partire da questi nanoibridi sono stati quindi realizzati dispositivi fotovoltaici, costituiti da lamine d'oro tra le quali è stata depositata la soluzione del nanoibrido (Figura 7).

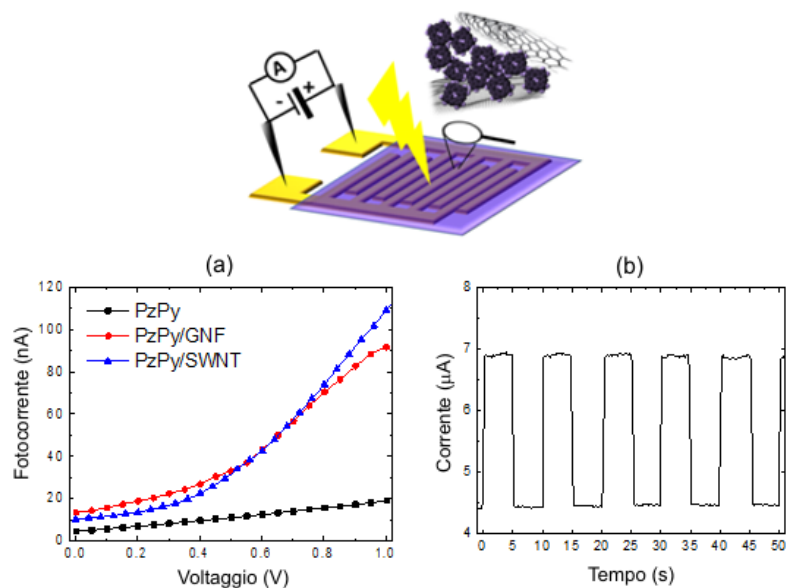


Figura 7. Sopra: rappresentazione schematica del dispositivo utilizzato. Sotto (a), produzione di corrente da parte del dispositivo con nanoibrido **PzPy/SWNT** e **PzPy/GNF** sotto illuminazione a 500 nm. (b) Generazione di corrente da parte del nanoibrido **PzPy/GNF** sottoposto a cicli alternati di luce/buio.⁴

Tali dispositivi sono stati poi sottoposti ad illuminazione con un simulatore di luce solare, misurando la corrente generata. Come si vede in Figura 7 (a) sia il nanoibrido con i nanotubi (**PzPy/SWNT**) che quello con il grafene (**PzPy/GNF**) hanno portato, sotto illuminazione, alla generazione di una intensa fotocorrente dell'ordine di 1.0 mA W^{-1} , circa dieci volte maggiore di quella osservata in precedenti studi con analoghi dispositivi che impiegano grafene in soluzione. Il grafico in Figura 7 (b) mostra anche la generazione di corrente del sistema sottoposto a vari cicli alternati di luce/buio, evidenziando la sua riproducibilità e stabilità nel tempo.

Questi nuovi materiali ibridi aprono la strada allo sviluppo di nuove celle solari organiche ad alta efficienza che possono risultare competitive con le tecnologie tradizionali al silicio.

Bibliografia

- 1) A. Di Carlo, et al., *Il nuovo sagggiatore*, **2010**, 26, 10.
- 2) M. G. Walter, et al., *J. Porphrins Phthalocyanines*, **2010**, 14, 761.
- 3) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.
- 4) S. Belviso, et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 1705418.
- 5) S. Belviso, et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 4029
- 6) S. Belviso, et al., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 2191.
- 7) S. Belviso, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 13074.
- 8) X. Wan, et al., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5342.
- 9) F. Bonaccorso, et al., *Science*, **2015**, 347, 1246501.