

Domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

“MATERIALE COMPOSITO COSTITUITO DA SUPPORTI ORGANICI E IDROSSIAPATITE SOSTITUITA CON TITANIO E/O FERRO PER USO IN CELLE SOLARI A COLORANTE ORGANICO”

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un materiale composito con funzionalità elettro-ottiche, formato dall'accoppiamento di un supporto organico e idrossiapatite sostituita con titanio e/o ferro; l'invenzione si riferisce anche al processo per la produzione di detto materiale composito e all'applicazione dello stesso nel campo delle celle solari sensibilizzate con coloranti organici.

STATO DELLA TECNICA

Le celle solari (fotovoltaiche) a colorante organico sono attualmente allo studio per la possibile sostituzione delle celle solari tradizionali, a base di silicio, a causa degli elevati costi di produzione di queste ultime, e in particolare a causa della quantità di energia necessaria per ottenere il silicio in forma adatta alla loro realizzazione.

Queste celle di ultima generazione sono note nel settore con la definizione DSSC, dall'inglese *dye-sensitized solar cell* e il colorante organico è generalmente indicato come “dye”; entrambi questi termini saranno adottati nel resto della descrizione.

A differenza delle celle solari tradizionali che impiegano silicio, queste celle sono basate sulla capacità di molecole organiche di assorbire fotoni e, in conseguenza di questo assorbimento, trasferire elettroni ad un adatto materiale semiconduttore; il semiconduttore più ampiamente studiato ed impiegato nella realizzazione di prototipi è il biossido di titanio, TiO_2 , ma sono stati studiati allo scopo anche altri ossidi semiconduttori, come gli ossidi di zinco, di stagno, di indio o simili.

Perché il trasferimento elettronico da dye a materiale inorganico sia efficace, è necessario che i due componenti siano a stretto contatto; ciò comporta che, per avere un rendimento energetico accettabile della cella, il semiconduttore deve avere elevata area superficiale, allo scopo di incrementare quanto più possibile i punti di contatto col dye nell'unità di volume; gli ossidi citati in precedenza hanno

generalmente valori di area superficiale non ottimali per questo scopo.

Un altro materiale potenzialmente utile è l'idrossiapatite sostituita.

L'idrossiapatite è un composto di formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, spesso riportata anche come dimero $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, che riflette la presenza di due unità base nella cella elementare del cristallo. Il composto esiste in natura come minerale (in cui lo ione ossidrilico può essere parzialmente sostituito da ioni cloro, fluoro o carbonato), ed è anche il costituente minerale delle ossa umane e animali. Il composto è indicato in letteratura anche con l'abbreviazione HA, dall'inglese hydroxyapatite, che verrà usata anche nel presente testo.

Alcuni studi hanno indagato le proprietà elettro-ottiche di HA modificata o accoppiata con altri composti.

Per esempio, l'articolo "Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase- TiO_2 ", Tsukada, M. et al., (2011), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 338(1), 18-23, riporta studi su HA in cui il 10% dello ione Ca^{2+} è sostituito con ione Ti^{4+} , e riporta per questo materiale un comportamento essenzialmente isolante, con banda proibita (band gap) di 3,65 eV.

Un'altra richiesta tecnologica, che permetterebbe di ampliare il campo di possibili applicazioni delle celle DSSC integrandole in numerosi dispositivi, è che siano flessibili. Un possibile approccio al problema è quello di formare uno strato del materiale semiconduttore sulla superficie di un materiale organico, per esempio polimerico in forma di fibre.

Scopo della presente invenzione è di fornire un nuovo materiale composito comprendente HA drogata con caratteristiche reologiche ed elettro-ottiche adatte all'uso in DSSC, e la cui produzione sia compatibile con il supporto organico su cui il composito viene formato.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Questo scopo viene raggiunto con la presente invenzione, che in un suo primo aspetto riguarda un fotoanodo flessibile per una cella solare di tipo DSSC comprendente un materiale scelto tra cuoio e fibre, ricoperto con un materiale composito a sua volta comprendente un polimero conduttore e un'idrossiapatite sostituita, in cui il fosforo è parzialmente sostituito da titanio, in misura tale che nella

composizione finale la quantità di titanio è compresa tra 8 e 50% atomico rispetto al fosforo.

In aggiunta a questa prima sostituzione, è anche possibile sostituire parzialmente il calcio con ferro, in misura tale che nella composizione finale la quantità di ferro è compresa tra 2 e 40% atomico rispetto al calcio.

In una forma di realizzazione alternativa dell'invenzione, l'idrossiapatite sostituita è compresa all'interno di uno strato di un materiale organico che ricopre il polimero conduttore senza compromettere il contatto tra idrossiapatite e polimero conduttore.

In un suo secondo aspetto, l'invenzione riguarda il processo per ottenere il fotoanodo sopra descritto.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

La Fig. 1 mostra schematicamente in sezione la superficie di un fotoanodo secondo una prima forma di realizzazione dell'invenzione.

La Fig. 2 mostra schematicamente in sezione la superficie di un fotoanodo secondo una seconda forma di realizzazione dell'invenzione.

La Fig. 3 mostra le immagini al SEM di fibre di lana ricoperte con polipirrolo (drogato con acido antrachinonsolfonico), sulla cui superficie è stato depositato ossido di titanio (Fig. 3A) e idrossiapatite drogata con titanio (Fig. 3B).

La Fig. 4 mostra le immagini al SEM di fibre di lana e lino ricoperte inizialmente con polipirrolo (drogato con acido antrachinonsolfonico e acido piroglutammico) e successivamente con idrossiapatite drogata con titanio.

La Fig. 5 mostra lo spettro di diffrazione di raggi X ottenuto con polveri di idrossiapatite drogata con titanio preparate secondo la procedura dell'invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

L'invenzione viene di seguito descritta in dettaglio con riferimento alle Figure; nelle Figure 1 e 2 le parti non sono mostrate in scala, e in particolare le dimensioni delle particelle di idrossiapatite sono aumentate per chiarezza di rappresentazione.

Nel suo primo aspetto, l'invenzione riguarda un nuovo fotoanodo (10) per celle DSSC, comprendente:

- un supporto (11) costituito da cuoio o una fibra;
- uno strato (12) di un polimero conduttore depositato sulla superficie del

supporto e che ricopre uniformemente detta superficie; e

- particelle (13) di idrossiapatite sostituita con titanio con l'eventuale aggiunta di ferro sulla superficie del polimero conduttore.

In una forma di realizzazione alternativa, nel fotoanodo (10') le particelle di idrossiapatite sono all'interno di uno strato (14) di materiale organico che ricopre il polimero conduttore senza compromettere il contatto tra questo e l'idrossiapatite.

Il supporto (11) del fotoanodo dell'invenzione è cuoio o una fibra, preferibilmente scelta tra le fibre naturali lino, lana, viscosa, canapa e cotone, o tra le fibre sintetiche acriliche, poliammidiche (nylon) o di poliestere; la fibra può essere impiegata come tale, o in forma di filati o tessuti.

Il supporto (11) deve essere ricoperto da un polimero conduttivo, per poter chiudere il circuito conduttivo della cella DSSC a cui il fotoanodo è destinato. Il polimero conduttivo preferito per gli scopi della presente invenzione è il polipirrolo, generalmente indicato nella letteratura di settore con l'abbreviazione PPy (dall'inglese PolyPYrrole).

Il PPy è inoltre preferibilmente drogato, per migliorarne le caratteristiche conduttive; droganti utili allo scopo sono, per esempio, il dicicloesil succinato (DCHS), l'acido naftalendisolfonico (ANS), l'acido p-toluensolfonico (PTSA), l'acido antrachinonsolfonico (AQSA), l'acido piroglutammico (la forma lattamica dell'acido glutammico), o loro miscele; il drogante è impiegato in percentuale molare compresa tra 10 e 40% rispetto alle unità monomeriche di pirrolo del polimero. Gli inventori hanno osservato in particolare che l'acido piroglutammico in quantità molarie comprese tra 2,5 e 10% rispetto alle unità monomeriche di pirrolo del polimero ha anche l'effetto di migliorare l'adesione delle particelle di HA sul polimero conduttivo, per cui questo drogante è preferibilmente aggiunto a PPy anche se già drogato con uno degli altri composti prima citati.

Nell'HA sostituita dell'invenzione, si ha una sostituzione parziale del fosforo con titanio; la quantità di titanio può variare tra 8 e 50% atomico rispetto al fosforo. Nel caso di ulteriore sostituzione parziale del calcio con ferro, la quantità di quest'ultimo elemento può variare tra 2 e 40% atomico rispetto al calcio.

Gli inventori hanno verificato che le HA dell'invenzione sostituite con ioni titanio hanno valori di banda proibita ("band gap") compresi tra circa 3,6 e 3,9 eV (come

meglio dettagliato nella sezione degli esempi), che risultano adatti per la produzione di fotoanodi per celle DSSC. L'aggiunta di ferro, in parziale sostituzione del calcio, porta ad una riduzione di questi valori di band gap; l'aggiunta di ferro alla HA sostituita con Ti ha quindi la funzione di modulare il band gap a seconda delle esigenze.

In una forma di realizzazione alternativa dell'invenzione, le particelle di HA sostituita non sono fatte aderire al polimero conduttivo in forma libera, ma all'interno una matrice organica (14) costituita da polimeri naturali quali gelatine, collagene, chitosano o simili. In questo caso detta matrice organica costituisce uno strato continuo depositato sul polimero conduttivo che ricopre il supporto, al cui interno sono distribuite le particelle di HA sostituita, ma che comunque garantisce il contatto tra idrossiapatite e strato conduttivo.

Nel suo secondo aspetto, l'invenzione riguarda il processo per produrre un fotoanodo del tipo sopra descritto. Il processo comprende le seguenti operazioni:

- a) ricoprire un supporto (11) di cuoio o fibre di lino, lana, viscosa, canapa, cotone, acriliche, poliammidiche o di poliestere con un polimero conduttore;
- b) predisporre una soluzione acquosa contenente un precursore di calcio ed eventualmente almeno un sale di ferro (II) e almeno un sale di ferro (III);
- c) predisporre una soluzione idroalcolica di un precursore di titanio;
- d) predisporre una soluzione acquosa di un acido fosforico;
- e) immergere il supporto preparato nell'operazione a) nella soluzione contenente il precursore di calcio o a cui viene poi aggiunto detto precursore;
- f) aggiungere simultaneamente le soluzioni di precursore di titanio e di acido fosforico alla soluzione contenente il precursore di calcio;
- g) lasciare reagire il sistema ad una temperatura compresa tra temperatura ambiente e 70 °C per un tempo compreso tra 1 e 5 ore;
- h) estrarre il supporto così funzionalizzato dalla soluzione ed asciugarlo.

In una modalità di realizzazione alternativa, quando si desidera produrre un fotoanodo in cui le particelle di HA sostituita sono contenute in una matrice organica depositata sopra il polimero conduttore, l'operazione d) è sostituita con un'operazione d'), in cui la soluzione acquosa di acido fosforico contiene anche il

precursore del materiale dello strato organico.

Come risulterà evidente al tecnico del ramo, le operazioni sopra indicate sono stati indicate con lettere da a) ad h) per poterle identificare chiaramente, ma ciò non comporta che dette operazioni debbano essere eseguite necessariamente nell'ordine indicato; per esempio, l'operazione di ricopertura del supporto con il polimero conduttore può avvenire in qualsiasi momento, purché ovviamente prima dell'operazione e); le operazioni b), c) e d) possono essere realizzate in qualunque ordine; e nell'operazione e), il supporto ricoperto dell'operazione a) può essere immerso in acqua, a cui verrà poi aggiunto il precursore di calcio (ed eventualmente i precursori di ferro (II) e ferro (III)), oppure nella soluzione del precursore di calcio già preparata.

L'operazione a) consiste nella ricopertura del supporto con il polimero conduttore. Come detto nella descrizione del fotoanodo, il polimero conduttore preferito per gli scopi dell'invenzione è il polipirrolo drogato; nel resto della descrizione del procedimento per comodità si farà riferimento a questo polimero, ma l'invenzione può essere realizzata anche con altri polimeri conduttori.

La produzione di PPy drogato è nota nel settore: in breve, il PPy si ottiene per polimerizzazione del pirrolo catalizzata da Fe^{3+} . Ai fini della presente invenzione, la polimerizzazione viene fatta avvenire direttamente sulla superficie del supporto; nel caso di supporto in fibre, queste possono essere libere o in forma di filati o tessuto. Allo scopo, il pirrolo viene disciolto in acqua insieme al drogante, che può essere impiegato in percentuale molare compresa tra 10 e 40% rispetto al pirrolo; come detto, i droganti preferiti sono il dicitloesil succinato (DCHS), l'acido naftalendisolfonico (ANS), l'acido p-toluensolfonico (PTSA), l'acido antrachinonsolfonico (AQSA), l'acido pirogliutammico, e loro miscele. L'acido pirogliutammico viene preferibilmente aggiunto anche in presenza di altri droganti, in quantità molarie comprese tra 2,5 e 10% rispetto al pirrolo, perché favorisce la successiva adesione dell'HA sostituita sul polimero conduttore.

Il supporto (11) viene immerso nella soluzione così ottenuta, lasciando tempo perché la sua superficie venga impregnata uniformemente della soluzione (il che richiede generalmente tra 10 e 30 minuti); il supporto così impregnato viene poi immerso in una soluzione acquosa o idroalcolica del catalizzatore di

polimerizzazione, generalmente FeCl_2 . La reazione di polimerizzazione viene fatta avvenire a T ambiente e richiede un tempo compreso tra circa 30 e 60 minuti, ottenendo il deposito (12) di polimero conduttore sulla superficie del supporto.

Per favorire l'ottenimento di una ricopertura omogenea e completa del supporto con il PPy drogato, la procedura può essere ripetuta più volte.

Le operazioni b), c) e d) consistono nella preparazione delle soluzioni dei precursori di calcio (ed eventualmente ferro), di titanio e di fosforo.

Per la preparazione della soluzione acquosa del precursore di calcio (operazione b) si impiegano un suo sale o, preferibilmente, l'idrossido, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; nel caso in cui si desideri produrre una HA sostituita anche con ferro, a questa soluzione si aggiungono un precursore di Fe (II) ed un precursore di Fe (III) in rapporto molare 1:1; precursori preferiti del ferro sono i suoi nitrati e, in particolare, i suoi cloruri, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e/o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Composti preferiti per la preparazione della soluzione del precursore di titanio (operazione c) sono i suoi alcossidi, in particolare l'isopropossido (noto anche come isopropilato), $\text{Ti}(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$; nel caso dell'impiego degli alcossidi, questi vengono preferibilmente prima solubilizzati in un alcool o in una miscela idroalcolica (l'alcol impiegato è preferibilmente lo stesso il cui radicale è presente nel composto).

Il composto usato per la preparazione della soluzione del precursore del fosforo (operazione d) è preferibilmente una soluzione acquosa di un acido fosforico, ancor più preferibilmente l'acido ortofosforico, H_3PO_4 .

Le concentrazioni delle soluzioni di Ca impiegate per la reazione di sintesi dell'HA sostituita sono tipicamente è nell'intervallo 50-150 mg/mL per la soluzione di Ca, tra 75 e 110 mg/mL per quella di P, e tra 12 e 100 mg/mL per quella del titanio.

Come detto, in una variante del processo (operazione d') a questa soluzione viene aggiunto un precursore di una matrice organica in cui le particelle di HA risulteranno poi inglobate, ma comunque in contatto con lo strato conduttivo; la matrice organica (14) può essere per esempio costituita da gelatine, collagene, chitosano, alginato o composti simili. Come precursori per la produzione di questa matrice organica, si usano soluzioni acquose degli stessi composti, generalmente aventi pH lievemente acido, per esempio valori intorno a 5 ottenuti per esempio con

tampone acetico.

Le quantità dei precursori di Ca, Ti ed eventualmente Fe sono calcolate in modo da risultare adatte ad ottenere il rapporto stechiometrico desiderato tra questi tre elementi; nel caso di impiego di H_3PO_4 come precursore del fosforo, questo viene generalmente aggiunto in quantità molarie comprese tra circa 0,5 e 0,7 volte rispetto alle moli del precursore del calcio. Il calcolo della quantità di precursori dei diversi metalli e del fosforo dipende dal particolare grado di sostituzione del calcio desiderato nell'idrossiapatite sostituita finale, ed è alla portata del chimico medio.

Nell'operazione e) il supporto ricoperto ottenuto nell'operazione a) viene immerso nella soluzione del precursore di calcio (ed eventualmente di ferro); come detto, questa condizione può essere ottenuta immergendo il supporto ricoperto di PPy nella soluzione di precursore di Ca già preparata; in alternativa, il supporto può essere presente inizialmente in un bagno di sola acqua, a cui si aggiungono i precursori di Ca ed eventualmente Fe.

Nell'operazione f) le soluzioni dei precursori di Ti e di P vengono aggiunte simultaneamente alla soluzione contenente il precursore di Ca e il supporto. La miscela risultante viene lasciata reagire per un tempo generalmente compreso tra 1 e 5 ore, preferibilmente sotto agitazione, ad una temperatura compresa tra T ambiente e 70 °C (operazione g).

Con questo processo, l'HA sostituita si forma direttamente sulla superficie del supporto, secondo un processo detto di biomineralizzazione. Preferibilmente, per favorire la formazione del deposito di HA, da sola o in combinazione con una matrice polimerica (collagene, gelatina, chitosano etc.), la procedura viene ripetuta più volte. Successivamente alla procedura di biomineralizzazione, il supporto viene asciugato, per esempio in una stufa ad una temperatura compresa tra T ambiente e 50 °C per un tempo tra alcune ore e un giorno. Il risultato finale è un composito costituito da un supporto (11) di un materiale naturale (cuoio o fibre), la cui superficie è uniformemente ricoperta da uno strato (12) di polimero conduttore (PPy drogato), sulla superficie del quale sono presenti particelle (13) di HA sostituita con Ti ed eventualmente con Fe; queste particelle sono inglobate in un secondo strato organico (14), costituito da una matrice polimerica di gelatine, collagene, chitosano, alginato o composti simili, nel caso in cui si adotti la variante d').

L'invenzione verrà ulteriormente descritta dalla seguente parte sperimentale, comprensiva della descrizione delle modalità di esecuzione delle prove di caratterizzazione, e degli esempi di produzione di varie forme di materiale composito dell'invenzione e misurazione delle loro proprietà.

Metodi e strumentazione

Analisi chimica

Il contenuto di Ca, Ti, Fe, e P nei campioni prodotti è stato determinato con uno spettrometro al plasma ad accoppiamento indotto (ICP-OES Liberty 200, Varian, Clayton del Sud, Australia), che impiega lunghezze d'onda di 422,673 nm (Ca), 334,941 nm (Ti), 259,940 nm (Fe) e 213,618 nm (P). Le soluzioni per l'analisi ICP sono state preparate sciogliendo 20 mg di campione in una soluzione diluita HNO₃/HCl.

Nel caso di campioni contenenti ferro, la quantità di Fe²⁺ è stata misurata con un metodo colorimetrico basato sull'utilizzo di ortofenantrolina (1,10-fenantrolina, Merck, purezza 99%), descritto nell'articolo "Intrinsic magnetism and hyperthermia in bioactive Fe-doped hydroxyapatite", Tampieri A. *et al.*, (2012) *Acta biomaterialia*, 8(2), 843-851.

Brevemente, il metodo è basato sulla rilevazione a 510 nm tramite spettrofotometria UV-Visibile (Spettrometro Lambda 35 UV/VIS, Perkin Elmer) del complesso rosso-arancio [(C₁₂H₈N₂)₃Fe]²⁺ stabile nell'intervallo di pH 4-5. Per la misura, 20 mg di polvere vengono disciolti in 0,8 ml di H₂SO₄ (Aldrich, purezza 96% in peso) dopo aver verificato che l'acido solforico non alteri la concentrazione del complesso di Fe²⁺ almeno nel tempo necessario per effettuare l'analisi; si aggiungono poi 10 mL di tampone di sodio acetato (0,1 M, pH = 4) e quindi si aggiunge il volume di una soluzione di ortofenantrolina allo 0,2% in peso necessario per ottenere un rapporto molare nominale Fe²⁺:ortofenantrolina a 1:3. Il volume della soluzione finale viene portato a 50 ml con acqua Millipore. L'aggiunta di ortofenantrolina viene effettuata immediatamente dopo la dissoluzione del campione con acido solforico, e la soluzione è analizzata 15 minuti dopo l'aggiunta dell'ortofenantrolina.

La quantità di Fe³⁺ viene determinata per differenza tra la quantità totale di Fe (determinata mediante ICP) e la quantità di Fe²⁺ determinata da UV-VIS col metodo

sopra descritto.

Analisi diffrattometrica

La composizione di fasi di ciascun campione è stata determinata mediante diffrazione di raggi X (XRD) con un diffrattometro D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Germania) dotato di un rivelatore sensibile alla posizione Lynx-eye utilizzando radiazione Cu K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) generata a 40 kV e 40 mA. Gli spettri XRD sono stati registrati nel campo 2θ 10-80° con un passo (2θ) di 0,04° e un tempo di conteggio di 0,5 secondi. In caso di una valutazione quantitativa delle composizioni di fasi e parametri di cella, è stato usato un passo di 0,02°.

Analisi SEM

La morfologia dei campioni è stata analizzata mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM, FEI Quanta 200, Eindhoven, Olanda) e la composizione elementare è stata valutata con spettroscopia a dispersione di raggi X (EDX). I campioni sono stati montati su supporti in alluminio con nastro di carbonio. Per le misure EDX sono state utilizzate una tensione di accelerazione di 10/12 kV e una distanza di lavoro di 10 mm.

Analisi termogravimetrica

Il contenuto di carbonato è stato valutato su campioni essiccati mediante analisi termogravimetriche (TGA) utilizzando uno strumento Stanton STA 1500 (Stanton, London, UK). Per ogni prova, circa 10 mg di apatite sono stati pesati in un crogiolo di platino e riscaldati da temperatura ambiente a 1100 °C sotto flusso di azoto. La velocità di riscaldamento è stata di 10 °C/min ed è stata usata allumina come standard di riferimento. Il contenuto di CO₃²⁻ è stato valutato in base alla perdita di peso osservata tra 550 e 950 °C (intervallo rilevante per la decomposizione dei carbonati da HA, come descritto nell'articolo "The cooperative effect of size and crystallinity degree on the resorption of biomimetic hydroxyapatite for soft tissue augmentation", Iafisco, M. et al., (2010), *The International journal of artificial organs*, 33 (11), 765-774).

Riflessione e assorbimento UV-VIS

Gli spettri di assorbanza UV-VIS dei campioni sono stati ottenuti sospendendo 5 mg di polvere in 5 mL di acqua Millipore, dopo di che la soluzione è stata misurata con uno spettrofotometro UV-VIS (LAMBDA 35, Perkin Elmer). Per la

determinazione degli spettri di riflettanza, lo spettrofotometro è stato dotato di una sfera di integrazione (Labsphere RSA-PE-20). Brevemente, circa 50 mg di polvere del campione sono stati introdotti in un portacampione che è stato poi collocato nella fessura della sfera integratrice. L'apparecchiatura è stata calibrata con uno standard Spectralon (Labsphere SRS-99-010), e gli spettri di riflettanza sono stati raccolti nell'intervallo di lunghezze d'onda 280-800 nm.

Determinazione del valore dell'energia della banda proibita (band gap)

Il valore di energia del band gap, E_g , è stato determinato dagli spettri di riflettanza di ogni campione con un modello grafico e matematico. Gli spettri di riflettanza diffusa sono poi convertiti alla funzione Kubelka-Munk ($F(R)$) mediante la seguente equazione:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{equazione (1)}$$

in cui R è la riflettanza ottenuta sperimentalmente. Per tener conto della transizione elettronica che può verificarsi durante il processo fotoelettrico, è stata applicata l'equazione di Tauc:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{equazione (2)}$$

in cui E_g è l'energia band gap (eV), h è costante di Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), A è una costante di proporzionalità, α è il coefficiente di assorbimento del materiale, ν è la frequenza di vibrazione (s^{-1}) e il valore dell'esponente n indica la natura della transizione elettronica. Il termine $F(R)$ nell'equazione (1) è proporzionale al coefficiente di assorbimento α ; sostituendo così nell'equazione (2) si ottiene:

$$(F(R)h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{equazione (3)}$$

Nell'equazione di Tauc, il coefficiente "n" può assumere valori diversi: è pari al 2 per una transizione permessa indiretta, $n = 3$ per una transizione proibita indiretta, ecc. In generale, il valore n per una specifica transizione può essere determinato dall'elaborazione matematica dell'equazione (3) attraverso la relazione:

$$n = \frac{\ln(F(R)h\nu)}{\ln A + \ln(h\nu - E_g')} \quad \text{equazione (4)}$$

Riportando in grafico $\ln(F(R)h\nu)$ contro $\ln(h\nu - E_g)$, la pendenza del corrispondente tratto lineare fornisce il valore di n .

Per estrapolare il valore di E_g , si riporta in grafico $(F(R)h\nu)^{1/2}$ contro $h\nu$. Il valore di energia $h\nu$ (eV) viene calcolato dalla relazione $h\nu = 1239,7/\lambda$, mentre E_g' si ottiene estrapolando la parte lineare del valore $F(R) = 0$. La sezione piatta del grafico può infatti essere interpolata usando una equazione lineare ($y = mx + b$) e l'energia E_g viene calcolata dal rapporto $m/-b$.

Resistività lineare

Nel caso delle fibre, prima delle misure i filati sono stati condizionati a 20 °C e 65% di umidità relativa (RH) per 24 ore. La resistività lineare di filati è stata misurata con i contatti metallici distanziati di 1 cm sui fili utilizzando un multimetro digitale Escort 170. Per ogni campione, la resistività lineare è stata calcolata come media di otto prove.

Superficie specifica

La superficie specifica dei campioni è stata determinata a 77 K secondo il metodo Brunauer-Emmet-Teller (BET) con uno strumento CONTROL 750 (CE Instruments). Le polveri di HA sono state essiccate in aria a 100 °C per 30 minuti prima dell'analisi.

Misure di sensibilizzazione con coloranti organici di HA sostituita con titanio

Le celle DSSC devono essere sensibilizzate con un colorante organico per assorbire la luce nella regione del visibile. Le polveri sono state immerse per un tempo prefissato in una soluzione colorante e di seguito asciugate. Per rilevare la quantità di molecole di colorante adsorbite sulla superficie della polvere, il colorante viene desorbito con una soluzione basica che viene poi analizzata con misure spettrofotometriche. Più in dettaglio, le polveri sono state immerse in soluzione 0,3 mM N719 (Solaronix, Svizzera) e rimosse dopo 15 ore (tempo utilizzato per il processo di adsorbimento del colorante nella produzione di DSSC convenzionali). Dopo lavaggio in etanolo, le polveri sono state sciacquate in NaOH 0,1 M ed è stata misurata l'assorbanza del colorante desorbito mediante spettrofotometria UV-VIS (LAMBDA 35, Perkin Elmer, assorbimento a $\lambda = 500$ nm). La quantità di colorante adsorbito è stata ricavata usando una curva di calibrazione prodotta in precedenza.

Prove di attività fotocatalitica con Rodamina B

La Rodamina B è stata scelta per valutare le prestazioni fotocatalitiche dei campioni. 0,030 mg dei campioni sono stati aggiunti, in una cella di quarzo, ad una soluzione di 50 mL di Rodamina B avente concentrazione di 5 mg/L. La soluzione mista è stata agitata per 30 minuti al buio per raggiungere l'equilibrio adsorbimento-desorbimento. La soluzione di reazione è stata quindi irradiata con luce UV con una lampada da 300 W. È stato impiegato un sistema di raffreddamento ad acqua per mantenere il sistema a temperatura ambiente. I campioni sono stati estratti a tempi diversi (15 minuti) e poi centrifugati per separare il materiale semiconduttore. I risultati sono stati confrontati con quello ottenuto in una prova in bianco effettuata nelle stesse condizioni di lavoro. La costante di velocità di degradazione apparente (k_{app}) è stata determinata mediante l'equazione:

$$\ln(C_0/C) = k_{app} \cdot t$$

in cui C_0 è la concentrazione di Rodamina B al tempo zero e C è la concentrazione di Rodamina B al tempo t .

Abbreviazioni

Negli esempi che seguono, vengono utilizzate le seguenti abbreviazioni:

HA:	Idrossiapatite
Ti(iOPr) ₄ :	Tetraisopropilato di titanio
TiHA:	Idrossiapatite parzialmente sostituita con titanio
TiFeHA:	Idrossiapatite parzialmente sostituita con titanio e ferro
AQSA:	Acido antrachinonsolfonico
Py:	Pirrolo
PPy:	Polipirrolo
PyE:	Acido piroglutammico
ANS:	Acido naftalendisolfonico
DCHS:	Dicicloesil succinato
PTSA:	Acido p-toluensolfonico.

ESEMPIO 1

Questo esempio si riferisce alla polimerizzazione di polipirrolo (PPy) su fibre naturali.

Seguendo la procedura generale descritta in precedenza, sono stati prodotti

campioni di materiali compositi diversi rivestendo fibre naturali con PPy tramite polimerizzazione ossidativa *in-situ*. Sono state utilizzate fibre di lino, lana, viscosa, canapa e cotone. Le reazioni di polimerizzazione sono state condotte a temperatura ambiente.

Per migliorare le caratteristiche di conducibilità del PPy, in diversi campioni il polimero è stato drogato con un composto scelto tra DCHS, ANS, PTSA e AQSA; la quantità di drogante è stata variata nei diversi campioni nell'intervallo 10-40% molare rispetto alle moli iniziali di Py.

Un ulteriore drogante, PyE, è stato aggiunto alla soluzione di polimerizzazione per promuovere le caratteristiche di compatibilità del polimero ottenuto con la HA sostituita che verrà successivamente depositata sulle fibre. Il PyE è stato aggiunto in quantità variabili tra 2,5 e 10% molare rispetto al Py.

Per la preparazione di ogni campione, sono stati sciolti 1,5 grammi di Py in 20 mL di acqua insieme al drogante scelto.

Le fibre sono state impiegate in forma di tessuto. 1 g di ogni tessuto è stato immerso nella soluzione di Py/drogante per 5 minuti, e di seguito in una soluzione preparata sciogliendo 1 g di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL di acqua; il Fe^{3+} catalizza la polimerizzazione del PPy. Dopo 30 minuti, i campioni di tessuto sono stati lavati con acqua, centrifugati, recuperati e lasciati per tutta la notte a 40 °C. La procedura di rivestimento è stata eseguita tre volte per ottenere una copertura completa della superficie della fibra con lo strato PPy.

Seguendo questa procedura, sono stati prodotti i campioni aventi le composizioni riportate nella Tabella 1, e ne è stata misurata la resistenza.

Le quantità di droganti riportate sono in percentuale molare rispetto al PPy; la colonna "PyE" riporta la quantità molare del solo acido piroglutammico (riferita al PPy) quando questo è aggiunto ad un altro drogante.

Tabella 1

Fibra	% in peso PPy	Drogante	PyE (mol%)	Resistività (kΩ/cm)
Lino	13	AQSA (25%)	/	4.73 ± 3.04
Lino	6	PyE (5%)	/	3.65 ± 1.57
Lino	5	PyE (10%)	/	2.47 ± 1.41
Lino	17	AQSA (25%)	5	1.12 ± 0.31
Lino	19	AQSA (25%)	10	1.84 ± 0.50
Viscosa	28	DCHS (40%)	/	4.92 ± 1.48
Viscosa	19	DCHS (40%)	5	1.32 ± 0.56
Lino	33	DCHS (40%)	/	205.0 ± 164.9
Lino	28	DCHS (40%)	5	36.5 ± 22.23
Lana	23	DCHS (40%)	/	2.70 ± 2.00
Lana	15	DCHS (40%)	5%	0.69 ± 0.45

ESEMPIO 2 (COMPARATIVO)

Questo esempio si riferisce alla biomineralizzazione con HA pura dei campioni di tessuto ricoperto di PPy drogato ottenuti nell'Esempio 1. I campioni di tessuto ricoperto con HA pura sono stati prodotti a scopo di confronto con i campioni ricoperti con TiHA o TiFeHA dell'invenzione.

Sono stati sospesi 10 g di Ca(OH)₂ in 100 mL di acqua Millipore. Questa sospensione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 50 °C. Nella soluzione è stato immerso un campione di tessuto rivestito con PPy del peso di 1 g e il sistema è stato mantenuto a 50 °C sotto vigorosa agitazione. Dopo 1 ora, sempre sotto vigorosa agitazione, è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione preparata mescolando 8,87 g di H₃PO₄ in 30 ml di acqua. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione a 50 °C per 3 ore. Il campione di tessuto è stato poi rimosso dalla soluzione e sciacquato con acqua. La procedura di biomineralizzazione è stata ripetuta tre volte sullo stesso campione di tessuto in modo da ottenere un rivestimento minerale completo. Il campione di tessuto è stato lasciato immerso nella soluzione ancora per una notte a temperatura ambiente. Alla fine, i campioni così ottenuti sono stati essiccati in stufa a 37 °C per 1 giorno.

ESEMPIO 3

Questo esempio si riferisce alla biomineralizzazione con TiHA dei campioni di tessuto ricoperto di PPy drogato ottenuti nell'Esempio 1.

Per la biomineralizzazione di campioni di tessuto con TiHA, è stata ripetuta la procedura dell'Esempio 2, con la sola differenza che contemporaneamente all'aggiunta della soluzione di H_3PO_4 è stata realizzata l'aggiunta, goccia a goccia, di una soluzione ottenuta sciogliendo 6,63 g di $Ti(iOPr)_4$ in 30 ml di isopropanolo. Sono stati realizzati vari campioni, variando la quantità di $Ti(iOPr)_4$ in modo da ottenere composizioni TiHA con un contenuto di Ti compreso tra 8 e 50% molare rispetto al P.

ESEMPIO 4 (COMPARATIVO)

Questo esempio si riferisce alla biomineralizzazione con FeHA dei campioni di tessuto ricoperto di PPy drogato ottenuti nell'Esempio 1.

Per la biomineralizzazione di campioni di tessuto con FeHA, è stata ripetuta la procedura dell'Esempio 2, con la differenza che alla sospensione iniziale di $Ca(OH)_2$, e prima dell'aggiunta di H_3PO_4 , sono stati aggiunti Fe (II) e Fe (III) in rapporto molare 1:1. Il ferro, nei due stati di ossidazione indicati, è stato aggiunto sotto forma di soluzioni preparate sospendendo 2,57 g di $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ in 18,0 ml di acqua e 3,54 g di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 18,0 ml di acqua. Sono stati realizzati vari campioni, variando la quantità di sali di ferro in modo da ottenere composizioni FeHA con un contenuto di Fe compreso tra 2 e 40% molare rispetto al Ca.

ESEMPIO 5

Questo esempio si riferisce alla biomineralizzazione con TiFeHA dei campioni di tessuto ricoperto di PPy drogato ottenuti nell'Esempio 1.

Per la biomineralizzazione di campioni di tessuto con TiFeHA, è stata seguita la procedura degli Esempi 3 e 4. Brevemente, a sospensioni di $Ca(OH)_2$ contenenti i campioni di tessuto desiderati sono stati aggiunti prima una miscela di sali di Fe (II) e Fe (III) come descritto nell'Esempio 4, e di seguito, contemporaneamente all'aggiunta di H_3PO_4 , una soluzione di $Ti(iOPr)_4$ in isopropanolo come descritto nell'Esempio 3.

Sono stati prodotti vari campioni, variando la quantità di $Ti(iOPr)_4$ in modo da ottenere composizioni con un contenuto di Ti compreso tra 8 e 50% molare rispetto

al P, mentre la quantità di sali di ferro è stata mantenuta costante, e tale da ottenere composizioni con un contenuto di Fe pari al 20% molare rispetto a Ca.

ESEMPIO 6

Questo esempio si riferisce alla biomineralizzazione di una fibra ricoperta con PPy con particelle di HA sostituita inglobate in una matrice di collagene.

0,1 g di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vengono dispersi in 20 mL di acqua Millipore sotto costante e vigorosa agitazione. In questa soluzione vengono versate contemporaneamente "a filo" due soluzioni: la prima è preparata miscelando 5 g di collagene all'1% con 0,08 g di acido ortofosforico e 50 mg di fibra naturale ricoperta di Ppy in 20 mL di acqua, la seconda viene preparata sciogliendo 0,079 g di isopropilato di titanio in 20 mL di alcol isopropilico. Questo processo avviene agitando vigorosamente entrambe le soluzioni con l'utilizzo di bacchette di vetro. Dopo aver unito le tre soluzioni, la miscela è lasciata riposare a temperatura ambiente per circa 2 ore.

ESEMPIO 7

In questo Esempio viene ripetuta la procedura dell'Esempio 6, con la differenza che al collagene viene aggiunto un reticolante, con funzione di consolidamento meccanico della matrice del collagene stesso.

1,96 mL di una soluzione ottenuta sciogliendo 0,5 g di 1,4-butandiol diglicidil etere (BDDGE) in 1 L di acqua vengono versati in un bicchiere contenente la fibra trattata con collagene e 20 mL di acqua. Dopodiché la soluzione è lasciata a riposo in frigo 48 ore e successivamente 4 ore a temperatura ambiente. In seguito, la fibra mineralizzata viene lavata vigorosamente con acqua Millipore e asciugata in stufa a 40 °C.

ESEMPIO 8 (COMPARATIVO)

A scopo di confronto, sono stati prodotti campioni di tessuto di lino ricoperto con PPy e successivamente con biossido di titanio, il materiale standard usato nel settore delle DSSC per la funzionalizzazione elettronica dei materiali organici.

In ogni prova, un campione di 1 g di tessuto di lino rivestito da PPy drogato è stato posto in un pallone a fondo rotondo contenente 30 mL di una soluzione di $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ in alcool isopropilico a 50 °C (la concentrazione di $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ è stata variata tra 10 e 25% in peso).

I campioni di tessuto di lino sono stati distesi manualmente prima di essere

introdotti nel pallone. Dopo una rapida immersione, i campioni di tessuto sono stati rimossi, asciugati con carta assorbente e posti in un tubo con 30 mL di acqua Millipore a 50 °C. Questi passaggi sono stati ripetuti tre volte per aumentare la quantità di TiO₂ depositato sulla fibra conduttiva. I tessuti rivestiti sono stati essiccati in stufa a 37 °C per 1 giorno.

ESEMPIO 9

Caratterizzazioni morfologiche e chimiche delle fibre ricoperte.

Sono state confrontate le morfologie di fibre ricoperte con PPy drogato con AQSA, con e senza aggiunta di PyE, e poi sottoposte a trattamento di mineralizzazione con TiHA e TiO₂.

Le valutazioni sono state effettuate con ispezione visiva al microscopio elettronico a scansione (SEM). Le analisi hanno mostrato che l'adesione di materiali inorganici su campioni ricoperti di PPy/AQSA ma senza l'aggiunta di PyE è estremamente scarsa, forse a causa dell'idrofobicità del polimero drogato.

In Figura 3 sono riportate le immagini al SEM, rispettivamente, di un campione di fibre di lana ricoperte con PPy/AQSA e sottoposto a trattamento per deposizione di TiO₂ (Fig. 3A) e di un campione di fibre di lana ricoperte con PPy/AQSA e sottoposto a trattamento per deposizione di TiHA (Fig. 3B).

La Figura 4 mostra invece le immagini al SEM di campioni di fibre di lana e lino ricoperte inizialmente con PPy/AQSA/PyE e successivamente con TiHA con un contenuto nominale di Ti pari al 15% molare rispetto al Ca.

La Fig. 4A mostra l'immagine ingrandita di due fibre di lana, che appaiono ricoperte completamente ed in modo omogeneo da uno strato di TiHA; la Fig. 4B mostra una fibra analoga sottoposta a torsione, e anche in questo caso il ricoprimento con TiHA rimane aderente, omogeneo e continuo.

Le Figg. 4C e 4D mostrano fibre di lino ricoperte con TiHA al 15% di Ti a diversi ingrandimenti. Anche in questo caso l'ispezione visiva mostra una ricopertura omogenea e continua delle fibre.

Su questi campioni, sono state svolte analisi EDX per determinare la composizione della fase inorganica presente sulle fibre. Anche se non è stata eseguita un'analisi quantitativa completa, è stato valutato il rapporto dei segnali Ca/P e Ti/Ca nei vari campioni. Si sono ottenuti risultati simili con le due fibre, con

valori medi dei rapporti Ca/P e Ti/Ca rispettivamente $1,15 \pm 0,2$ e $0,17 \pm 0,03$. Il rapporto dei segnali Ti/Ca è in buon accordo con la quantità di titanio nominalmente introdotto durante la sintesi.

Sempre al fine di determinare la composizione dei materiali, sono state svolte analisi ICP-OES su campioni di polveri raccolte sul fondo dei palloni di reazione in cui è avvenuta la mineralizzazione delle fibre.

I risultati sono riportati nelle Tabelle 2 e 3. La Tabella 2 riporta le percentuali in peso di Ca, P, Ti e ione CO_3^{2-} per campioni TiHA preparati con quantità di Ti in rapporto molare tra 8 e 50% rispetto a Ca; la Tabella 3 riporta vari rapporti molari tra Ca, P e Ti per gli stessi campioni della Tabella 2. Per confronto nelle tabelle sono riportati anche analoghi dati per HA pura.

Tabella 2

% peso	HA	Ti-HA 8%	Ti-HA 20%	Ti-HA 30%	Ti-HA 50%
Ca	36.74 \pm 0.14	37.91 \pm 0.56	36.97 \pm 0.33	32.21 \pm 0.26	28.08 \pm 0.40
P	15.09 \pm 0.07	16.64 \pm 0.08	14.59 \pm 0.10	14.05 \pm 0.06	12.24 \pm 0.06
Ti	/	2.08 \pm 0.01	4.48 \pm 0.04	6.32 \pm 0.03	10.01 \pm 0.1
CO_3^{2-}	1.46 \pm 0.07	1.61 \pm 0.08	1.80 \pm 0.09	1.72 \pm 0.12	1.57 \pm 0.08

Tabella 3

Rapporti (mol/mol)	HA	Ti-HA 5%	Ti-HA 10%	Ti-HA 15%	Ti-HA 30%
Ca/P	1.69 \pm 0.03	1.76 \pm 0.03	1.96 \pm 0.07	1.77 \pm 0.04	1.77 \pm 0.05
(Ti+Ca)/P	/	1.84 \pm 0.03	2.16 \pm 0.06	2.06 \pm 0.03	2.30 \pm 0.04
Ca/(P+Ti)	/	1.65	1.64	1.38	1.16
Ti/P	/	0.08	0.20	0.29	0.52
Ti/(P+Ti)	/	0.07	0.16	0.22	0.35

ESEMPIO 10

La fase solida TiHA presente sulle fibre dell'Esempio 9 è stata caratterizzata

con XRD; a causa di difficoltà pratiche nella caratterizzazione del materiale presente sulle fibre (le fibre si muovono nel portacampioni dello strumento per XRD, dando luogo a spettri molto indefiniti), le misure sono state effettuate su polveri raccolte sul fondo dei palloni di reazione in cui è avvenuta la mineralizzazione delle fibre stesse.

Lo spettro XRD è mostrato in Fig. 5: l'analisi ha rivelato la presenza, come fase principale, di HA a bassa cristallinità, senza fasi secondarie attribuibili a composti di titanio. I principali picchi registrati nello spettro XRD corrispondono ai principali piani di riflessione di HA aventi indici di Miller (002), (211), (300), (202).

ESEMPIO 11

Utilizzando la metodologia descritta in precedenza, sono stati determinati i valori di band gap per alcuni campioni di tessuti funzionalizzati con PPy/drogante/PyE e con TiHA; per confronto, è stato determinato il valore di un campione analogo, in cui al posto di TiHA è presente TiO₂, il materiale più usato per la produzione di DSSC.

I valori ottenuti sono riportati in Tabella 4. Nella tabella, il valore percentuale riportato tra parentesi per i campioni di TiHA e FeHA si riferisce alla quantità nominale molare rispettivamente di Ti rispetto a P e di Fe rispetto a Ca.

Tabella 4

Campione	Band gap (eV)
HA	6.00 (teorico)
FeHA (Fe 20%)	1.86 ± 0.04
TiHA (Ti 8%)	3.88 ± 0.01
TiHA (Ti 20%)	3.81 ± 0.02
TiHA (Ti 30%)	3.75 ± 0.01
TiHA (Ti 40%)	3.71 ± 0.03
TiHA (Ti 50%)	3.64 ± 0.04
TiO ₂	3.28 ± 0.02

ESEMPIO 12

Questo esempio è relativo alla determinazione dell'area superficiale e della capacità di assorbimento di un colorante organico di alcuni campioni di fibre naturali funzionalizzati secondo l'invenzione.

L'area superficiale dei campioni è un parametro importante in vista dell'applicazione in DSSC, perché è noto che la capacità di fibre funzionalizzate di agire da fotoanodi è legata alla quantità di colorante organico sensibilizzante legato alla superficie del materiale inorganico attivo.

Sono state quindi svolte su diversi campioni misure di area superficiale col metodo BET precedentemente descritto; sono inoltre state effettuate misure di quantità di colorante organico adsorbito dai diversi campioni, e di k_{app} , la costante di velocità di degradazione apparente del colorante adsorbito sulla superficie del materiale inorganico.

Le misure di adsorbimento di un colorante organico sono state effettuate col composto N-719, un complesso di rutenio disponibile commercialmente che è il principale colorante impiegato nel settore per questa applicazione; i valori ottenuti sono riportati nella tabella che segue in moli di Rodamina B per grammo di materiale inorganico.

Le misure di k_{app} sono state effettuate con il metodo basato sull'impiego di Rodamina B descritto in precedenza. Per confronto, sono state eseguite misure anche sul campione di fibra ricoperto con TiO_2 .

I risultati delle misure sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5

Campione	Area superficiale (m²/g)	N-719 adsorbito (mol/g)	k_{app} (min⁻¹)
TiHA (Ti 8%)	101 ± 10	5.73 x 10 ⁻⁵	n.d.
TiHA (Ti 20%)	123 ± 12	3.80 x 10 ⁻⁵	0.001
TiHA (Ti 30%)	131 ± 13	8.05 x 10 ⁻⁵	0.002
TiHA (Ti 40%)	146 ± 15	5.18 x 10 ⁻⁵	n.d.
TiHA (Ti 50%)	134 ± 13	5.77 x 10 ⁻⁵	0.001
TiO ₂	35-85	/	0.032

Commento ai risultati delle prove

I risultati delle prove svolte su campioni di fibre naturali funzionalizzati secondo l'invenzione mostrano che questi hanno ricoperture uniformi con le varie composizioni di HA sostituita, e che in questi materiali inorganici i rapporti tra metalli

presentano un buon accordo sperimentale con i valori attesi e preimpostati in fase di preparazione del materiale.

I fotoanodi dell'invenzione presentano inoltre valori di band gap comparabili con quelli del TiO_2 , il materiale attualmente più usato per la produzione di DSSC, e quindi sono adatti all'applicazione.

Infine, le misure di assorbimento di colorante N-719 dimostrano che i materiali dell'invenzione hanno area superficiale superiore di quella di TiO_2 , e di conseguenza sono in grado di adsorbire quantità maggiori di colorante organico; inoltre, le misure di degradazione del colorante sulle HA modificate dell'invenzione hanno rivelato cinetiche di degradazione più lente sui materiali dell'invenzione rispetto a TiO_2 .

RIVENDICAZIONI

1. Fotoanodo (10; 10') per celle DSSC, comprendente:
 - un supporto (11) costituito da cuoio o una fibra;
 - uno strato (12) di polimero conduttore depositato sulla superficie del supporto e che ricopre uniformemente detta superficie;
 - uno strato di particelle (13) di idrossiapatite disposto sulla superficie del polimero conduttore, in cui l'idrossiapatite comprende, all'interno della sua cella cristallina, ioni titanio in sostituzione parziale del fosforo ed eventualmente ioni ferro (II) e ferro (III) in sostituzione parziale degli ioni calcio.
2. Fotoanodo secondo la rivendicazione 1, in cui le particelle di idrossiapatite sono all'interno di uno strato (14) di una matrice organica che ricopre il polimero conduttore.
3. Fotoanodo secondo una qualunque delle rivendicazioni 1 o 2, in cui la fibra è scelta tra lino, lana, viscosa, canapa, cotone, fibra acrilica, poliammidica o di poliestere, ed è impiegata in forma di fibra libera, di un filato o di un tessuto.
4. Fotoanodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detto polimero conduttore è polipirrolo drogato con uno o più composti scelti tra dicicloesil succinato, acido naftalendisolfonico, acido p-toluensolfonico, acido antrachinonsolfonico e acido piroglutammico, e in cui la quantità complessiva di drogante è compresa tra 10 e 40% molare rispetto alle unità monomeriche di pirrolo del polimero conduttore.
5. Fotoanodo secondo la rivendicazione 4, in cui l'acido piroglutammico è presente in quantità molare compresa tra 2,5 e 10% molare rispetto alle unità monomeriche di pirrolo insieme ad uno o più degli altri droganti.
6. Fotoanodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui la quantità di ioni titanio nell'idrossiapatite è compresa tra 8 e 50% atomico rispetto al fosforo.
7. Fotoanodo secondo la rivendicazione 6, in cui l'idrossiapatite contiene inoltre ioni ferro (II) e ferro (III) in sostituzione del calcio all'interno del reticolo cristallino dell'idrossiapatite, in quantità compresa tra 2 e 40% atomico rispetto al calcio.

8. Fotoanodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 2 a 7, in cui il materiale di detta matrice organica è un polimero naturale scelto tra gelatine, collagene, chitosano o alginato.
9. Processo per la produzione di un fotoanodo (10, 10') secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 8, comprendente le seguenti operazioni:
 - a) ricoprire un supporto (11) di cuoio o fibre di lino, lana, viscosa, canapa, cotone, acriliche, poliammidiche o di poliestere con un polimero conduttore;
 - b) predisporre una soluzione acquosa contenente un precursore di calcio ed eventualmente almeno un sale di ferro (II) e almeno un sale di ferro (III);
 - c) predisporre una soluzione idroalcolica di un precursore di titanio;
 - d) predisporre una soluzione acquosa di un acido fosforico;
 - e) immergere il supporto preparato nell'operazione a) nella soluzione contenente il precursore di calcio o a cui viene poi aggiunto detto precursore;
 - f) aggiungere simultaneamente le soluzioni di precursore di titanio e di acido fosforico alla soluzione contenente il precursore di calcio;
 - g) lasciare reagire il sistema ad una temperatura compresa tra temperatura ambiente e 70 °C per un tempo compreso tra 1 e 5 ore;
 - h) estrarre il supporto così funzionalizzato dalla soluzione ed asciugarlo.
10. Processo secondo la rivendicazione 9, in cui l'operazione d) è sostituita da un'operazione d'), in cui la soluzione acquosa di acido fosforico contiene anche un precursore di una matrice organica scelto tra gelatine, collagene, chitosano o alginato.
11. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni 9 o 10, in cui l'operazione a) viene realizzata immergendo il supporto (11) di cuoio o fibre in una soluzione acquosa di pirrolo, acido piroglutammico in quantità molare compresa tra 2,5 e 10% rispetto al pirrolo, ed eventualmente uno o più ulteriori droganti scelti tra dicicloesil succinato, acido naftalendisolfonico, acido p-toluensolfonico e acido antrachinonsolfonico, in quantità tali che la quantità totale di droganti, compreso l'acido piroglutammico, sia compresa tra 10 e 40% molare rispetto al pirrolo; lasciando la soluzione a riposo per un tempo compreso tra 10 e 30 minuti; e aggiungendo di seguito un sale di ferro come

13590PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

catalizzatore di polimerizzazione del pirrolo e lasciando decorrere la reazione di polimerizzazione a temperatura ambiente per un tempo tra 30 e 60 minuti.

RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un materiale composito con funzionalità elettro-ottiche, formato dall'accoppiamento di un supporto organico e idrossiapatite sostituita con titanio e/o ferro; l'invenzione si riferisce anche al processo per la produzione di detto materiale composito e all'applicazione dello stesso nel campo delle celle solari sensibilizzate con coloranti organici.

CLAIMS

1. Photoanode (10; 10') for dye-sensitized solar cells (DSSC), comprising:
 - a support (11) made up of leather or a fiber;
 - a layer (12) of a conductive polymer deposited on the surface of the support and which covers said surface uniformly;
 - a layer of particles (13) of hydroxyapatite disposed on the conducting polymer surface, in which the hydroxyapatite comprises, within its crystalline cell, titanium ions in partial substitution of phosphorus and possibly iron (II) and iron (III) ions in partial substitution of calcium ions.
2. Photoanode according to claim 1, wherein the hydroxyapatite particles are within a layer (14) of an organic matrix that coats the conductive polymer.
3. Photoanode according to any one of claims 1 or 2, wherein the fiber is selected from flax, wool, viscose, hemp, cotton, acrylic fiber, polyamide fiber or polyester fiber, and is employed in the form of free fiber, a yarn or a fabric.
4. Photoanode according to any one of the preceding claims, wherein said conductive polymer is polypyrrole doped with one or more compounds selected from dicyclohexyl succinate, naphthalenedisulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, anthraquinone sulfonic acid and pyroglutamic acid, and in which the overall amount of dopant is between 10 and 40 mol% with respect to the monomeric units of pyrrole of the conductive polymer.
5. Photoanode according to claim 4, wherein the pyroglutamic acid is present in a molar amount between 2.5 and 10 mol% with respect to the monomeric units of pyrrole together with one or more other dopants.
6. Photoanode according to any one of the preceding claims, wherein the amount of titanium ions in the hydroxyapatite is between 8 and 50 atomic% with respect to phosphorus.
7. Photoanode according to claim 6, wherein the hydroxyapatite also contains iron (II) and iron (III) ions in place of calcium in the crystal lattice of hydroxyapatite, in an amount between 2 and 40 atomic% with respect to calcium.
8. Photoanode according to any one of claims 2 to 7, in which the material of said organic matrix is a natural polymer selected from gelatin, collagen, chitosan or

alginate.

9. Process for the production of a photoanode (10, 10') according to any one of claims 1 to 8, comprising the following steps:
 - a) coating a support (11) of leather or fibers of flax, wool, viscose, hemp, cotton, acrylic fibers, polyamide fibers or polyester fibers with a conductive polymer;
 - b) preparing an aqueous solution containing a calcium precursor and optionally at least one salt of iron (II) and at least one salt of iron (III);
 - c) preparing a hydroalcoholic solution of a titanium precursor;
 - d) preparing an aqueous solution of a phosphoric acid;
 - e) immerse the support prepared in operation a) in the solution containing the precursor of calcium or to which said precursor is then added;
 - f) simultaneously adding the solutions of precursor of titanium and of phosphoric acid to the solution containing the precursor of calcium;
 - g) leave the system at a temperature between room temperature and 70 °C for a time comprised between 1 and 5 hours;
 - h) remove the thus functionalized support by the solution and dry it.
10. Process according to claim 9, wherein operation d) is replaced by an operation d'), in which the aqueous solution of phosphoric acid also contains a precursor of an organic matrix selected from gelatin, collagen, chitosan or alginate.
11. Process according to any one of claims 9 or 10, wherein operation a) is carried out by immersing the support (11) of leather or fibers in an aqueous solution of pyrrole, pyroglutamic acid in a molar amount comprised between 2.5 and 10% compared to pyrrole, and optionally one or more additional dopants selected from dicyclohexyl succinate, naphthalenedisulfonic acid, p-toluenesulfonic acid and anthraquinone sulfonic acid, in amounts such that the overall amount of dopants, including pyroglutamic acid, is between 10 and 40 mol% with respect to pyrrole; leaving the solution at rest for a time of between 10 and 30 minutes; and subsequently adding an iron salt as pyrrole polymerization catalyst and leaving the polymerization reaction to proceed at room temperature for a time between 30 and 60 minutes.

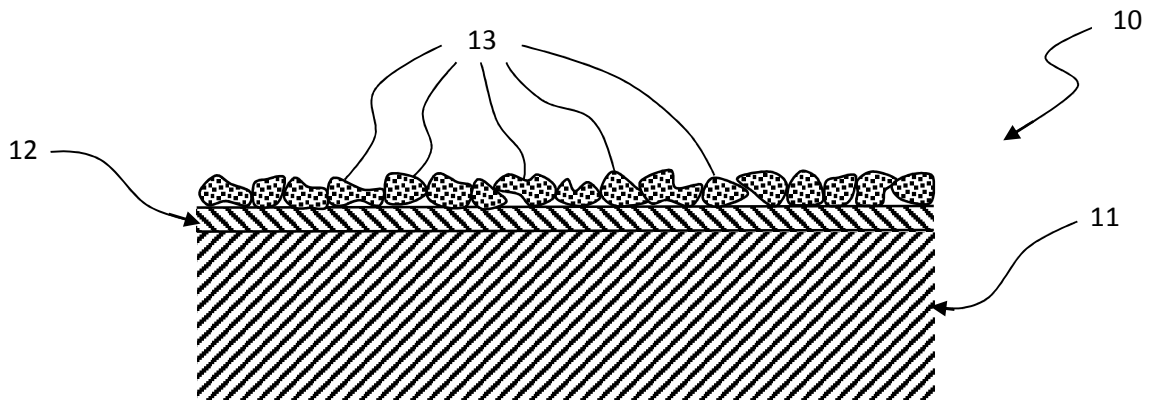


Fig. 1

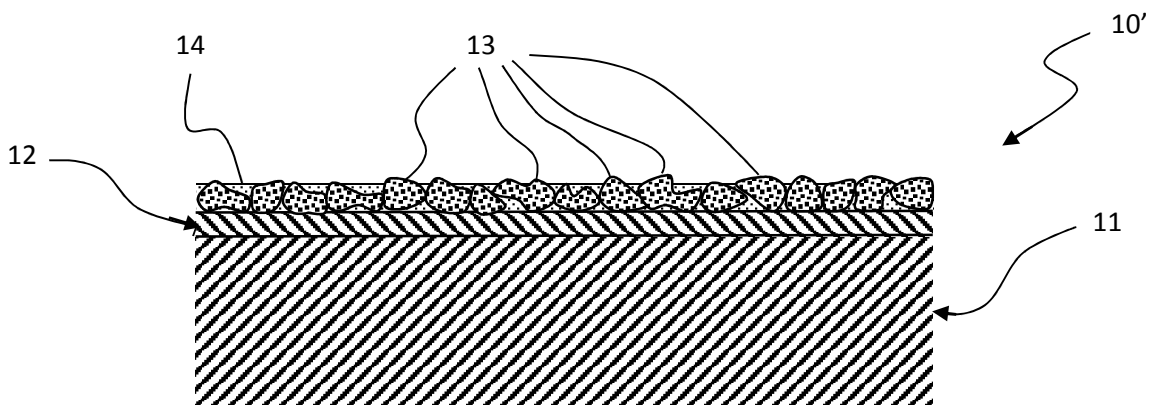


Fig. 2

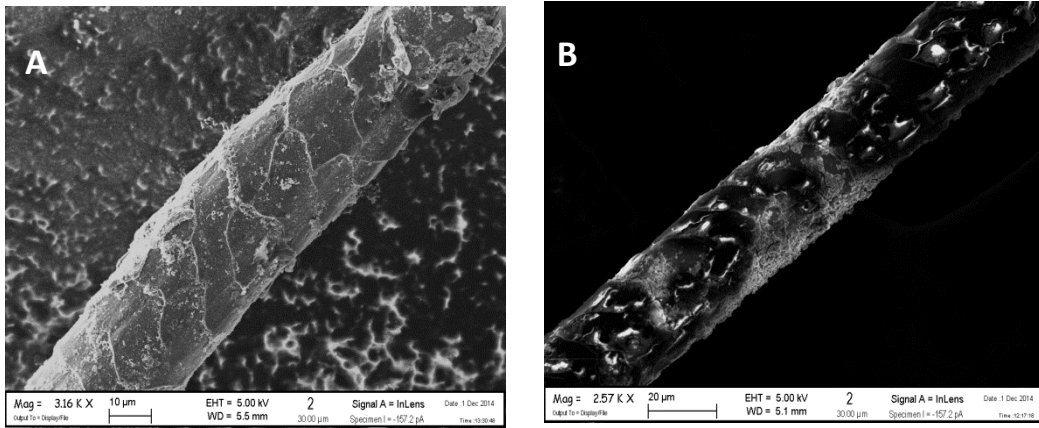


Fig. 3

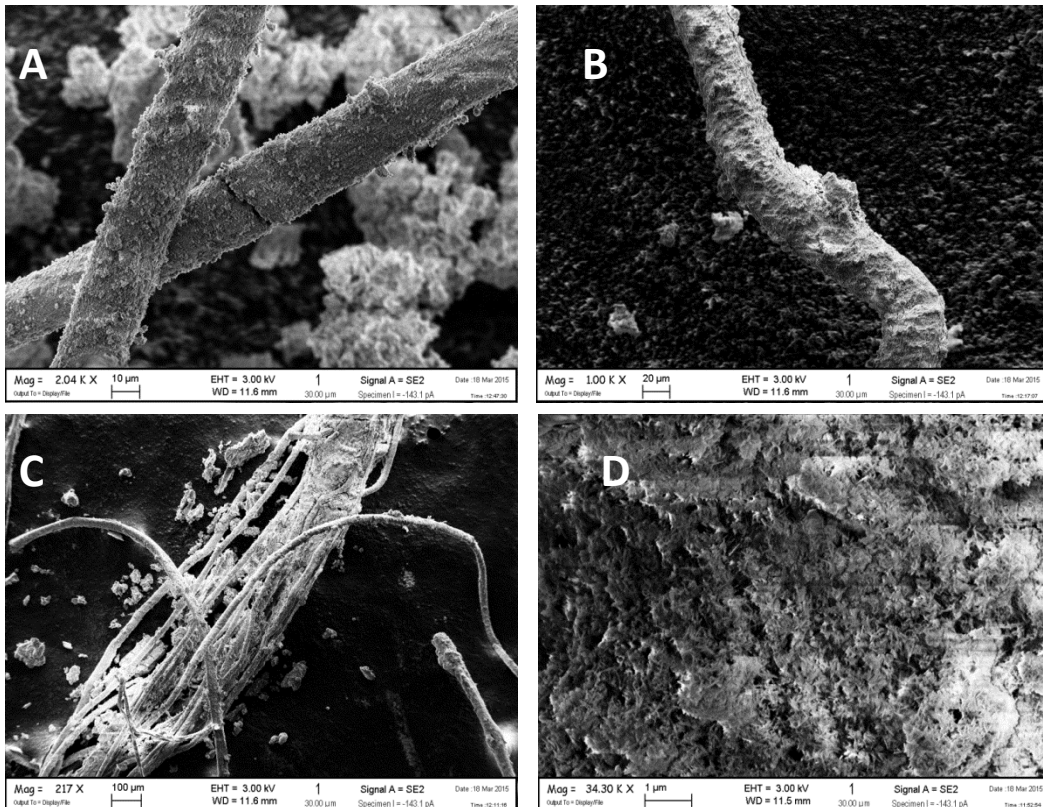


Fig. 4

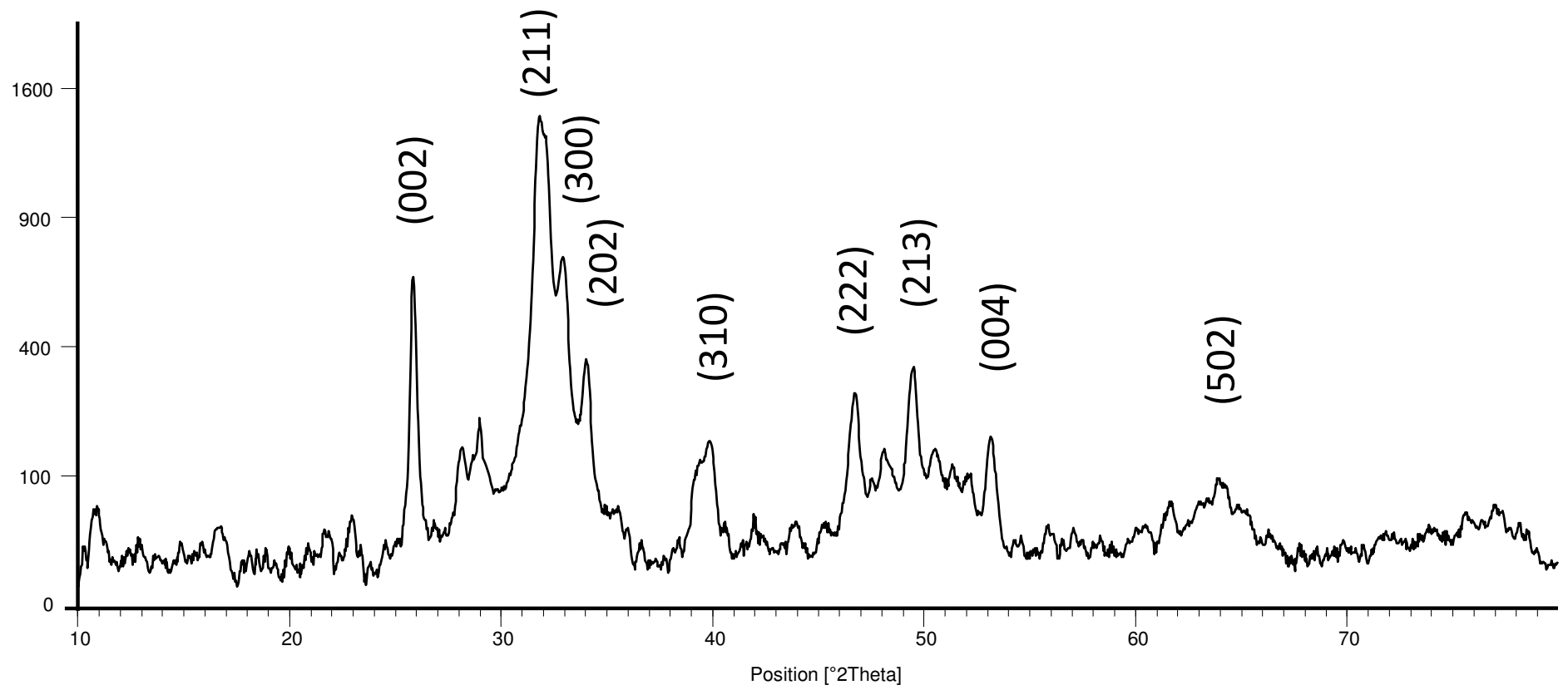


Fig. 5