

RIASSUNTO

Soddisfare la richiesta di energia globale, evitando danni ambientali, rappresenta una importante sfida scientifica e sociale per il nostro futuro. Gli idrocarburi continueranno a svolgere il ruolo principale nei prossimi decenni, ma i loro costi sono destinati ad aumentare mentre la loro disponibilità a diminuire. Oltre ai combustibili fossili, ci sono molte altre fonti di energia come la fissione nucleare, l'energia eolica, le biomasse e l'energia geotermica, ma a lungo termine la più promettente ed equamente distribuita è l'energia solare che fornisce circa 10000 volte l'energia attualmente consumata in tutto il mondo. A causa del suo ineguagliabile potenziale, l'utilizzo dell'energia solare è stato oggetto di intensa ricerca e sviluppo, soprattutto negli ultimi dieci anni. Gli sforzi si sono concentrati sullo sviluppo del fotovoltaico (PV) per la conversione dell'energia solare in elettricità, sulla conversione dell'energia solare in calore e su sistemi artificiali che producono direttamente combustibili dalla luce solare. La chimica ha svolto un ruolo fondamentale nella progettazione di materiali e sistemi molecolari per la conversione dell'energia solare. D'altra parte, la radiazione che raggiunge la superficie terrestre, nonostante sia ampiamente distribuita, presenta una bassa intensità e la sua disponibilità dipende dalla geografia, dall'alternanza fra giorno e notte e dalla copertura nuvolosa. Di conseguenza, il fotovoltaico deve essere accoppiato con sistemi di stoccaggio efficienti, in grado di immagazzinare e rilasciare energia elettrica quando richiesto. Lo scopo di questa tesi di dottorato è stato sia la preparazione di substrati foto-attivi basati su elettrodi costituiti da un semiconduttore ad ampio *band gap* funzionalizzato con un colorante per convertire l'energia solare in energia elettrica, ovvero le celle solari sensibilizzate di Graetzel (DSSCs), e per convertire l'energia solare in combustibili, vale a dire le celle fotoelettrochimiche sensibilizzate (DSPECs), sia lo studio di un sistema di stoccaggio basato su elettroliti contenenti una o più sostanze elettroattive, ovvero le batterie a flusso (RFBs). Dopo aver discusso alcune nozioni generali sulle energie rinnovabili (**Capitolo 1**), e sulle caratteristiche di base di DSSCs, DSPECs (**Capitolo 2**) e RFBs (**Capitolo 3**), è riportato lo studio dei sistemi impiegati durante questo dottorato.

Lo studio di nuovi mediatori elettronici per DSSCs come alternativa alle ben note coppie di Co(II) / Co(III) e ioduro/trioduro è il fulcro del **Capitolo 4** e del **Capitolo 5**. Nel **Capitolo 4** sono state valutate le proprietà fotoelettrochimiche e la stabilità di celle solari sensibilizzate con coloranti contenenti complessi di Mn(β -dichetonato)₃ come mediatori elettronici. A temperatura ambiente, i complessi scambiano i leganti con la 4-*terz*-butilpiridina (TBP), un additivo comunemente usato nei dispositivi solari. Una maggiore stabilità del dispositivo è stata ottenuta utilizzando un colorante a base di rutenio e passivando il fotoanodo con silossani a catena corta. Inoltre, un nuovo complesso di manganese con un legante chelante, stabile in presenza di TBP, è stato sintetizzato e testato. Mentre,

nel **Capitolo 5**, è stata esplorata la possibilità di accoppiare zinco porfirine β -sostituite con mediatori elettronici di rame. Inoltre, è stato studiato un nuovo elettrolita di rame che raggiunge prestazioni in grado di superare quelle raggiunte con le coppie di riferimento ioduro/trioduro e Co(II)/(III).

Nel **Capitolo 6** sono state esplorate le proprietà elettrochimiche di una serie di complessi di ferro e cobalto, basati su leganti chelanti, allo scopo di trovare candidati promettenti per l'applicazione in batterie a flusso ad alta tensione. I composti riportati sono stati selezionati considerando la stabilità della risposta elettrochimica delle coppie Fe (III)/(II) e Co(II)/(I) su elettrodi a base di carbonio e la loro solubilità in una miscela di etilene e propilene carbonati (EC : PC), scelti in quanto solventi poco volatili ed elettrochimicamente stabili. I composti più promettenti, che generano una corrente limite dell'ordine di 30 mA/cm^2 in cella a strato sottile, sono stati anche preliminarmente testati su scala di laboratorio in una cella a flusso dotata di membrana Nafion, dove è stata registrata una buona stabilità e reversibilità per quanto riguarda il potenziale di circuito aperto ($\approx 1,9 \text{ V}$) e una efficienza coulombica pari a ca. il 90%.

Nel **Capitolo 7** è riportata la possibilità di combinare semiconduttori ad ampio *band gap* come SnO_2 e SnO_2 drogato con Sb (ATO) con aggregati di perilene (PDI) al fine di ottenere un efficiente fotoanodo per la generazione fotoelettrochimica di combustibili. È stata condotta un'analisi dettagliata delle proprietà dei semiconduttori al fine di studiarne la separazione di carica e le dinamiche di trasferimento di carica. È stato individuato un comportamento interessante associato a SnO_2 drogato con Sb. Infatti, a causa del doping, l'ATO ha mostrato una densità significativa di stati intra-banda, che sono assenti nel puro SnO_2 . La presenza di questi stati, la cui occupazione varia con il potenziale applicato, gioca un ruolo sostanziale nell'efficienza della separazione di carica foto-indotta del sistema ATO-PDI. Il ruolo degli stati superficiali sembra essere molto meno pronunciato nel sistema PDI/ SnO_2 ma è stata osservata, attraverso una valutazione della efficienza quantica, un'influenza del pH sull'efficienza di iniezione di carica dei fotoanodi SnO_2 -PDI. Questo suggerisce che in tali sistemi l'energia degli stati propri dei semiconduttori può essere regolata indipendentemente dai livelli energetici dei sistemi molecolari, consentendo di migliorare la resa quantica del fotoanodo nel caso di stati eccitati scarsamente riducenti.