



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea in:

Ottimizzazione dei componenti di un sistema elettrochimico integrato per la valorizzazione della CO₂ alimentato ad energia solare

Relatore Accademico:

Micaela Castellino

Relatore Aziendale:

Adriano Sacco

Laureando:

Diego Mariano

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

Sommario

Nell'ambito di affrontare l'emergenza del cambiamento climatico legato all'eccessiva presenza di anidride carbonica nell'atmosfera, una strategia molto promettente riguarda la cattura e la conversione della CO_2 in prodotti ad alto valore aggiunto. Una possibile soluzione è la eCO_2RR (*Electrochemical CO_2 Reduction Reaction*), cioè attraverso l'impiego di elettrolizzatori e specifici elettrocatalizzatori, vengono prodotti composti utili partendo dalla CO_2 . In aggiunta, l'impiego di un sistema di celle solari in grado di fornire la corrente necessaria per il funzionamento, è in grado di rendere l'intero processo completamente sostenibile.

Questo approccio presenta ancora alcune sfide da superare, come la possibilità di industrializzazione che porta con sé la minimizzazione dei costi e il miglioramento dell'efficienza del processo.

In questo contesto, il seguente lavoro di tesi è stato condotto ottimizzando i componenti e i parametri di processo di un elettrolizzatore adibito alla riduzione della CO_2 in CO , alimentato ad energia solare tramite un sistema di celle solari di terza generazione.

Durante lo studio, sono state condotte prove sperimentali analizzando il comportamento di un elettrolizzatore in configurazione MEA (*Membrane Electrode Assembly*) con diversi elettrocatalizzatori in Ag, in grado di favorire la riduzione della CO_2 in CO , partendo da una soluzione 2 M di KHCO_3 come catolita e KOH 1 M come anolita. Sono state condotte diverse misure variando i parametri di processo, come il potenziale applicato all'elettrolizzatore e il flusso degli elettroliti, nonché il substrato del catodo sul quale sono depositate le particelle di Ag, attraverso la tecnica di sputtering. È stata effettuata un'attenta analisi sulla migliore configurazione in grado di produrre efficacemente CO sfruttando una corrente non troppo elevata in modo da poter essere fornita dal modulo di celle solari. In particolare, tra i substrati testati è stata valutata l'influenza della porosità, del tipo di substrato (idrofilicità e idrofobicità) e dello spessore.

Riguardo le celle solari, sono state prodotte diverse DSSCs (*Dye-Sensitized Solar Cells*) collegate in serie per formare un modulo a sei celle. Lo studio si è concentrato nell'ottimizzare l'accoppiamento delle singole celle, in modo da minimizzare

le perdite di corrente dovute all'interfaccia tra il TCO (*Transparent Conductive Oxide*) e l'adesivo. Tra i materiali utilizzati per la giunzione è stato testato un nastro conduttivo in Cu, un cemento al carbonio conduttivo e un adesivo epossidico conduttivo.

Tra le misure effettuate, i risultati migliori in termini di corrente ed efficienza faradica del CO sono stati raggiunti utilizzando un GDE (Gas Diffusion Electrode) costituito da un foglio di fibre di carbonio con uno strato trattato con *polytetrafluoroethylene* - PTFE (idrofobico) con spessore totale di 235 μm , sul quale sono state depositate le nanoparticelle di Ag. L'analisi è stata condotta ricavando la curva I-V dell'elettrolizzatore in modo tale da poterla accoppiare con quella del modulo di DSSCs. La giunzione migliore per le celle solari si è rivelato essere il nastro in Cu, con il quale è stato possibile ottenere una corrente di circa 7 mA con potenziale pari a 2,5 V, corrispondente al punto di lavoro con potenza massima della cella. In queste condizioni, la configurazione dell'elettrolizzatore descritta precedentemente è in grado di lavorare ottenendo un'efficienza faradica del CO pari al 62%.

Abstract

In the context of addressing the climate change emergency linked to the excessive presence of carbon dioxide in the atmosphere, a highly promising strategy involves the capture and conversion of CO₂ into high-value-added products. One potential solution is eCO₂RR (Electrochemical CO₂ Reduction Reaction), in which electrolyzers and specific electrocatalysts are employed to produce valuable compounds. Additionally, the use of a solar cell system capable of supplying the necessary power makes the entire process fully sustainable.

This approach still faces several challenges, such as the possibility of industrialization, which involves cost reduction and process efficiency improvement.

In this context, the following thesis work was conducted by optimizing the components and process parameters of an electrolyzer designed for CO₂ reduction to CO, powered by solar energy through a third-generation solar cell system.

During the study, experimental tests were carried out to analyze the behavior of an electrolyzer in a MEA (Membrane Electrode Assembly) configuration with various Ag electrocatalysts that promote the reduction of CO₂ to CO, starting from a 2 M KHCO₃ solution as the catholyte and 1 M KOH as the anolyte. Various measurements were taken, varying process parameters, such as the applied potential to the electrolyzer and the flow of electrolytes, as well as the cathode substrate on which Ag particles are deposited using the sputtering technique. A thorough analysis was conducted to determine the most effective configuration for producing CO efficiently, utilizing a not overly high current that can be supplied by the solar cell module. In particular, among the tested substrates, the influence of porosity, substrate type (hydrophilicity and hydrophobicity), and thickness was evaluated.

Regarding the solar cells, several DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells) were produced and connected in series to form a six-cell module. The study focused on optimizing the coupling of individual cells to minimize current losses at the interface between the TCO (Transparent Conductive Oxide) and the adhesive. Among the materials used for the junction, a conductive Cu tape, conductive carbon cement, and conductive epoxy adhesive were tested.

Among the measurements conducted, the best results in terms of current and

faradaic efficiency of CO were achieved using a Gas Diffusion Electrode (GDE) consisting of a carbon fiber sheet treated with polytetrafluoroethylene - PTFE (hydrophobic) with a total thickness of 235 μm , onto which Ag nanoparticles were deposited. The analysis was conducted by obtaining the I-V curve of the electrolyser so that it could be coupled with that of the DSSCs module. The best junction for the solar cells turned out to be the Cu tape, with which it was possible to achieve a current of approximately 7 mA at a potential of 2,5 V, corresponding to the maximum power point of the cell. Under these conditions, the previously described electrolyser configuration is capable of achieving a faradaic efficiency of 62% for CO production.

Indice

Elenco delle figure	v
Elenco delle tabelle	x
Introduzione	2
I Trattazione teorica	7
1 Electrochemical CO₂ Reduction Reaction (eCO₂RR)	9
1.1 Introduzione	9
1.2 Analisi termodinamica della CO ₂ RR	10
1.3 Solubilità	12
1.4 Il ruolo del pH	13
2 Elettrolizzatore	19
2.1 Introduzione	19
2.1.1 Efficienza Faradica	20
2.1.2 Densità di corrente	20
2.1.3 Onset del potenziale e sovrapotenziale	21
2.1.4 Efficienza energetica	21
2.2 La cella elettrolitica	22
2.2.1 H-Type Cell	26
2.2.2 Flow cell	27
2.2.3 Zero-gap cell	29
2.2.4 Celle a bicarbonato	31
2.3 Componenti attive	33
3 Fotovoltaico	37
3.1 La radiazione solare	37
3.2 Introduzione al fotovoltaico	39
3.3 Generazioni di celle solari	40

3.3.1	Celle solari di prima generazione	40
3.3.2	Celle solari di seconda generazione	42
3.3.3	Celle solari di terza generazione	43
3.4	Parametri caratteristici delle celle solari	44
3.5	Dye-Sensitized Solar Cells	47
3.5.1	La struttura e i componenti di una DSSC	47
3.5.2	Principio di funzionamento	56
4	Integrazione fotovoltaico-elettrolizzatore	60
II	Parte sperimentale	64
5	Strumentazione	66
5.1	Sputtering	66
5.2	Micro-gascromatografo	67
5.3	Potenziostato	68
5.4	Simulatore solare	68
6	Elettrolizzatore: materiali, assemblaggio e setup	71
6.1	Piastre metalliche	71
6.2	Anodo	74
6.3	Membrana bipolare	74
6.4	Catodo	74
6.5	Altri componenti	76
6.6	Assemblaggio	77
7	DSSC: materiali e processo produttivo	82
7.1	Substrato trasparente	82
7.2	Fotoanodo	82
7.3	Colorante	83
7.4	Contro-elettrodo	84
7.5	Elettrolita	85
7.6	Sigillante	85
7.7	Connessione tra le celle	85
7.7.1	Nastro di rame	86
7.7.2	Cemento conduttivo al carbonio	86
7.7.3	Adesivo epossidico conduttivo	86
7.8	Processo di produzione	86

III Risultati ottenuti	90
8 Elettrolizzatore	92
8.1 Elettrolizzatore commerciale (5 cm ²)	92
8.2 Elettrolizzatore progettato (2 cm ²)	96
8.3 Analisi dei risultati	97
9 DSSCs	100
9.1 Cella singola	100
9.2 Primo modulo con nastro di rame	101
9.3 Modulo con cemento conduttivo a base di carbonio	105
9.4 Modulo con adesivo conduttivo epossidico	106
9.5 Secondo modulo con nastro di rame	107
9.6 Analisi dei risultati	108
10 Integrazione	111
Conclusioni	115
Bibliografia	132

Elenco delle figure

1.1	Diagramma di Latimer-Frost relativo alla riduzione della CO ₂ [18]. . .	10
1.2	Solubilità della CO ₂ in acqua in funzione del pH, a diverse temperature, salinità e pressioni. Le curve di riferimento (curve piene) si riferiscono a 25°C, 1 atm e salinità pari a 35 g/kg [30]. . .	14
1.3	Diagramma di Pourbaix (potenziale metastabile-pH) per un sistema C-H ₂ O a 298 K e 1 bar [32].	15
1.4	Rappresentazione schematica dell' <i>electric double layer</i> e la variazione del potenziale in funzione della distanza dall'elettrodo [35].	16
2.1	Sovrapotenziali massimi consentiti di una cella in funzione dei potenziali standard per diversi valori di FE, con 60% di EE [44]. . .	22
2.2	Efficienza energetica in funzione del sovrapotenziale, per diverse FE riguardanti la riduzione della CO ₂ in CO. In aggiunta, un paragone con l'andamento della curva del CH ₄ per FE=80% (linea rossa tratteggiata) [44].	23
2.3	Rappresentazione schematica di un elettrolizzatore ad alimentazione liquida (a) ed uno ad alimentazione gassosa (b) [46].	24
2.4	Confronto tra elettrolizzatori ad alimentazione liquida (simboli vuoti) e gassosa (simboli pieni) in termini di FE e CD parziali per la formazione di CO, etilene, etanolo e formiato [46].	25
2.5	Rappresentazione schematica di una <i>H-Type cell</i> [53].	26
2.6	Rappresentazione schematica di una <i>flow cell</i> [58].	28
2.7	Disegno schematizzato del CO ₂ <i>crossover</i> [61].	29
2.8	Illustrazione delle tre diverse configurazioni dei canali di flusso: (a) serpentina, (b) parallelo e (c) interdigitato, adattata da [69].	30
2.9	Rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a bicarbonato in configurazione MEA, adattata da [71].	32
2.10	Efficienze faradiche dei prodotti ottenuti con il catalizzatore di Ag (a) e di Cu (b), adattata da [71].	32

2.11	Rappresentazione schematica del tipico funzionamento di un GDE a doppio strato (a) e del fenomeno di <i>flooding</i> (b), adattata da [66].	33
2.12	Rappresentazione schematica del funzionamento di una BPM in modalità <i>reverse bias</i> (a) e <i>forward bias</i> (b), adattata da [75].	35
3.1	Spettro elettromagnetico della radiazione solare (adattata da [78]).	38
3.2	Tipica curva I-V di una cella solare, adattata da [98].	45
3.3	Andamento di EQE, IQE e R in funzione della lunghezza d'onda per una cella solare al Si [101].	46
3.4	Rappresentazione schematica di una DSSC, adattata da [102].	47
3.5	Immagine al FESEM (<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>) di uno strato di nanoparticelle di TiO ₂ , adattata da [109].	49
3.6	Esempi di TiO ₂ sotto forma di nanotubes (a) e nanorods (b) analizzati con tecnica SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>), adattata da [77].	50
3.7	Rappresentazione schematica della transizione di un elettrone da HOMO a LUMO (1) e successivo trasferimento in banda di conduzione del TiO ₂ (2), adattata da [112].	50
3.8	Spettri di assorbimento di un film N719/TiO ₂ ed uno N749/TiO ₂ , adattata da [120].	52
3.9	Struttura molecolare dei coloranti N3, N719 e N749 [122].	53
3.10	Struttura molecolare dei coloranti appartenenti alle famiglie: (a) cumarina, (b) <i>indoline</i> , (c) cianina e (d) squaraina [77].	53
3.11	Caratteristiche fisiche dei solventi organici impiegati per l'elettrolita nelle DSSCs [127].	56
3.12	Rappresentazione schematica del principio di funzionamento di una DSSC. Adattata da [131].	57
4.1	Rappresentazione schematica di un sistema PV-EC assistito da una coppia redox, impiegando un elettrolizzatore <i>H-type</i> [135].	61
4.2	Rappresentazione schematica di un sistema PV-EC con elettrolizzatore <i>flow cell</i> , adattata da [138].	62
4.3	Rappresentazione schematica di un sistema PV-EC con elettrolizzatore <i>zero-gap</i> [139].	62
5.1	Sputter Q150T ES (Quorum Technologies Ltd.).	66
5.2	Micro-GC Fusion [®] Gas Analyzer (INFICON).	67
5.3	Potenziostato HCP-803 (a) e VSP (b) (BioLogic [®]).	68
5.4	Keithley 2440 SMU.	69
5.5	Simulatore solare Newport 91195A.	69

6.1	Illustrazione rappresentativa dei componenti attivi dell'elettrolizzatore: (a) e (b) piastre metalliche, (c) anodo, (d) membrana bipolare, (e) GDE.	72
6.2	Disegno 3D della vista anteriore e posteriore del <i>flowplate</i>	72
6.3	Disegno delle diverse viste del flow plate, con quotature.	73
6.4	Schiuma di Ni.	74
6.5	Membrana bipolare.	75
6.6	Immagini al FESEM del campione A (a e c) e del campione E (b e d) a diversi ingrandimenti.	76
6.7	Gasket in PTFE ricavati per il reparto anodico (destra) e catodico (sinistra) della cella commerciale.	77
6.8	Elettrolizzatore (Dioxide Materials™) completamente assemblato.	78
6.9	Setup sperimentale in cui l'elettrolizzatore è collegato al potenziostato e ai flaconi con i due elettroliti.	79
6.10	Illustrazione del setup sperimentale dell'elettrolizzatore collegato con la strumentazione necessaria per la misura.	80
7.1	Pasta con NPs di TiO ₂ appena depositata (a) e dopo il processo di calcinazione (b).	83
7.2	Strato di TiO ₂ analizzato al FESEM a diversi ingrandimenti.	83
7.3	Strato di TiO ₂ con colorante.	84
7.4	Contro-elettrodo costituito da Pt depositato sul TCO.	85
7.5	Modulo di 6 DSSCs in serie, collegate con nastro di Cu.	87
7.6	Modulo di 6 DSSCs in serie, collegate con cemento conduttivo al carbonio.	87
7.7	Modulo di 6 DSSCs in serie, collegate con adesivo conduttivo epossidico.	88
8.1	Efficienze faradiche per la produzione di CO e H ₂ , a 3,0 V, impiegando due diversi gasket con spessori pari a 101 μm e 127 μm ed il campione A.	93
8.2	Efficienze faradiche per la produzione di CO e H ₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione B ed impostando tre diversi valori di tensione.	94
8.3	Efficienze faradiche per la produzione di CO e H ₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione C ed impostando tre diversi valori di tensione.	95
8.4	Densità di corrente in funzione del tempo a 2,5 V (a), 3,0 V (b) e 3,5 V (c) delle prove condotte con il campione C.	95

8.5	Efficienze faradiche per la produzione di CO e H ₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione D ed impostando due diversi valori di tensione.	96
8.6	Efficienze faradiche per la produzione di CO e H ₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione E a quattro diversi valori di tensione.	97
8.7	Densità di corrente in funzione del tempo a 2,50 V (a), 2,75 V (b), 3,00 V (c) e 3,50 V (d) delle prove condotte con il campione E. . . .	98
9.1	Andamento della densità di corrente e densità di potenza in funzione della tensione.	101
9.2	Curve I-V del modulo A effettuate subito dopo l'applicazione del nastro di Cu (Test 1) e dopo l'azione di una pressione meccanica costante per 30 minuti (Test 2).	102
9.3	Curve I-V del modulo B effettuate subito dopo l'applicazione del nastro di Cu (Test 3) e dopo l'azione di una pressione meccanica costante per più di un'ora (Test 4).	103
9.4	Andamento della potenza in funzione della tensione per i test effettuati sul modulo A (Test 1 e Test 2) e il modulo B (Test 3 e Test 4).	104
9.5	Curve I-V dei due moduli da tre celle collegate con cavo elettrico e con nastro di Cu.	105
9.6	Curve I-V e P-V del modulo C, costituito da DSSCs collegate con cemento conduttivo a base di carbonio.	106
9.7	Curve I-V e P-V del modulo D, costituito da DSSCs collegate con adesivo conduttivo epossidico.	107
9.8	Curve I-V e P-V del modulo E, costituito da DSSCs collegate con nastro di rame.	108
10.1	Curve I-V del modulo E (blu) e dell'elettrolizzatore personalizzato con il campione E (rosso).	111
10.2	Curve I-V del modulo E (blu) e dell'elettrolizzatore commerciale con il campione C (rosso).	112

Elenco delle tabelle

1.1	Potenziali elettrochimici (V vs SHE) delle possibili reazioni di riduzione della CO_2 in soluzioni acquose con $\text{pH}=7$ (adattata da [20][21]).	12
2.1	Influenza delle membrane e dei catalizzatori utilizzati in configurazione MEA, adattata da [67]	31
3.1	Confronto delle prestazioni tra i coloranti a base rutenio N3, N719 e N749 (<i>Black Dye</i>), adattata da [119]	52
6.1	Dati relativi alla deposizione di Ag sui substrati impiegati.	75
9.1	Figure di merito della DSSC.	101
9.2	Parametri caratteristici ricavati dai test sul modulo A e sul modulo B.	103
9.3	Parametri caratteristici ricavati dai test sul modulo A+B.	105
9.4	Parametri caratteristici del modulo C.	106
9.5	Parametri caratteristici del modulo D.	107
9.6	Parametri caratteristici del modulo E.	108

Introduzione

Nel corso degli ultimi decenni, l'emergenza relativa ai cambiamenti climatici ha acquisito un'importanza sempre maggiore nella nostra società. L'aumento della temperatura globale ha portato con sé l'intensificarsi di fenomeni estremi quali ondate di calore più intense, siccità prolungate, alluvioni e tempeste più violente. Inoltre, il riscaldamento globale ha influito negativamente sugli ecosistemi marini e terrestri, mettendo a rischio la biodiversità e la sopravvivenza di molte specie [1]. Una delle principali cause di tali cambiamenti è l'eccessiva presenza di anidride carbonica (CO_2) nell'atmosfera, risultato dell'intensificata attività umana legata alla produzione di energia e all'industria [2]. In particolare, l'utilizzo di combustibili fossili da parte delle industrie, nei trasporti, nel riscaldamento domestico e nella produzione di energia elettrica, ha portato a dati allarmanti: nei laboratori del NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) di Mauna Loa, nelle Hawaii, la concentrazione globale atmosferica di CO_2 registrata ha raggiunto valori superiori a 420 ppm [3], stessi livelli raggiunti milioni di anni fa (nel Pliocene) ma dovuti a cause naturali come attività vulcaniche e cicli climatici, a differenza del contributo antropico degli ultimi decenni [4].

Tuttavia, sebbene la CO_2 sia spesso considerata un pericoloso gas serra, negli anni è stato dimostrato che può essere anche una risorsa preziosa se gestita correttamente [5]. A causa degli effetti negativi sul clima, la necessità di trovare tecnologie innovative per utilizzare la CO_2 e convertirla in qualcosa di utile, sta diventando sempre più urgente. L'obiettivo è quello di ridurre le emissioni di CO_2 attraverso tre strategie: decarbonizzazione, sequestro della CO_2 e riciclo della CO_2 , trasformandola in prodotti utili per mezzo di processi sostenibili. Sono, quindi, necessarie soluzioni tecnologiche efficienti ed economicamente convenienti, che rappresentino un passo importante verso una transizione energetica sostenibile e una riduzione significativa di gas serra [6]. In questo senso, un obiettivo chiave è quello di diminuire la nostra dipendenza dalle fonti di energia basate su combustibili fossili contenenti carbonio [7].

Un approccio molto promettente è rappresentato dalla CO_2RR , ovvero la Carbon Dioxide Reduction Reaction (reazione di riduzione della CO_2). Quest'ultima può avvenire attraverso diverse tecnologie. Una delle più promettenti è la via elettrochi-

mica (eCO₂RR), che implica l'utilizzo di celle elettrolitiche e specifici elettrocatalizzatori per convertire questa molecola in monossido di carbonio (CO), acido formico (HCOOH), etilene (C₂H₄), etanolo (CH₃CH₂OH), n-propanolo (CH₃CH₂CH₂OH) e altri composti, sfruttando l'elettricità [8]. Per ottenere la conversione in uno di questi prodotti è necessario sviluppare elettrocatalizzatori caratterizzati da alta selettività verso il singolo specifico prodotto. I prodotti ricavati, possono essere impiegati in diversi settori, come l'industria chimica o il trasporto. I processi elettrochimici si sono dimostrati molto vantaggiosi per questo scopo: sono processi ripetibili, controllabili e possono essere condotti in maniera relativamente semplice [9]. In aggiunta, l'uso di energie rinnovabili per alimentare le celle elettrolitiche, ad esempio sfruttando l'energia solare, costituisce un ulteriore passo in avanti nel rendere il processo completamente *green*.

La produzione di CO è un esempio di risultato della CO₂RR che può essere particolarmente interessante. Il monossido di carbonio è un gas versatile che può essere utilizzato come materia prima per la sintesi di vari prodotti chimici, come ad esempio il metanolo, l'acetato di etile e il metantiolo, nonché come agente riducente nell'industria siderurgica per la produzione di acciaio. Questi composti hanno diverse applicazioni nell'industria chimica e possono sostituire le tradizionali fonti di carbonio che sono maggiormente inquinanti. Inoltre, tra i diversi prodotti ottenibili attraverso la eCO₂RR, è proprio il CO ad avere la migliore selettività e resa [10]. In aggiunta, tra i diversi processi di produzione industriale di CO, come la gassificazione del carbone, lo *steam reforming* partendo da gas naturale o da idrocarburi e l'ossidazione parziale degli idrocarburi, la via elettrochimica rappresenta la soluzione più sostenibile in quanto non necessita di elevate temperature di processo o di fonti fossili, che portano con sé problemi ambientali e costi più elevati [11].

Riguardo all'alimentazione delle celle elettrolitiche, in letteratura, gran parte degli studi si focalizza sull'inviare all'interno della cella CO₂ gassosa pura. In questo modo, sebbene sia possibile ottenere selettività prossime al 100% verso un unico prodotto e alte produttività, si ha una scarsa efficienza sia in termini di utilizzo (meno del 30% della CO₂ in ingresso viene infatti convertita nel processo) che, e soprattutto, in termini di costi (dovuti alla necessità di separare, concentrare e comprimere la CO₂). In più, la CO₂ gassosa ha una solubilità relativamente bassa in acqua, il che significa che una parte significativa della CO₂ potrebbe non dissolversi completamente nell'elettrolita [12]. Questo potrebbe limitare l'efficienza complessiva del processo di conversione della CO₂ in CO in alcune tipologie di reattore.

Nell'ottica di sviluppare delle tecnologie che, oltre ad essere efficienti, siano anche economicamente vantaggiose, una possibile soluzione è l'utilizzo di una soluzione liquida contenente bicarbonato, in grado di fornire, all'interno della cella, la

CO₂ necessaria per il processo. Lo scopo è quello di avvicinarsi al comportamento dell'acqua di mare: la CO₂ presente nell'atmosfera viene catturata naturalmente dall'acqua e viene immagazzinata sotto forma di bicarbonato [13]. Utilizzando, quindi, una miscela contenente bicarbonato, è possibile estrarre la CO₂ direttamente all'interno della cella e quasi istantaneamente convertirla, in situ, in CO, evitando così i costi di separazione e concentrazione necessari nei reattori a CO₂ gassosa.

Attraverso il seguente lavoro di tesi, si intende illustrare la progettazione, la messa a punto e la caratterizzazione di un dispositivo costituito da una cella elettrolitica MEA (*Membrane Electrode Assembly*) che, a partire da una soluzione di bicarbonato, produrrà monossido di carbonio. Con lo scopo di rendere il processo completamente *green*, la cella elettrolitica sarà integrata ad un sistema fotovoltaico (DSSCs, *Dye-Sensitized Solar Cells*), in grado di fornire l'energia elettrica necessaria grazie alla radiazione solare. In particolare, il lavoro sarà suddiviso in due parti: la prima parte presenterà una trattazione teorica riguardante i processi chimici, il set-up e lo stato dell'arte del dispositivo; nella seconda parte, invece, si illustreranno tutti gli aspetti sperimentali quali: la progettazione, il montaggio e le caratterizzazioni dei diversi componenti del dispositivo, fino ad arrivare alla presentazione e discussione dei risultati conseguiti.

Tale lavoro di tesi è stato svolto presso il *Center for Sustainable Future Technologies* dell'*Istituto Italiano di Tecnologia* (IIT), sotto la supervisione del Dott. Adriano Sacco.



Parte I
Trattazione teorica

Capitolo 1

Electrochemical CO₂ Reduction Reaction (eCO₂RR)

1.1 Introduzione

L'anidride carbonica (CO₂) è una molecola lineare (O=C=O) altamente stabile. La stabilità chimica di questa molecola è attribuita alla natura altamente covalente dei legami tra il carbonio e l'ossigeno, che richiedono quantità significative di energia per essere spezzati ($E_{C=O} = 187$ (2 x 93,5) kcal/mol) [14]. Questa stabilità è fondamentale per il mantenimento dell'equilibrio naturale della biosfera, ma rappresenta al contempo una sfida significativa per la sua conversione elettrochimica.

La CO₂ è la forma più ossidata del carbonio, il cui stato di ossidazione è pari a +4. Pertanto, la sua conversione in prodotti più energetici prevede il trasferimento di elettroni al carbonio, riducendone il suo stato di ossidazione, in quelle che sono chiamate reazioni di ossido-riduzione (*redox*) [15]: i legami tra gli atomi di carbonio e ossigeno, possono essere suscettibili a reazioni di riduzione, in cui il carbonio riceve gli elettroni, portando a una riduzione complessiva della molecola [16]. Ad esempio, durante la conversione elettrochimica della CO₂, gli atomi di ossigeno possono cedere elettroni e formare legami con atomi di idrogeno o altri gruppi disponibili, trasformando la CO₂ in prodotti come monossido di carbonio (CO) o composti organici più complessi (come etano, etanolo, acido formico, ecc.). Sfortunatamente, anche se la CO₂ tende ad essere ridotta, l'energia di attivazione per questo processo, come detto, è abbastanza elevata (1,9 eV) [17]. Ciò si traduce, quindi, in una molecola inerte nelle normali condizioni e che, per essere attivata, ha bisogno di un sistema specifico che diminuisca tale energia di attivazione.

1.2 Analisi termodinamica della CO₂RR

Come già citato precedentemente, un approccio decisamente interessante è legato alla conversione elettrochimica della CO₂, meglio nota come eCO₂RR: applicando un piccolo *bias* (cioè una differenza di potenziale) in un processo elettrolitico, è possibile abbassare la barriera energetica che caratterizza l'attivazione della CO₂ per convertirla in prodotti ridotti e più idrogenati.

La riduzione della CO₂ può avvenire principalmente in due modi: (i) formazione e successiva idrogenazione di CO₂⁻ (anione carbonato) oppure (ii) reazione di trasferimento di elettroni e protoni, meglio nota come PCET (*Proton-coupled electron transfer*) [18].

La differenza tra i due meccanismi la si può evincere analizzando il diagramma di Latimer-Frost (figura 1.1): esso è uno strumento essenziale che offre una rappresentazione grafica dei potenziali di riduzione standard delle diverse specie chimiche dello stesso elemento, in questo caso il carbonio.

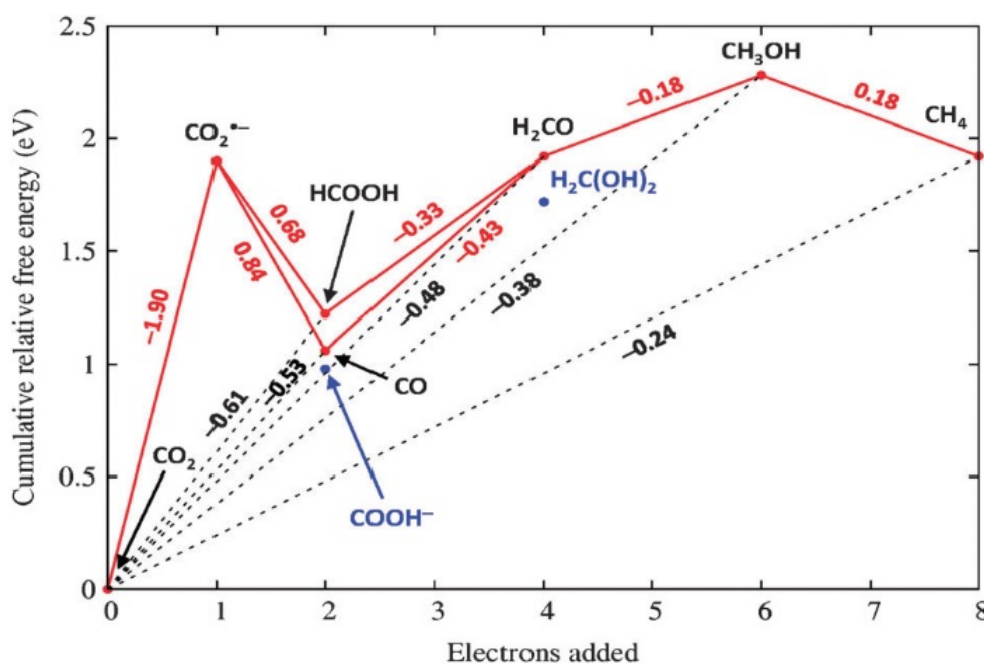


Figura 1.1: Diagramma di Latimer-Frost relativo alla riduzione della CO₂ [18].

Questo diagramma permette di visualizzare in modo chiaro le varie forme di ossidazione del carbonio e di prevedere i potenziali reattivi delle specie coinvolte nel processo di conversione elettrochimica della CO₂. Attraverso l'analisi dei potenziali di riduzione riportati nel diagramma di Latimer-Frost, è possibile determinare

quali specie chimiche del carbonio sono più propense a partecipare a reazioni *redox*, facilitando così la progettazione di catalizzatori e condizioni operative ottimali per migliorare l'efficienza del processo.

Si nota subito che l'aggiunta diretta di un elettrone alla molecola, per ottenere la specie CO₂⁻, necessita di un'energia molto elevata (-1,90 eV in condizioni standard, quindi a 25°C, 1 atm e pH 7). Sfruttando, invece, la reazione PCET si possono ottenere prodotti idrogenati con un'energia potenziale decisamente inferiore (da 0,89 a 0,06 eV in valore assoluto).

Nella tabella 1.1 sono riportati i potenziali termodinamici versus *Standard Hydrogen Electrode (SHE)* a pH 7 per diversi prodotti di riduzione della CO₂. Ad eccezione del radicale anionico CO₂⁻, il quale richiede il più alto potenziale in valore assoluto (potenziale negativo), tutte le altre reazioni intermedie richiedono un bias accessibile o addirittura positivo. I diversi valori di potenziale sono correlati al diverso numero di elettroni e protoni coinvolti durante la reazione: l'energia potenziale necessaria, nel caso di trasferimento di un solo elettrone, è la più alta (terza riga nella tabella 1.1), in quanto la CO₂ deve cambiare la propria ibridazione per formare l'anione, passando da una molecola lineare con ibridazione *sp* a *sp*^{3/2}, con angoli di legame da 180° a 134° (meccanismo chiamato *bending*).

Differentemente, con la reazione PCET, ad esempio per formare OCOH, si ottiene un'ibridazione *sp*³ (con angoli di legame pari a 110°) ma, l'aggiunta del protone H⁺, permette di ridurre l'energia necessaria per il trasferimento dell'elettrone [19]. Si nota, inoltre, come il potenziale richiesto diminuisca all'aumentare del numero di elettroni e protoni coinvolti durante la reazione.

In aggiunta, è importante sottolineare che in condizioni di pH diverso i valori cambiano: in particolare, in un mezzo acido, a parità di numero di elettroni e protoni scambiati, il potenziale richiesto è decisamente più elevato.

Tabella 1.1: Potenziali elettrochimici (V vs SHE) delle possibili reazioni di riduzione della CO₂ in soluzioni acquose con pH=7 (adattata da [20][21]).

Possibili semireazioni di riduzione elettrochimica della CO ₂	Potenziali (V vs SHE)
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1,23
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$CO_2(g) + e^- \rightarrow *COO^-$	-1,90
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH(l)$	-0,61
$CO_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow HCOO^-(aq) + OH^-$	-0,43
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO(g) + H_2O(l)$	-0,53
$CO_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow CO(g) + 2OH^-$	-0,52
$CO_2(g) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO(l) + H_2O(l)$	-0,48
$CO_2(g) + 3H_2O(l) + 4e^- \rightarrow HCHO(l) + 4OH^-$	-0,89
$CO_2(g) + 6H^+(l) + 6e^- \rightarrow CH_3OH(l) + H_2O(l)$	-0,38
$CO_2(g) + 5H_2O(l) + 6e^- \rightarrow CH_3OH(l) + 6OH^-$	-0,81
$CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O(l)$	-0,24
$CO_2(g) + 6H_2O(l) + 8e^- \rightarrow CH_4(g) + 8OH^-$	-0,252
$CO_2(g) + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4(g) + 4H_2O(l)$	0,062
$CO_2(g) + 8H_2O(l) + 12e^- \rightarrow C_2H_4(g) + 12OH^-$	-0,342
$CO_2(g) + 12H^+ + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH(l) + 3H_2O(l)$	0,082
$CO_2(g) + 9H_2O(l) + 12e^- \rightarrow CH_3CH_2OH(l) + 12OH^-(l)$	-0,33

1.3 Solubilità

Come citato nell'introduzione, la solubilità della CO₂ rappresenta un parametro da tenere in considerazione quando si vuole progettare un dispositivo di conversione di questa molecola che preveda un elettrolita basato su una soluzione acquosa. Come sarà spiegato in dettaglio nel capitolo 2, gli elettrolizzatori che convertono la CO₂ gassosa disciolta nell'elettrolita sono le *H-type cells*.

In letteratura, molti ricercatori hanno evidenziato come l'utilizzo di un elettrolita abbia un importante ruolo nell'ottimizzazione dell'efficienza nella conversione elettrolitica [22][23][24]. I più impiegati sono elettroliti a base acquosa, contenenti sali alcalini, sali di ammonio [25], alogenuri [26], (bi-) carbonati [27], (diidrogeno-, idrogeno-) fosfati [28] e (idrogeno-) solfati [29]. Essi dovranno essere stabili ai potenziali applicati, aiutando il trasporto degli ioni e le reazioni agli elettrodi.

La sfida più importante da superare è la bassa solubilità dell'anidride carbonica in acqua, in condizioni standard. Infatti, la concentrazione di CO₂ in acqua, a 25°C e 100 kPa, è di circa 34 mmol/L. Come conseguenza, il trasporto di massa è limitato, portando ad avere una densità di corrente raggiungibile (per l'elettrolisi

della CO₂RR) molto bassa ($i_{lim} = 20 \text{ mA/cm}^2$) [30]. A densità di corrente superiore alla i_{lim} , la reazione è limitata dal basso trasporto di massa, pertanto la quantità di molecole di CO₂ che raggiungeranno i siti attivi del catalizzatore (dove avviene la reazione di riduzione) sarà bassa. In aggiunta, aumentando la densità di corrente, viene favorita la riduzione dell'acqua in idrogeno, reazione chiamata *Hydrogen Evolution Reaction* (HER).

Inoltre, le applicazioni commerciali degli elettrolizzatori per la conversione dell'anidride carbonica impiegano elevate densità di corrente per minimizzare le dimensioni del dispositivo, diminuendo i costi di produzione ma scontrandosi con la problematica appena descritta.

Ovviamente la solubilità dipende da diversi fattori, come la temperatura, la pressione e il pH dell'elettrolita. Osservando la figura 1.2 si nota che la concentrazione di anidride carbonica è più alta a pH acidi. Questo aspetto rende la conversione della CO₂ ancora più complicata: come si nota dalla tabella 1.1, la reazione HER (la riduzione dei protoni con formazione di idrogeno), è termodinamicamente favorita (potenziale pari a zero), pertanto, in condizioni acide (quindi con abbondanza di ioni H⁺) sarà ancora più rilevante. L'HER, in effetti, è considerata la reazione che compete con la CO₂RR e abbassa l'efficienza del processo [31].

Dalla figura 1.2 si può dedurre l'effetto della pressione e della temperatura, due variabili fisiche che governano la solubilità di qualsiasi gas in un solvente: all'aumentare della temperatura diminuisce la concentrazione di CO₂, mentre un aumento di pressione provoca l'effetto opposto.

1.4 Il ruolo del pH

Il valore del pH dell'elettrolita impiegato, dipende dalle specie anioniche (con carica negativa) e cationiche (con carica positiva) presenti e, in particolare, dalle loro concentrazioni. Il ruolo di entrambe le specie è fondamentale nei processi legati alla CO₂RR.

È quindi necessario analizzare il pH della soluzione, per poter confrontare i risultati dei diversi esperimenti condotti.

Come visto nei due paragrafi precedenti, il pH influenza non solo la solubilità della CO₂, ma anche la termodinamica della sua riduzione.

Come si può notare dal diagramma di Pourbaix (figura 1.3), la competizione tra le reazioni HER e CO₂RR è strettamente correlata al pH della soluzione: la prima è fortemente favorita a pH bassi, perché necessita di valori di potenziale modesti (vicini allo zero) che vanno ad aumentare con valori sempre più negativi, all'aumentare del pH. Questo aspetto può avere un ulteriore riscontro nell'equazione di Nernst (eq. 1.1), per la quale una bassa concentrazione di protoni inevitabilmente

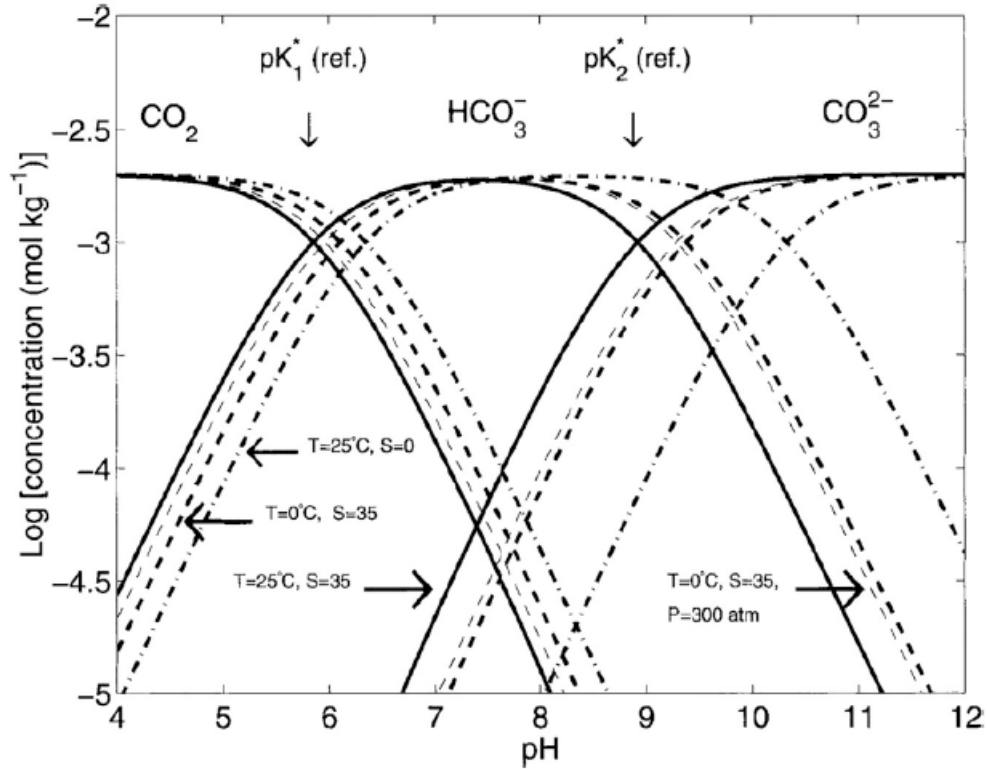


Figura 1.2: Solubilità della CO₂ in acqua in funzione del pH, a diverse temperature, salinità e pressioni. Le curve di riferimento (curve piene) si riferiscono a 25°C, 1 atm e salinità pari a 35 g/kg [30].

favorisce la CO₂RR:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Red]^a}{[Ox]^b} \right) \quad (1.1)$$

in cui E° è il potenziale standard di riduzione (valore tabulato), R ed F sono rispettivamente la costante universale dei gas e la costante di Faraday, n è il numero di elettroni scambiati, T è la temperatura, $[Red]$ e $[Ox]$ sono le concentrazioni delle specie ridotte e ossidate, con a e b i loro rispettivi coefficienti stechiometrici.

In effetti, elevati valori di pH si traducono in potenziali maggiori per la HER. Potrebbe, perciò, sembrare conveniente lavorare con soluzioni basiche per ottimizzare la CO₂RR, ma non è così semplice. Sfortunatamente, si è visto dal diagramma di solubilità (figura 1.2) che, ad elevati valori di pH, la concentrazione di CO₂ va a zero e sono presenti esclusivamente gli ioni HCO₃⁻ e CO₃²⁻, cioè specie che non possono essere ridotte.

Fino ad ora è stato illustrato come l'aspetto composizionale, in cui la CO₂ è pre-

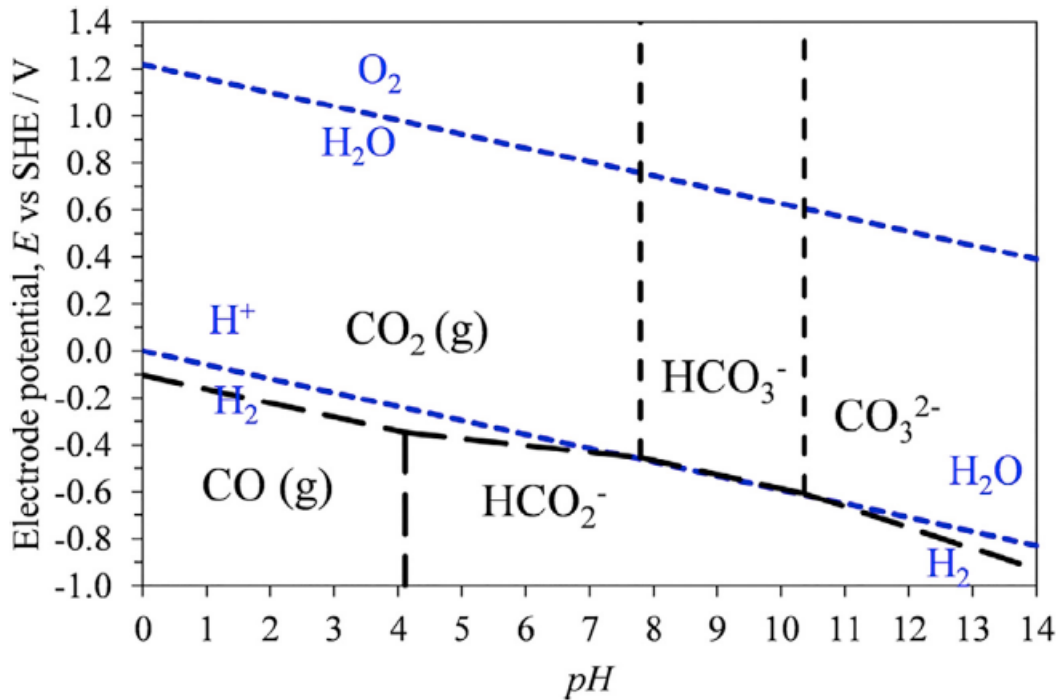


Figura 1.3: Diagramma di Pourbaix (potenziale metastabile-pH) per un sistema C-H₂O a 298 K e 1 bar [32].

sente in soluzione, sia strettamente correlato al pH. Quest'ultimo, però, non è un parametro fisso durante il processo elettrochimico, ma varia nel tempo ed è fortemente influenzato dall'elettrolisi stessa. Nel momento in cui viene applicato un certo potenziale tra gli elettrodi, in presenza dell'interfaccia solido-liquido, si vanno a distinguere diverse regioni nella soluzione che differiscono in base alla distanza dall'elettrodo stesso rispetto al liquido *bulk*, cioè la porzione di liquido sufficientemente lontana dall'elettrodo che non è influenzata dall'interazione con esso. Nello specifico si tratta della formazione del cosiddetto *electric double layer*, dovuto all'interazione tra le cariche che si formano sulla superficie dell'elettrodo e gli ioni presenti all'interno della soluzione [33]. Esso può essere descritto dal *modello di Stern-Grahame*: si possono distinguere due regioni, lo strato di Stern e lo strato diffuso; lo strato di Stern, a sua volta, si divide in strato interno di Helmholtz (o IHP, dall'inglese Inner Helmholtz Plane) e strato esterno di Helmholtz (o OHP, cioè Outer Helmholtz Plane). In particolare [34]:

- **IHP**: è lo strato più vicino alla superficie dell'elettrodo, composto da ioni adsorbiti sulla superficie grazie all'interazione elettrostatica e chimica;
- **OHP**: è lo strato costituito da ioni idratati e molecole d'acqua, non adsorbiti

che hanno maggiore libertà di movimento rispetto agli ioni adsorbiti;

- **Strato diffuso:** è lo strato più esterno e il più esteso, se comparato con i primi due, e confina direttamente con il liquido *bulk*;

La rappresentazione schematica può essere visualizzata nella figura 1.4.

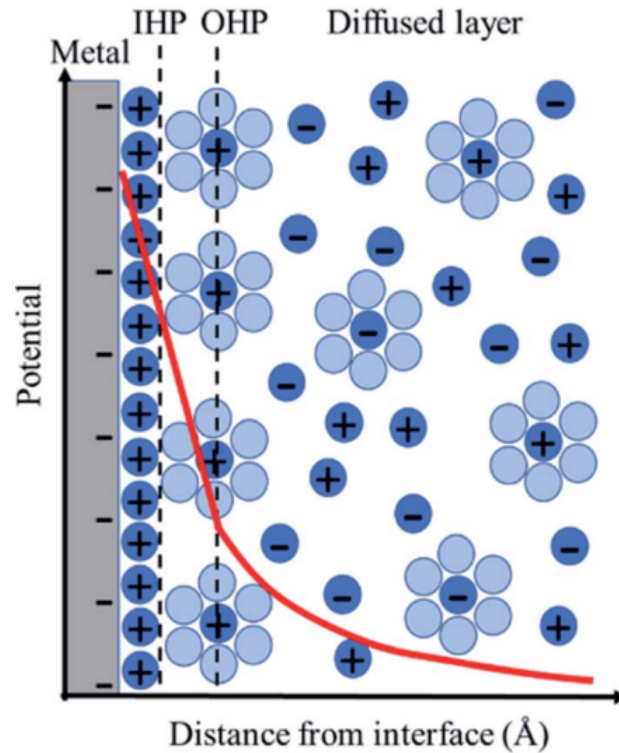


Figura 1.4: Rappresentazione schematica dell'*electric double layer* e la variazione del potenziale in funzione della distanza dall'elettrodo [35].

Il limite del trasporto di massa dei reagenti è correlato con la barriera di energia potenziale che dev'essere superata per muoversi dallo strato diffuso a quello di Stern. Si nota dalla figura 1.4 che questo aspetto rappresenta la limitazione maggiore per quanto riguarda il trasporto dei reagenti verso la superficie dell'elettrodo e, quindi, dei processi elettrochimici.

La correlazione con il pH è evidenziata localmente sul IHP. Nello specifico, mentre procede la reazione di riduzione degli ioni H^+ e della CO_2 , si avrà inevitabilmente la produzione degli anioni OH^- (come visto in tabella 1.1) che causeranno un aumento del pH nello strato di Stern. In prossimità dell'elettrodo, quindi, il pH avrà valori elevati e, come visto precedentemente, questo influenzerà la solubilità

della CO₂. Infatti, gli anioni OH⁻ reagiranno con essa, generando ioni HCO₃⁻ e CO₃²⁻, non riducibili.

Quindi, in generale, si può affermare che il cambiamento locale del pH, rispetto al pH dell'elettrolita lontano dagli elettrodi, avviene quando la quantità di protoni ridotti (che si trovano in prossimità dell'elettrodo) supera la quantità dei protoni stessi che vengono trasportati dallo strato diffuso allo strato di Stern [36].

Il tipo di reazione che avviene all'interno dell'elettrolizzatore dipende non solo dai parametri appena descritti, ma anche dall'elettrolizzatore stesso e, soprattutto, dalla sua configurazione e dal catalizzatore utilizzato. I dettagli di questo aspetto saranno discussi nel prossimo capitolo.

Capitolo 2

Elettrolizzatore

2.1 Introduzione

La riduzione della CO_2 avviene in una cella elettrolitica solitamente composta da un *working electrode* (WE), un *counter electrode* (CE), un elettrolita e una membrana a scambio ionico (*Ion Exchange Membrane*, IEM). La membrana divide la cella in due parti: la parte anodica e la parte catodica. Le molecole di CO_2 vengono elettro-ridotte e convertite tramite gli elettroni forniti dal materiale catalizzante catodico (che funge da WE), mentre il comparto anodico è interessato dalla produzione di ossigeno attraverso la *Oxygen Evolution Reaction* (OER) [37], impiegando un catalizzatore di questa reazione (CE).

In letteratura esistono diverse tipologie di elettrolizzatore, che differiscono in base alle differenti configurazioni e modalità di funzionamento. Prima di parlare dei diversi dispositivi, è necessario focalizzarsi sui fattori in base ai quali vengono individuati i materiali catalizzatori e la cella elettrolitica ottimali.

Un dispositivo efficiente per la conversione della CO_2 dev'essere caratterizzato da un'elevata durabilità dei suoi componenti, da una bassa resistenza ohmica e deve poter garantire un buon trasferimento di massa. I catalizzatori impiegati negli scomparti catodici e anodici devono essere altamente attivi, selettivi e stabili. [38].

I fattori da analizzare per caratterizzare il processo sono: l'**efficienza faradica (FE)**, il **sovrapotenziale**, l'**efficienza energetica (EE)**, la **densità di corrente (CD)** e l'**attività catalitica**. Attraverso questi parametri è possibile comparare due diverse celle elettrolitiche che lavorano per ottenere la conversione nel medesimo prodotto.

2.1.1 Efficienza Faradica

L'*efficienza faradica* (FE) fornisce una misura della selettività di un processo elettrochimico verso un determinato prodotto. Questo parametro è definito come il rapporto tra la carica totale che passa tra gli elettrodi e la carica utilizzata per generare uno specifico prodotto, espressa in percentuale (equazione 2.1):

$$(FE)_{\text{prodotto}} = \frac{\chi n F}{Q} \quad (2.1)$$

dove χ rappresenta il numero di moli del prodotto in questione, n è il numero di elettroni trasferiti per mole di prodotto, F è la costante di Faraday (96485 C/mol) e Q è la carica totale che attraversa il sistema [39].

Un catalizzatore ottimale presenta un'elevata FE per il prodotto di riduzione della CO₂ desiderato. La CO₂RR deve prevalere sulla HER, la reazione competitiva che porta alla produzione di idrogeno.

2.1.2 Densità di corrente

La densità di corrente (CD), cioè la corrente totale (I) per unità di area (A) del WE (del quale viene considerata l'area attiva) ad un dato potenziale (equazione 2.2), è un altro parametro essenziale da studiare in un elettrolizzatore.

$$CD = \frac{I}{A} \quad (2.2)$$

La densità di corrente è influenzata dal tipo di catalizzatore e dal trasporto di massa, in particolare dalla velocità con cui i reagenti e i prodotti vengono trasportati da e verso l'elettrodo.

Questo parametro, riferito ad un singolo prodotto, fornisce un'informazione riguardante la velocità di reazione del prodotto specifico in determinate condizioni, cioè il numero di moli di reagente ridotto durante la reazione stessa [40]. Esso è fondamentale per valutare la dimensione dell'elettrolizzatore e il rapporto costo-efficienza [41]. La densità di corrente parziale, j_{prodotto} , è misurata come (equazione 2.3) [43]:

$$j_{\text{prodotto}} = FE_{\text{prodotto}} \cdot CD \quad (2.3)$$

Un valore elevato di densità di corrente è indice di un'elevata velocità di reazione, mentre una maggiore densità di corrente parziale (di un singolo prodotto) indica quanta corrente viene impiegata per la formazione del prodotto in questione. Per avere una minimizzazione delle dimensioni del dispositivo, con benefici in termini di costi per ottenere la stessa quantità di prodotto, la densità di corrente dev'essere più alta possibile [42].

2.1.3 Onset del potenziale e sovrapotenziale

L'onset del potenziale si riferisce al minor potenziale applicato, in valore assoluto, al quale viene rilevato il prodotto della reazione di riduzione. Il potenziale applicato al catodo rispetto all'elettrodo di riferimento (cioè un elettrodo che stabilisce un potenziale di riferimento costante rispetto al quale il potenziale del WE può essere misurato) va a determinare le condizioni con cui il prodotto desiderato viene prodotto in quantità rilevabili [42].

La differenza tra il potenziale standard (cioè quello teorico previsto dalla termodinamica) e il potenziale al quale si verifica la reazione di ossido riduzione è chiamato sovrapotenziale (η) della reazione elettrochimica. Esso rappresenta il potenziale aggiuntivo richiesto dal sistema (misurato sperimentalmente), rispetto a quello standard, per far avvenire la reazione redox.

Il sovrapotenziale è la somma di diversi contributi: $\eta_{attivazione}$ che è il potenziale richiesto per l'attivazione cinetica delle reazioni all'anodo e al catodo, $\eta_{diffusione}$ che è dovuto al limite del trasporto di massa legato alla bassa solubilità della CO_2 e η_{ohmico} legato alla presenza di una resistenza ohmica all'interno della cella [44]. I materiali catalizzatori e la cella elettrolitica ottimali devono minimizzare queste componenti per rendere l'overpotential il minore possibile.

2.1.4 Efficienza energetica

L'efficienza energetica (EE) è una grandezza che permette di valutare l'effettiva conversione dell'energia applicata in energia immagazzinata chimicamente, cioè la quantità di energia netta consumata per uno specifico prodotto [45].

La relazione che lega questi parametri è la seguente (equazione 2.4) [42]:

$$EE = \frac{E^0 \cdot F E_{prodotto}}{E^0 + \eta} \quad (2.4)$$

in cui E^0 rappresenta il potenziale di equilibrio della cella per quel determinato prodotto, η è la somma dei sovrapotenziali, visti nel paragrafo precedente.

Ne consegue che le basse efficienze energetiche sono dovute ad un alto sovrapotenziale (che si traduce in energia persa, soprattutto in calore per effetto Joule) e una scarsa efficienza faradica (energia persa per la produzione di prodotti indesiderati).

Nella figura 2.1 sono illustrati i massimi valori di sovrapotenziale consentiti per raggiungere un'efficienza energetica pari al 60%, in condizioni standard, per diversi prodotti di riduzione della CO_2 . Ad esempio, per avere un'efficienza faradica dell'80% (ϵ_f nel grafico) di HCOOH , si deve avere un sovrapotenziale massimo di circa 400 mV [44].

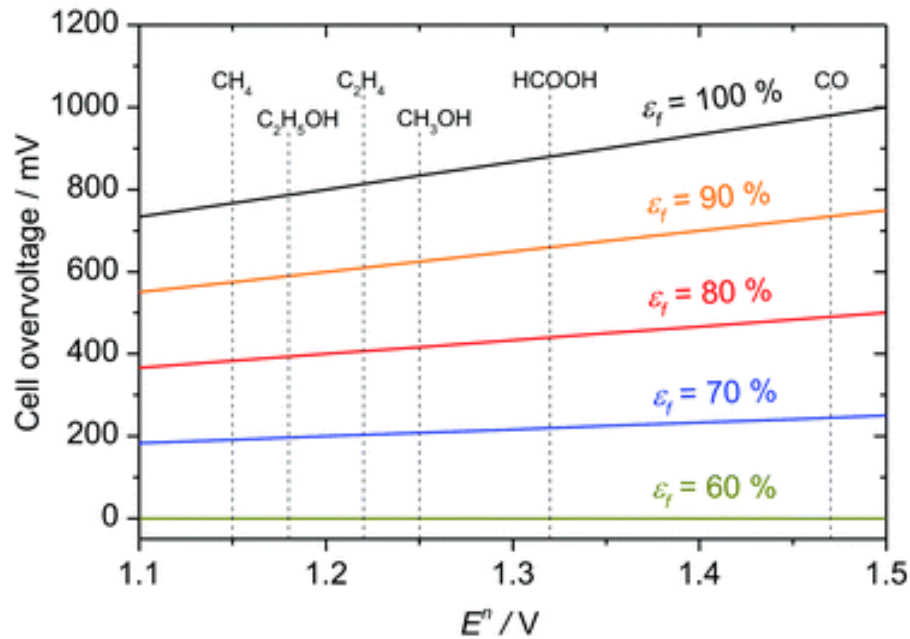


Figura 2.1: Sovrapotenziali massimi consentiti di una cella in funzione dei potenziali standard per diversi valori di FE, con 60% di EE [44].

Scegliendo come esempio la produzione di CO (quindi mantenendo fissa l'energia di attivazione della reazione di riduzione), si possono analizzare i diversi contributi del sovrapotenziale e della selettività (FE) all'EE, come si vede dalla figura 2.2.

È importante sottolineare come prodotti caratterizzati da un minore potenziale standard, ad esempio il CH_4 , rispetto al CO, abbiano un decremento dell'EE più marcato all'aumentare del sovrapotenziale: nella figura 2.2, per un'efficienza faradica pari all'80% si nota una pendenza maggiore per la curva del CH_4 (curva tratteggiata), rispetto a quella del CO (curva piena).

2.2 La cella elettrolitica

Fino ad ora sono stati evidenziati i fattori che caratterizzano una cella elettrolitica, spiegando quanto essi possano governare l'efficienza e i meccanismi che interessano la chimica dell'elettrolizzatore.

Bisogna però evidenziare un altro parametro di fondamentale importanza, cioè il design e l'architettura dell'elettrolizzatore. La classificazione delle celle è effettuata in base a diverse caratteristiche.

Una prima suddivisione può essere stabilita in funzione dell'alimentazione:

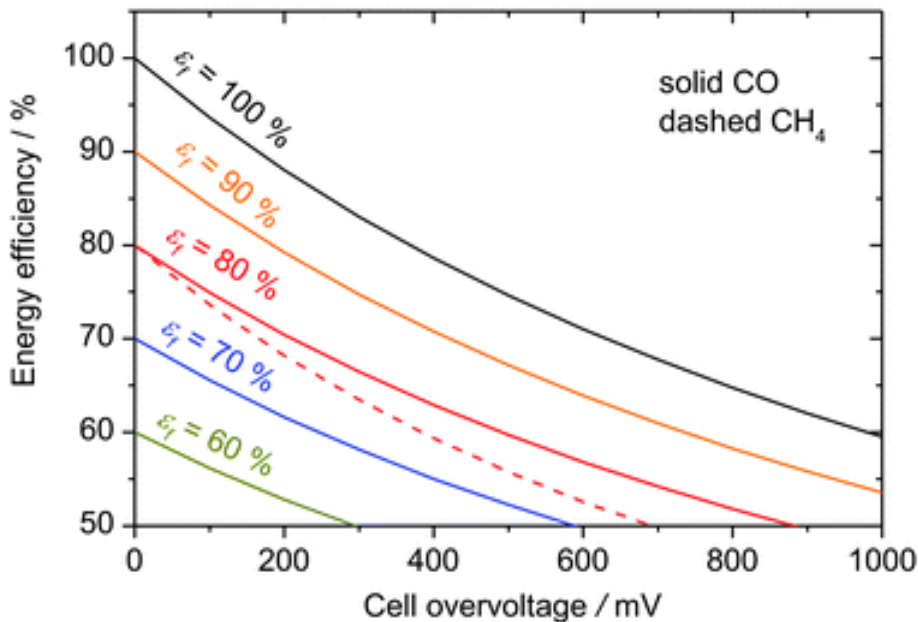


Figura 2.2: Efficienza energetica in funzione del sovrapotenziale, per diverse FE riguardanti la riduzione della CO_2 in CO. In aggiunta, un paragone con l'andamento della curva del CH_4 per FE=80% (linea rossa tratteggiata) [44].

- **elettrolizzatori ad alimentazione liquida (o reattori a fase liquida):** i quali vengono alimentati con una soluzione liquida in cui viene disciolta la CO_2 , spesso sotto forma di carbonato o bicarbonato (figura 2.3a).
- **elettrolizzatori ad alimentazione gassosa:** in cui la CO_2 viene introdotta sotto forma di gas (figura 2.3b);

Gli elettrolizzatori ad alimentazione liquida sono ampiamente utilizzati nel settore della ricerca, grazie alla facilità di funzionamento e la versatilità inerente ai materiali utilizzabili per gli elettrodi, caratteristiche che rendono questa tipologia di elettrolizzatore, di fatto, ideale per lo studio dei catalizzatori per la riduzione della CO_2 . Nonostante essi forniscano delle informazioni importanti (soprattutto nell'ingegnerizzazione della composizione del catalizzatore e della sua superficie, della sua struttura e dell'ambiente in cui la cella elettrolitica opera), non sono tutt'ora in fase di commercializzazione a causa della limitata densità di corrente che le caratterizza. Mentre un'applicazione industriale richiederebbe una densità di corrente almeno pari a 250 mA/cm^2 [46], un elettrolizzatore ad alimentazione liquida raggiungerebbe valori intorno a 35 mA/cm^2 [47] (per reazioni tipo PCET), quindi molto lontani dalla richiesta.

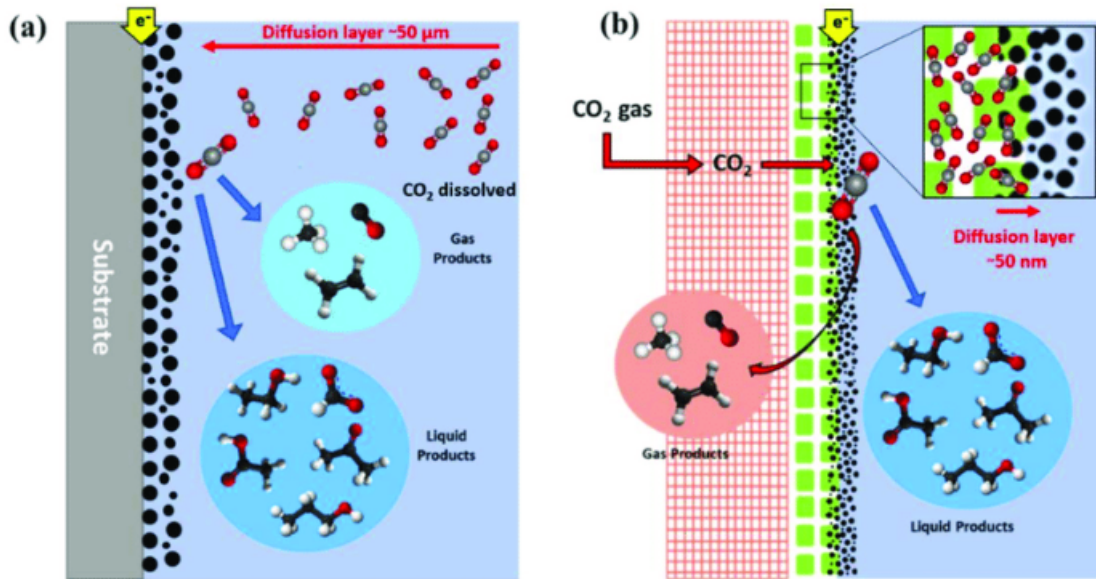


Figura 2.3: Rappresentazione schematica di un elettrolizzatore ad alimentazione liquida (a) ed uno ad alimentazione gassosa (b) [46].

Questo svantaggio è legato al lento trasporto di massa di CO_2 e alla sua esigua solubilità in un solvente acquoso, problematica già discussa precedentemente (capitolo 1). La quantità di CO_2 disciolta può essere incrementata lavorando sui parametri come la pressione, aumentandola, oppure operando a basse temperature, ma sono due opzioni commercialmente inadatte e non necessariamente si traducono in un incremento della densità di corrente. Sempre in ambito di diffusione limitata, nel caso di catalizzatori con porosità profonda (diversi micrometri), le reazioni avverranno soltanto in prossimità della superficie [48].

Al contrario, gli elettrolizzatori ad alimentazione gassosa non presentano tali limitazioni nel trasferimento di massa e, infatti, si riescono a raggiungere valori di densità di corrente superiori a 200 mA/cm^2 [49]. L'introduzione della CO_2 gassosa nel reattore avviene attraverso il cosiddetto *gas diffusion electrode (GDE)*, il cui scopo è quello di facilitare il trasporto del gas verso lo strato attivo del catalizzatore. Si crea, pertanto, un'interfaccia gas-liquido (CO_2 -elettrolita) che stabilisce un elevato gradiente di concentrazione di CO_2 . Questo gradiente è la forza motrice del rapido trasporto di massa di CO_2 al catalizzatore. L'area catalitica, in questo caso, sarà maggiore in relazione al caso precedente, e ciò si traduce in una densità di corrente più elevata rispetto agli elettrolizzatori ad alimentazione liquida [50].

La figura 2.4 mostra le differenze in termini di performance tra le due tipologie di elettrolizzatori, confrontando le FE rispetto alle densità di corrente parziali per

diversi prodotti di riduzione della CO_2 . Si nota come gli elettrolizzatori alimentati a gas (simboli pieni) presentino sempre valori più elevati di entrambi i parametri rispetto a quelli ad alimentazione liquida (simboli vuoti). È opportuno precisare che questi dati sono riferiti a diverse celle (geometrie e configurazioni dei catalizzatori differenti), ma sono comunque utili per avere una stima reale delle diverse prestazioni in termini di densità di corrente ottenibili mantenendo una selettività simile [46].

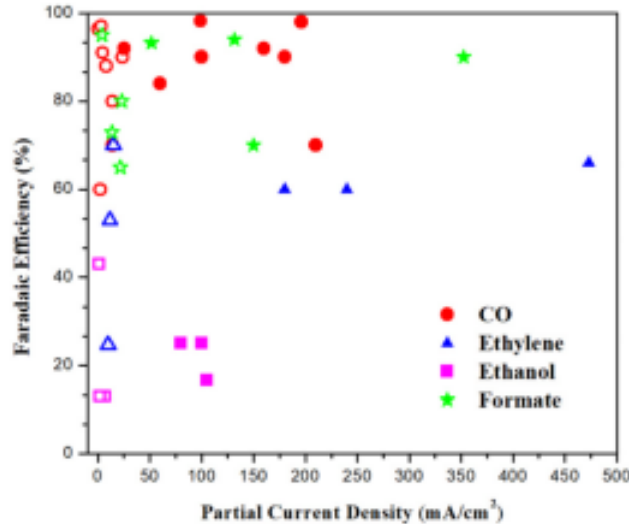


Figura 2.4: Confronto tra elettrolizzatori ad alimentazione liquida (simboli vuoti) e gassosa (simboli pieni) in termini di FE e CD parziali per la formazione di CO, etilene, etanolo e formiato [46].

Nonostante i considerevoli vantaggi, avere elevate densità di corrente significa spesso che sono necessari elevati potenziali di cella, che innalzano i costi di processo [52]. Inoltre, la percentuale di CO_2 che non reagisce è sicuramente maggiore rispetto al caso dei reattori a fase liquida, pertanto il flusso di gas in uscita dovrà, successivamente, essere sottoposto ad un processo di separazione per isolare i prodotti di interesse.

In aggiunta, il gas introdotto nella cella elettrolitica solitamente è CO_2 pura, pertanto si presume un processo di separazione del gas a monte del processo elettrolitico, dispendioso sempre in termini di costi.

Oltre alla suddivisione appena illustrata, la classificazione degli elettrolizzatori può essere effettuata in base alla configurazione della cella stessa, cioè la disposizione fisica e il tipo di componenti, nonché il funzionamento del dispositivo. L'ingegnerizzazione del setup e del design è fondamentale per avere una migliore efficienza del dispositivo in base a ciò che si vuole ottenere.

Di seguito verranno presentati i diversi tipi di configurazione riportati in letteratura.

2.2.1 H-Type Cell

Il nome delle *H-Type cells* è dovuto alla loro classica forma ad "H": il reparto anodico è separato dal reparto catodico, con una membrana a scambio ionico (IEM) che separa le due camere (figura 2.5). Il reparto catodico contiene il *working electrode* (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE), mentre il *counter electrode* (CE) è contenuto all'interno della parte anodica. La IEM ha lo scopo di ridurre il problema delle *cross-reactions* (ad eccezione dei prodotti ionici che riescono a permeare), cioè la ri-ossidazione dei prodotti ridotti della CO_2 che avviene all'anodo. Per il catodo vengono utilizzati dei fogli metallici o polveri depositati su substrati conduttivi (come fogli sottili in fibre di carbonio, chiamati *carbon paper*) [51].

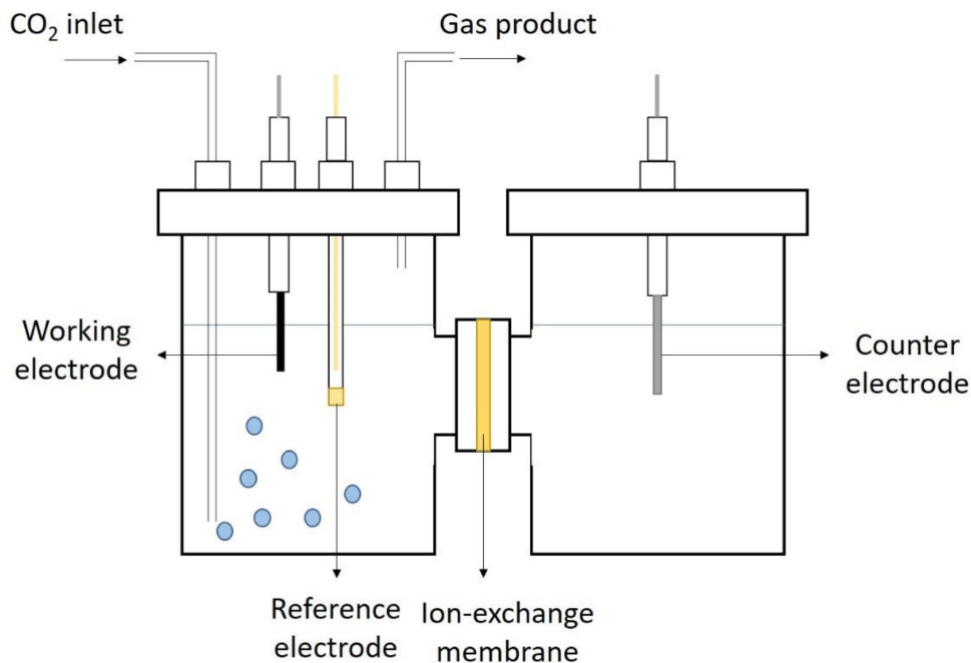


Figura 2.5: Rappresentazione schematica di una *H-Type cell* [53].

Con questo setup, la CO_2 è continuamente introdotta nell'elettrolita (nello specifico nel catolita) per garantire un costante stato di saturazione, indispensabile per permettere la diffusione della CO_2 verso il WE [54]. Si può già dedurre il limite maggiore di questa configurazione, cioè la bassa solubilità della CO_2 nell'elettrolita: considerando la saturazione della soluzione costante nel tempo, le densità di corrente raggiungibili sono solitamente inferiori a 20 mA/cm^2 .

Oltretutto, l'ampia distanza tra catodo e anodo (alcuni centimetri), la IEM e la diluizione di catolita e anolita (solitamente 0,1 mol/L), generano un'ingente resistenza ohmica della cella, che sfocia in valori piuttosto elevati di potenziale della cella stessa e, pertanto, a scarsi valori di efficienza energetica [55].

La composizione dell'elettrolita è uno dei parametri su cui si può lavorare per migliorare le prestazioni di questo tipo di setup. Infatti, elettroliti con un alto potere tamponante (cioè che permette di contenere le variazioni di pH) rappresentano una soluzione per limitare la reazione competitiva HER. Si può anche lavorare a più alte pressioni parziali o temperature basse per aumentare la solubilità della CO₂ ma non rappresentano soluzioni vantaggiose [48].

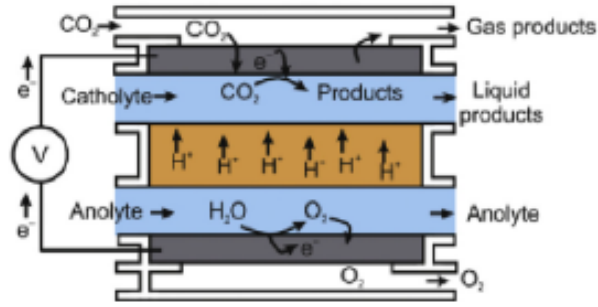
Un'altra strategia è ingegnerizzare il catalizzatore in modo tale da favorire il processo di conversione. Ad esempio, nel lavoro di W. Guo *et al.* [56], sono stati raggiunti valori di densità di corrente pari a 67 mA/cm² utilizzando una dispersione atomica di Sn sui siti difettivi di un catalizzatore in CuO, che permette di avere una maggiore capacità di adsorbimento di CO₂ e una minore resistenza al trasferimento di carica interfacciale, garantendo un abbassamento della barriera energetica caratteristica della dissociazione del ·COOH in ·CO, che a sua volta promuove la selettività del metanolo come prodotto (è stato ottenuto un valore di FE_{metanolo}=88,6%).

2.2.2 Flow cell

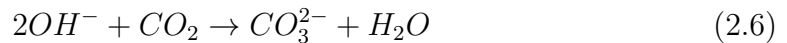
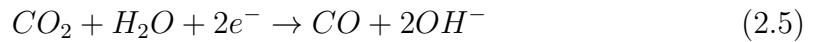
Per far fronte alle problematiche delle *H-type cells*, è stata studiata una diversa configurazione dell'elettrolizzatore, prendendo spunto dalle *fuel-cells*. La peculiarità delle **flow cells** è quella di avere un flusso costante di elettrolita: il catolita e l'anolita, infatti, vengono rinnovati costantemente. Questa strategia permette di ottimizzare il trasferimento di massa, di migliorare il mescolamento (quindi evitando le variazioni di composizione del liquido che può causare, ad esempio, modifiche del pH) e consente di controllare la temperatura e gli scambi di calore, rispetto alle *H-type cells* [57]. Inoltre, regolando il flusso degli elettroliti si ha il controllo sul loro tempo di residenza all'interno del reattore. In figura 2.6 è illustrata una rappresentazione grafica di una *flow cell*.

Un elemento chiave di questa configurazione è il GDE, cioè un catalizzatore depositato su un *Gas Diffusion Layer* (GDL). Quest'ultimo consiste in una membrana porosa idrofobica in grado di permettere la diffusione dei gas ed impedire quella dei liquidi [59]. Grazie a questa configurazione, la reazione catodica passa dall'essere una semplice riduzione in fase liquida che dipende esclusivamente dalla CO₂ disciolta, alla riduzione della CO₂ sia in fase liquida che gassosa.

L'idrofobicità del GDL inibisce il flusso dell'elettrolita attraverso l'elettrodo mentre lo strato poroso rende possibile il flusso di CO₂ verso l'elettrodo, riducendo


 Figura 2.6: Rappresentazione schematica di una *flow cell* [58].

drasticamente il limite del trasporto di massa delle *H-type cells*. L'introduzione del GDL, estende enormemente le prestazioni del CO_2RR consentendo densità di corrente superiori a 200 mA/cm^2 . Ciò è possibile senza abbassare la selettività, in quanto la disponibilità di CO_2 non è limitata a quella solubilizzata nell'elettrolita, ma arriva direttamente in fase gassosa. Inoltre, dato il continuo flusso dell'elettrolita, è possibile lavorare con soluzioni anche molto concentrate. Quest'ultimo aspetto garantisce densità di corrente più elevate, riduce la resistenza ohmica e limita l'HER, a favore della CO_2RR . La configurazione della *flow cell* più ottimizzata utilizza una soluzione di KOH concentrata, da 1 M a 12 M, in modo da svantaggiare l'HER e registrare densità di corrente estremamente elevate. Le soluzioni basiche però portano ad una diminuzione della CO_2 perchè quest'ultima reagisce con gli ioni OH^- , secondo le reazioni 2.52.6 [60]:



Questo, oltre a limitare l'efficienza del dispositivo, può portare alla formazione e alla precipitazione di bicarbonato. Lo ione carbonato, inoltre, può attraversare la membrana e reagire con gli ioni H^+ del reparto anodico, riformando CO_2 (CO_2 crossover) che, se prodotta in prossimità dell'anodo, farà parte del flusso di prodotti in uscita dalla regione anodica dell'elettrolizzatore (figura 2.7)

Le *flow cells* sono ampiamente studiate per ottimizzarne le prestazioni. Nel lavoro di Bhargava *et al.*, ad esempio, è stata raggiunta una densità di corrente parziale per il CO pari a 866 mA/cm^2 con $\text{FE}_{(\text{CO})}$ pari a 98%, impiegando un catolita a base di CsOH [62]. Nel 2020, Ma *et al.*, invece, hanno raggiunto un valore di densità di corrente pari a $1,6 \text{ A/cm}^2$ per prodotti C_{2+} (principalmente etilene ed etanolo), con FE intorno a 80% [63].

Questa configurazione rimane uno dei candidati più promettenti per applicazioni commerciali su larga scala grazie alla sua struttura compatta e alle elevate densità

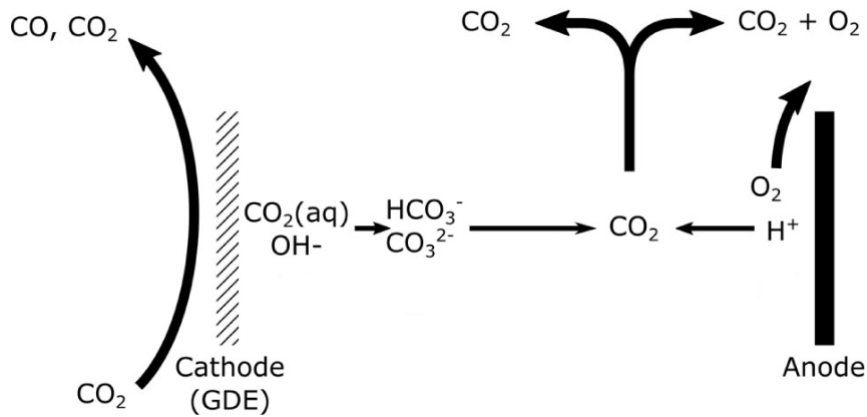


Figura 2.7: Disegno schematizzato del CO₂ crossover [61].

di corrente. Tuttavia, ci sono ancora molti fattori che ne limitano lo sviluppo. Ad esempio, a causa della presenza del catolita liquido tra catodo e membrana, l'efficienza energetica delle *flow cell* è bassa, solitamente inferiore al 20% [64].

2.2.3 Zero-gap cell

La *zero-gap cell* è anche conosciuta come *Membrane Electrode Assembly Cell* (MEA cell). In questa configurazione, partendo da una *flow cell*, vengono rimossi i canali interessati al flusso degli elettroliti, comprimendo i due elettrodi con una membrana a scambio ionico (IEM) tra di essi: la distanza tra catodo e anodo, infatti, passa da diversi millimetri allo spessore della membrana (solo poche decine di micrometri), riducendo significativamente la resistenza ohmica e migliorando l'efficienza energetica (rispetto alla *flow cell*) [60].

Nelle MEA, spesso, si ha la completa assenza del catolita, pertanto viene flussata direttamente CO₂ gassosa (eventualmente umidificata) che riceve gli ioni direttamente dalla membrana. Nel comparto anodico, invece, continua ad essere utilizzato l'anolita che, solitamente, è KOH o CsOH (meno frequentemente KHCO₃ o CsHCO₃) [60]. L'anolita fornisce i reagenti per la OER e tiene alta l'umidificazione della IEM.

L'introduzione della CO₂ gassosa o, in generale, degli elettroliti, avviene attraverso l'impiego di piastre metalliche (*flow plates*), sulle quali è scavato il *flow field*, ovvero un percorso scavato nella piastra, all'interno del quale i gas, o gli elettroliti, scorrono, rimanendo in intimo contatto con i catalizzatori. Le configurazioni di questi canali di flusso comunemente impiegate sono: serpentina, parallelo e interdigitato. Il primo ha un unico percorso di flusso del fluido dall'ingresso all'uscita del reattore (figura 2.8a). Il meccanismo di trasporto dei reagenti attraverso il

GDE è una combinazione di diffusione e convezione dovute a differenze di pressione elevate. Al contrario, la configurazione in parallelo (figura 2.8b) presenta una caduta di pressione molto bassa, a causa dei canali paralleli, perciò il trasporto di massa dei reagenti attraverso il GDE è guidato dalla diffusione. La configurazione interdigitata (figura 2.8c) è caratterizzata da canali senza uscita, pertanto il trasporto di massa è guidato dalla convezione forzata [69].

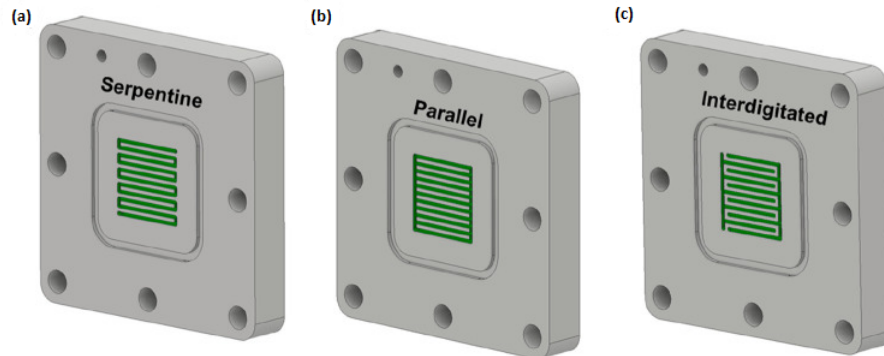


Figura 2.8: Illustrazione delle tre diverse configurazioni dei canali di flusso: (a) serpentina, (b) parallelo e (c) interdigitato, adattata da [69].

Come detto, i due elettrodi sono posti a stretto contatto con una membrana. Quest'ultima, oltre ad impedire o permettere il passaggio di determinate specie, sono implementate per ridurre i sovrapotenziali delle reazioni e aumentare l'efficienza del processo. Esistono tre tipi di membrane a scambio ionico: membrane a scambio cationico (CEM), membrane a scambio anionico (AEM) e membrane bipolari (BPM). Il tipo di membrana è scelta in base agli elettroliti e alle condizioni di reazione.

In letteratura, sono stati condotti molti studi impiegando l'AEM in quanto, il pH elevato limita la disponibilità dei protoni, favorendo la riduzione della CO_2 rispetto all'HER. Sebbene ciò migliori la selettività, come visto nel paragrafo 2.2.2, la CO_2 reagisce con gli OH^- per formare (bi)carbonato. Al contrario, la BPM e la CEM, in cui il catalizzatore è in contatto con la superficie acida della membrana, possono mitigare questo problema. Tuttavia, il basso pH tende a favorire la produzione di H_2 [70].

Per quanto riguarda le diverse prestazioni delle MEA in base al tipo di membrana e di catalizzatore (della CO_2RR) utilizzati, alcuni valori sono presentati in tabella 2.1.

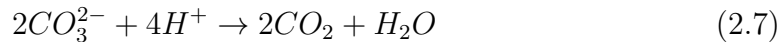
Tabella 2.1: Influenza delle membrane e dei catalizzatori utilizzati in configurazione MEA, adattata da [67]

Prodotto	Catalizzatore CO ₂ RR	Membrana	FE (%)	CD (mA/cm ²)	Stabilità (h)
CO	Ag	BPM (Fumatech)	50	200	24
CO	Ag	AEM (Sustanion)	>90	200	4380
CO	CoPc	AEM (Sustanion)	>95	175	8
CO	Ag	AEM (Sustanion)	95	>250	8
CO	NCNTs	CEM (Nafion 117)	>94,5	22	40
CO	Pb	AEM (Sustanion)	96,7	202	10
CO	Ni GNS	AEM (PSMIM)	97	50	20
Formiato	Sn	AEM (Sustanion)	94	140	550
Formiato	Sn	CEM (Nafion 117)	50	45	n.a.
Formiato	Sn	CEM (Nafion 115)	93,3	41,5	48
Formiato	Sn	CEM (Nafion 117)	18	2	1
Formiato	Sn	CEM (Nafion 115)	>5	5	10
Formiato	In	CEM (Nafion 117)	45	6,2	8
Formiato	Pb	CEM (Nafion 117)	65	46	1
Etilene	Cu	CEM (Nafion 117)	92,8	7,5	0,75

2.2.4 Celle a bicarbonato

Nell'ottica di inglobare all'interno dell'intero processo la fase di cattura della CO₂, una strategia potenzialmente promettente consiste nell'impiegare una soluzione a base di bicarbonato come fonte di CO₂ per l'elettrolizzatore. Un tale approccio affronterebbe anche una limitazione di alcuni sistemi di riduzione elettrochimica visti in precedenza, cioè lo spreco di CO₂ dovuto alla conversione del gas in anioni carbonato, specialmente in soluzioni alcaline.

Nel lavoro di Li *et al.* [71], è stata impiegata una cella in configurazione MEA, sfruttando una membrana bipolare, in grado di dissociare l'acqua in ioni H⁺ e OH⁻ e direzionarli rispettivamente verso il comparto catodico e anodico. Gli ioni H⁺ reagiranno con il bicarbonato presente nel catolita (secondo la reazione 2.7), rilasciando CO₂ all'interfaccia membrana-catalizzatore.



Una rappresentazione schematica è illustrata in figura 2.9.

I catalizzatori utilizzati per la riduzione della CO₂ sono stati Ag (per la produzione di CO) e Cu (per prodotti carboniosi più complessi, come metano ed etilene), mentre nel reparto anodico è stata sfruttata una schiuma di Ni per catalizzare la OER. Nello studio è stata impiegata una soluzione di K₂CO₃ 1 M come catolita e

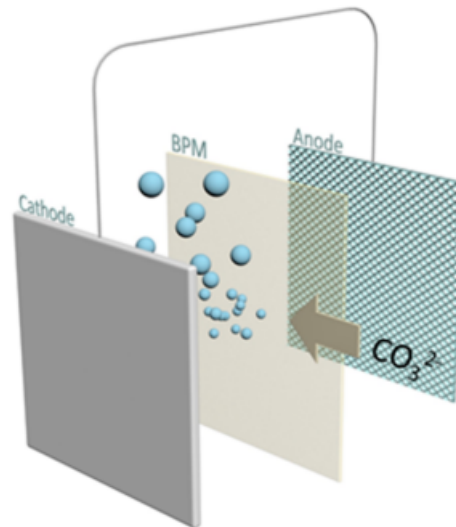


Figura 2.9: Rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a bicarbonato in configurazione MEA, adattata da [71].

una soluzione di KOH a diverse concentrazioni come anolita. I risultati ottenuti sono rappresentati in figura 2.10.

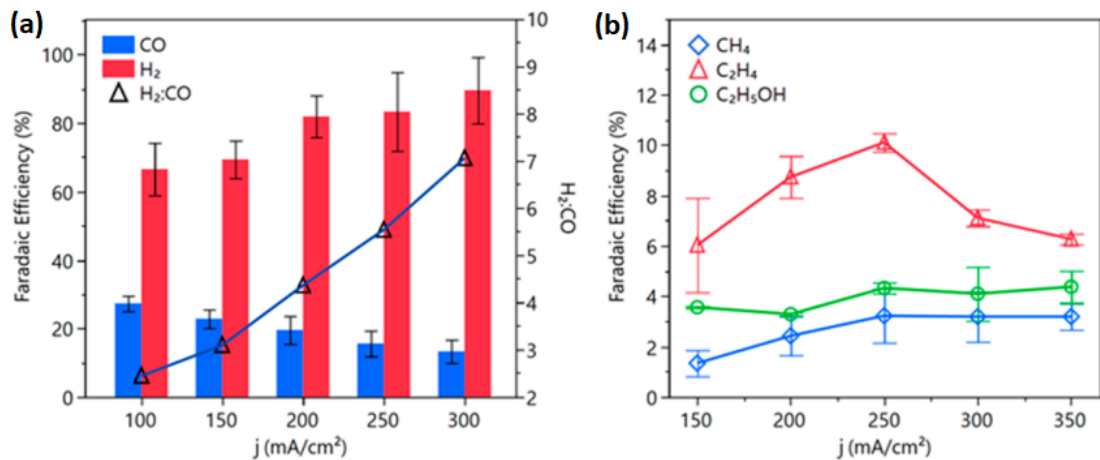


Figura 2.10: Efficienze faradiche dei prodotti ottenuti con il catalizzatore di Ag (a) e di Cu (b), adattata da [71].

In aggiunta, dallo studio è emerso che questa configurazione, con determinate concentrazioni degli elettroliti, garantisce la riduzione del 100% della CO₂ rilasciata.

2.3 Componenti attive

Gas Diffusion Electrodes (GDEs)

Come detto i GDEs sono costituiti da un catalizzatore depositato su un GDL. In realtà i GDLs possono essere di due tipologie: a strato singolo o a doppio strato. Il primo è composto esclusivamente da un substrato macroporoso (MPS) mentre, il secondo, è provvisto di un ulteriore strato microporoso (MPL). Il MPL è costituito da carbonio trattato con polimeri (il più utilizzato è il politetrafluoroetilene, PTFE, seguito da polivinilidene fluoruro, PVDF, e etilene-propilene fluorurato, FEP [67]) per conferirne un carattere idrofobico. Esso è posto a contatto con l'elettrolita e ha la funzione di impedire il cosiddetto allagamento (*flooding*) dell'elettrolita, cioè il fenomeno nel quale la soluzione riesce a penetrare all'interno delle porosità del MPS bloccando il passaggio alla CO_2 gassosa e favorendo l'HER (figura 2.11) [65].

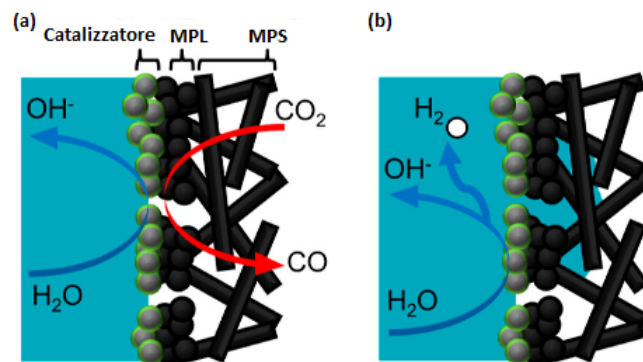


Figura 2.11: Rappresentazione schematica del tipico funzionamento di un GDE a doppio strato (a) e del fenomeno di *flooding* (b), adattata da [66].

Il MPS è solitamente realizzato in carbonio, sotto forma di fibre, tessuto o schiuma, a causa della sua elevata stabilità in ambienti acidi, elevata permeabilità ai gas, buona conducibilità elettrica e alla porosità regolabile. Lo spessore è tipicamente compreso tra 100 e 500 μm [67].

Per quanto riguarda il catalizzatore, esso viene depositato sul MPL (quando presente) e funge da sito attivo per la riduzione della CO_2 . Le tipologie più impiegate sono metalli eterogenei, complessi molecolari e carboni drogati con atomo di metallo singolo. Tra i metalli, Ag e Au catalizzano la produzione di CO, Bi e Sn sono utilizzati per produrre acido formico e Cu per prodotti carboniosi più complessi, come metano, etilene ed etanolo [65].

Catalizzatore anodico

L'anodo, all'interno di un elettrolizzatore per la conversione della CO_2 , effettua una reazione di ossidazione complementare alla riduzione della CO_2 , solitamente si tratta di ossidazione dell'acqua. I materiali che rendono efficiente questo processo sono a base di IrO_x , Pt, Ni o NiFe. I catalizzatori della OER a base di Ni sono i più impiegati a causa della loro elevata stabilità e attività in condizioni alcaline, tipiche degli anoliti impiegati. L'Ir, invece, tende a dissolversi lentamente in soluzione a pH basico. Nonostante questo svantaggio, l'Ir è spesso impiegato a causa della graduale diminuzione del pH dell'anolita durante il funzionamento continuo verso pH neutri [68].

Membrana a scambio cationico (CEM)

La CEM è una membrana che consente il trasporto di cationi come H^+ , K^+ e Na^+ , garantito da gruppi funzionali carichi negativamente. Tra le CEMs, Nafion[®] (DuPont) è la più conosciuta.

Questa membrana, però, presenta limitazioni sulle prestazioni del dispositivo poiché favorisce intrinsecamente l'HER, trasportando i protoni e prodotti neutri (come alcoli) direttamente sul GDE. Inoltre, essa tende a rigonfiarsi in modo eccessivo. Per limitare questi fenomeni sono state studiate opportune modifiche del design della membrana, modificandone la superficie, utilizzando un polimero reticolato o utilizzando un rinforzo inerte per impedire il rigonfiamento [72].

Membrana a scambio anionico (AEM)

L'AEM ha un comportamento speculare rispetto alla CEM: essa consente il passaggio degli anioni, bloccando i cationi.

Nonostante questa configurazione favorisca la riduzione della CO_2 , presenta anch'essa diverse problematiche. Infatti, parte della CO_2 reagisce formando anioni CO_3^{2-} , in grado di permeare la membrana, favorendo il CO_2 crossover. Inoltre, è possibile la migrazione indesiderata dei cationi dall'anodo al catodo che ha come conseguenza la precipitazione locale di sali. Essi andranno a formarsi sia all'interno che sulla superficie del GDE, diminuendo l'area attiva dell'elettrodo e, di conseguenza, peggiorando le prestazioni del dispositivo [73].

A causa di questo fenomeno, è necessaria la rigenerazione dell'elettrodo che è possibile solo in superficie (il GDL è idrofobico), facendo scorrere acqua pura che può solubilizzare i sali. Un'altra strategia (per le *flow cells*) è quella di alimentare il reparto catodico con CO_2 umidificata, abbassando le prestazioni del dispositivo. Lavorando sulla concentrazione (diminuendola) dell'anolita si può prolungare il mantenimento delle prestazioni del dispositivo, ma non si può impedire il crossover. La strategia migliore per impedire la precipitazione dei sali è utilizzare acqua pura

come anolita ma la densità di corrente decresce. Ad esempio, utilizzando acqua pura al posto di KOH 0,1 M, la densità di corrente passa da 300 mA/cm^2 a 100 mA/cm^2 [73].

Membrana bipolare (BPM)

Le membrane bipolari sono costituite da uno strato a scambio cationico (CEL) e uno strato a scambio anionico (AEL) che consentono di separare efficacemente il sistema in due compartimenti funzionanti separatamente. A causa della stretta vicinanza tra CEL e AEL, l'interfaccia tra di essi sarà neutra e darà origine ad un terzo strato, chiamato regione di carica spaziale (SCR), con uno spessore di circa $600\text{-}1000 \text{ \AA}$ [74].

La BPM può funzionare in due modalità [72]:

- modalità *reverse bias*: a causa della presenza del potenziale, l'acqua presente nell'SCR può essere dissociata in OH^- e H^+ , che fuoriescono dalla membrana attraverso i rispettivi strati (configurazione con CEL nel reparto catodico dell'elettrolizzatore, figura 2.12a)
- modalità *forward bias*: gli OH^- entrano all'interno della membrana dall'AEL e gli H^+ dal CEL e, all'interno dell'SCR, si combinano per formare acqua (configurazione con CEL nel reparto anodico dell'elettrolizzatore, figura 2.12b)

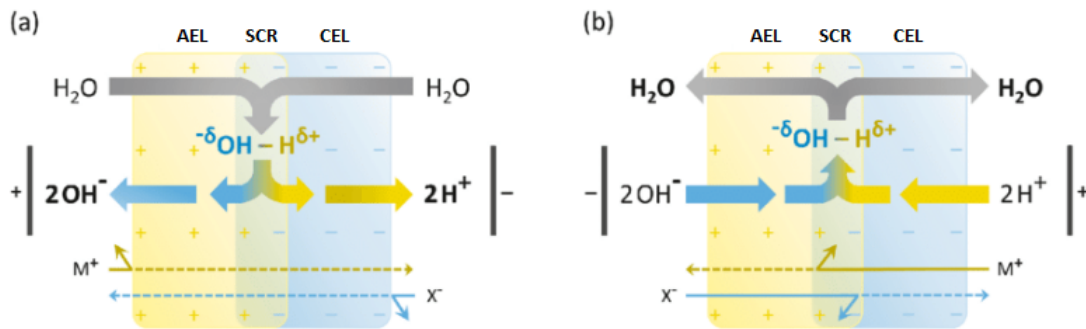


Figura 2.12: Rappresentazione schematica del funzionamento di una BPM in modalità *reverse bias* (a) e *forward bias* (b), adattata da [75]

Ovviamente, nell'ottica di ridurre la CO_2 all'interno dell'elettrolizzatore, il funzionamento corretto è la modalità *reverse bias*.

Capitolo 3

Fotovoltaico

3.1 La radiazione solare

La luce proveniente dal sole rappresenta un'enorme fonte di energia in grado di essere catturata e convertita in energia utile, come calore o elettricità, utilizzando dispositivi adatti. Sfruttare la radiazione solare permette, potenzialmente, di operare nell'ambito della diminuzione della CO₂ in due modi: 1) limitare l'emissione della CO₂ sostituendo le fonti non rinnovabili a base di carbonio e, 2) eventualmente, utilizzare l'energia elettrica ottenuta per alimentare un dispositivo che ha proprio la funzione di convertire la CO₂ in prodotti ad alto valore aggiunto (come ad esempio carburanti sintetici).

A causa dell'incremento demografico globale e dell'avanzamento della tecnologia, la domanda di energia primaria a livello globale ha avuto una notevole crescita per mantenere il passo del progresso tecnologico: nel 2001 il consumo di energia si attestava a $1,11 \cdot 10^5$ TWh, mentre nello scorso 2022, c'è stato un incremento fino a $1,68 \cdot 10^5$ TWh [76].

L'utilizzo della luce solare come fonte di energia primaria porta con sé un potenziale esorbitante, basti pensare che la terra riceve ogni anno $3 \cdot 10^{24}$ J [77] (corrispondenti a $8,3 \cdot 10^8$ TWh) di energia dal sole, cioè quasi 4 ordini di grandezza superiore al consumo energetico globale. Inoltre, l'energia solare è distribuita in tutto il mondo (con variazioni giornaliere e stagionali), permettendo di superare le limitazioni legate al trasporto di energia, con relative perdite.

La luce solare è una forma di radiazione elettromagnetica e la luce visibile è solo una frazione dello spettro elettromagnetico mostrato in figura 3.1.

Analizzando le lunghezze d'onda dello spettro di emissione solare, la radiazione copre le regioni dell'ultravioletto (UV), del visibile e dell'infrarosso (IR) dello spettro elettromagnetico, con un picco massimo intorno ai 500 nm (quindi nel visibile).

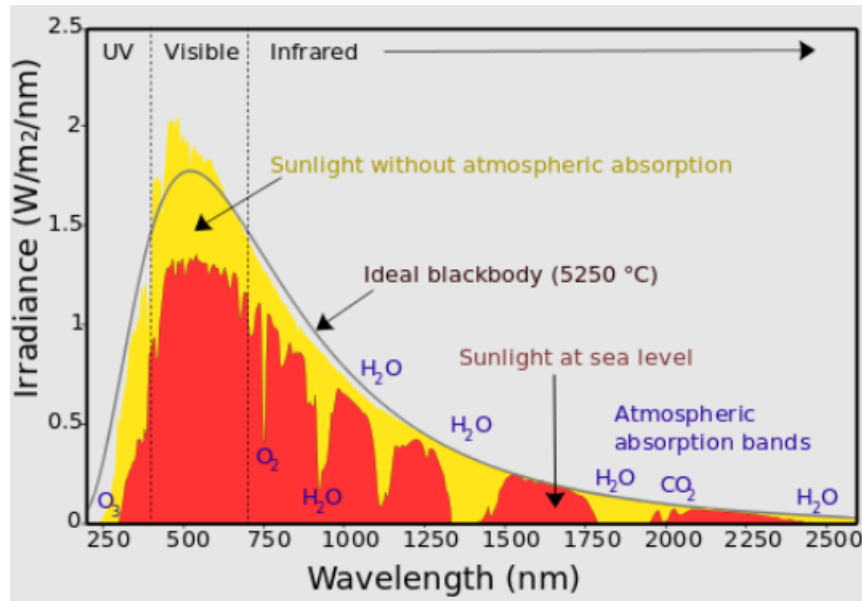


Figura 3.1: Spettro elettromagnetico della radiazione solare (adattata da [78]).

Lo spettro della luce solare è simile a quello di un corpo nero a circa 5250 °C, con discostamenti dovuti all'assorbimento della radiazione dovuto alle molecole presenti nell'atmosfera, soprattutto O_3 , H_2O e CO_2 .

La superficie terrestre, però, non è uniformemente irradiata: i fattori che influenzano l'omogeneità della radiazione sono legati alla presenza di nubi, che assorbono un'elevata quantità di luce, l'angolo di incidenza dei raggi solari, l'umidità e in generale la massa atmosferica che si frappone tra il Sole e la superficie terrestre ricevente. Il massimo di intensità della radiazione solare si ha quando il sole si trova allo Zenit, cioè a 90° rispetto all'orizzonte, che corrisponde alla posizione in cui i raggi compiono un cammino inferiore all'interno dell'atmosfera [77]. Questa posizione viene definita *Air Mass* (AM), ed è espressa come:

$$AM = \frac{1}{\cos\varphi} \quad (3.1)$$

Con φ che indica l'angolo di elevazione, o angolo zenitale, cioè l'angolo tra una linea perpendicolare alla superficie terrestre ed una linea che interseca il sole. Il valore di massa d'aria, pertanto, è la misura della lunghezza del percorso attraverso l'atmosfera terrestre che la radiazione solare percorre; essa permette di quantificare l'irradianza solare, cioè la densità di potenza fornita dal Sole, in funzione della sua posizione. La condizione migliore si ha all'esterno dell'atmosfera ed è definita

come AM0, in cui la densità di potenza è chiamata costante solare ed è pari a circa $1366,1 \text{ W/m}^2$ [79].

È chiaro, quindi, che le condizioni di illuminazione variano in base a diversi fattori. Per poter avere delle misure comparabili tra diverse celle fotovoltaiche (che sfruttano appunto la radiazione luminosa), sono stati definiti diversi standard (come EN 61215, EN 61646, EN 61730, UL 1703, ecc.) [80]. I test condotti sui dispositivi sulla superficie terrestre vengono effettuati utilizzando lo spettro AM1.5 (angolo di elevazione pari a $48,2^\circ$), con una densità di potenza pari a 1000 W/m^2 , corrispondente ad 1 *Sun*.

Infine è importante distinguere due tipi diversi di componenti solari, cioè la luce diretta e la luce diffusa: la prima corrisponde alla radiazione che colpisce direttamente la superficie terrestre mentre la seconda riguarda la luce diffusa dall'atmosfera, che rappresenta essenzialmente il 15% della luce solare totale [81].

3.2 Introduzione al fotovoltaico

L'effetto fotovoltaico rappresenta uno dei pilastri fondamentali della tecnologia solare, un fenomeno affascinante che ha rivoluzionato il modo in cui sfruttiamo l'energia proveniente dal sole. A tal proposito verrà fornita una panoramica sul principio di funzionamento, illustrando i diversi tipi di celle fotovoltaiche e le loro caratteristiche, focalizzando l'attenzione, poi, sulle celle di interesse per questo lavoro di tesi.

Quando si parla di effetto fotovoltaico si intende il fenomeno fisico di interazione tra una radiazione luminosa (solitamente solare) ed un materiale (solitamente semiconduttore). La radiazione solare è composta da fotoni che vengono assorbiti dal semiconduttore stesso. Questo assorbimento è legato alla cessione di energia dal fotone all'elettrone, presente in banda di valenza (BV) del semiconduttore. L'acquisizione di questa energia permette all'elettrone di transire e diventare un "elettrone libero" in banda di conduzione (BC), lasciando, in banda di valenza, un vuoto chiamato lacuna. La transizione è permessa solo agli elettroni che acquisiscono energia dal fotone almeno pari all'*Energy gap* (E_g) del materiale, cioè la differenza tra la banda di valenza e quella di conduzione. La generazione della coppia elettrone-lacuna e la loro successiva separazione, genera una corrente elettrica utilizzabile, che può essere "catturata" facendo fluire elettroni e lacune in un circuito elettrico esterno.

Su questo concetto si basa il funzionamento delle celle fotovoltaiche: dispositivi in grado di convertire direttamente la radiazione solare incidente in elettricità.

3.3 Generazioni di celle solari

In base ai differenti processi operativi, oltre che ai materiali impiegati e all'efficienza, le celle fotovoltaiche vengono suddivise in tre categorie.

3.3.1 Celle solari di prima generazione

Sono costituite principalmente da un wafer massivo di silicio cristallino. Queste celle possono differire in base al materiale utilizzato:

- **celle fotovoltaiche monocristalline:** sono realizzate con silicio monocristallino che garantisce migliori prestazioni ed efficienze ma con costi di produzione più elevati
- **celle fotovoltaiche policristalline:** sono basate sul silicio policristallino, più facile da produrre e meno costoso del precedente, a discapito delle prestazioni che sono leggermente inferiori (le prestazioni saranno discusse in seguito)

Il silicio è un semiconduttore con E_g pari a circa 1,12 eV, quindi assorbe lunghezze d'onda tra il visibile e il vicino IR [82]. Per la sua fabbricazione, si parte dal quarzo e lo si riduce (in forno elettrico ad arco) ottenendo Si con purezza pari al 98,5% (chiamato *Metal Grade Silicon*). L'obiettivo è quello di ottenere un silicio policristallino con una purezza dell'ordine del 99,99999%, chiamato *Solar Grade Silicon*, attraverso la distillazione frazionata e successivo processo Siemens (essenzialmente una tecnica CVD). Per il Si monocristallino, invece, si necessita di un ulteriore step, cioè il processo Czochralski, che sfrutta l'omoepitassia, quindi la crescita di un monocristallo a partire da un piccolo seme monocristallino [83]. I blocchi prodotti verranno poi tagliati per ottenere i singoli wafers.

Successivamente, il wafer viene drogato in maniera selettiva, ottenendo una giunzione p-n che è alla base del funzionamento delle celle fotovoltaiche: la zona drogata n (ad esempio con atomi di fosforo) è ricca di elettroni liberi in banda di conduzione, mentre la zona drogata p (solitamente con atomi di boro) è ricca di lacune libere in banda di valenza. La giunzione tra queste due zone è caratterizzata da una discontinuità del livello di Fermi: per questo motivo i portatori maggioritari (rispettivamente elettroni e lacune appunto) migreranno all'interfaccia e si ricombineranno. Viene a generarsi una zona, quindi, ricca di ioni chiamati accettori e donori (rispettivamente P^+ e B^-) che genereranno un campo elettrico all'interfaccia che si oppone al moto diffusivo dei portatori maggioritari. Si arriva quindi ad una situazione di equilibrio in cui si forma la cosiddetta *depletion zone* [84].

Quando il dispositivo viene illuminato, i fotoni che posseggono energia almeno pari all'energy gap del Si, vengono assorbiti e si generano le coppie elettrone-lacuna. Nel

caso di materiali ad elevata cristallinità, i portatori minoritari (gli elettroni della zona p e le lacune della zona n) riescono a diffondere nella regione opposta grazie alla tensione interna caratteristica della giunzione p-n, generando una corrente [84].

A causa dell'elevata cristallinità di questi dispositivi, l'efficienza, in particolare nel caso del mono-Si, può raggiungere valori intorno a 25% [85] (20% per il poli-Si [86]). Nonostante i valori elevati (soprattutto rispetto agli altri tipi di celle), questi dispositivi sono limitati da:

- **limite di efficienza di Carnot:** secondo lo studioso, lo scambio termico tra due corpi a temperature differenti ha un'efficienza inferiore al 100%. Considerando, infatti, il Sole come un corpo nero a circa 6000 K e la cella solare a 300 K (anch'essa un corpo nero), l'efficienza non può essere maggiore del 95% [87]
- considerando le **perdite radiative** della cella solare, il limite di conversione energetica è 93% [87]
- tenendo conto della **generazione di entropia** durante la conversione energetica, l'efficienza può arrivare al massimo a 86% [87]
- **limite di Shockley-Queisser:** il limite teorico, presentato dai due studiosi nel 1961 e ricalcolato da Kerr *et al.*, è 29,43% per una cella di silicio (con illuminazione AM1.5). Tiene conto del fatto che non tutti i fotoni della radiazione solare hanno l'energia necessaria per promuovere l'elettrone in banda di conduzione; inoltre, una parte di energia è persa a causa della termalizzazione degli elettroni e delle lacune, cioè l'interazione con i fononi (vibrazioni reticolari), e un'altra parte di energia non è utilizzata a causa della diversa mobilità di elettroni e lacune [88].

Oltre ai costi e ai limiti appena presentati, un altro svantaggio è legato al lungo *payback time*, cioè il tempo necessario per recuperare il costo investito in partenza, che si aggira intorno ai 4 anni. [89]

Il mercato globale, riguardante il fotovoltaico, è tutt'ora dominato dal silicio massivo mono- o poli-cristallino, che garantisce un buon compromesso tra costi e performances. Per il calcolo del costo dei pannelli fotovoltaici si fa riferimento all'unità di misura $\$/W_P$, cioè il costo per ogni W_P (Watt picco), che è una misura della potenza massima che un pannello solare può generare in condizioni ideali, tipicamente quando è esposto a una radiazione solare standard di 1.000 W per metro quadrato a una temperatura di 25°C. Nel 2011, il costo dei moduli si aggirava intorno a 2 $\$/W_P$ (circa 1 $\$/W_P$ per il poli-Si) [83].

Il problema è legato al fatto che altre strutture, come film sottili amorfi, materiali nanostrutturati o polimeri, assorbono un quantitativo maggiore di luce, rispetto ai materiali cristallini, nel caso di luce diffusa.

Per questo motivo, l'interesse della ricerca si sta spostando su dispositivi che riescano ad utilizzare luce diretta e diffusa, cioè dispositivi chiamati “di seconda e terza generazione”. Inoltre, un'ulteriore motivazione è superare la barriera rappresentata dal limite teorico di Shockley-Queisser che interessa i dispositivi basati sulla giunzione p-n.

3.3.2 Celle solari di seconda generazione

A questa categoria appartengono celle che sfruttano materiali semiconduttori diversi dal silicio cristallino; tra quelli più comuni si hanno il silicio amorfo (a-Si), il tellururo di cadmio (CdTe) e il diseleniuro di rame-indio-gallio (CIGS), depositati su substrati vetrosi, film polimerici flessibili o su ossidi conduttivi trasparenti (TCO) [90].

Vengono anche chiamate *celle solari a film sottile*, proprio perché i film depositati sono circa 100 volte più sottili rispetto alle celle di prima generazione (con ordine di grandezza intorno al μm). Inoltre, possono essere depositate su substrati flessibili e parzialmente trasparenti.

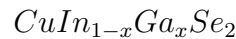
Anche questi tipi di celle sono basate su una giunzione p-n, ma a causa dello spessore inferiore, i costi legati alla produzione e alla materia prima sono sicuramente inferiori (circa $0,7 \text{ €/W}_P$) e, di conseguenza, anche il *payback time*.

Il materiale più comune è il **silicio amorfo (a-Si)** che, a causa della sua struttura disordinata, ha un E_g maggiore del silicio cristallino (intorno a 1,7 eV); con l'a-Si si producono le cosiddette celle a doppia o tripla giunzione: sovrapponendo diverse celle con energy gap differenti, regolando la concentrazione del silicio nella lega o la frazione microcristallina, viene garantito un più ampio range di lunghezze d'onda dei fotoni incidenti che il materiale riesce ad assorbire. La massima efficienza misurata si attesta intorno a 4-5% fino a 13% per celle multigiunzione con Ge [91].

Anche il **CdTe** ha suscitato interesse a causa dell' E_g pari a 1,45 eV, che permette di assorbire nel range in cui si ha il picco massimo della radiazione solare, cioè nel verde. Inoltre, si ha un miglior assorbimento da luce diffusa e non ha problemi di surriscaldamento (fattori che diminuiscono le efficienze del dispositivo). Tutte queste caratteristiche permettono a questi dispositivi di raggiungere le performances del Si, in termini di efficienze (21% per le celle e 17,5% per i moduli). La più grande limitazione è legata all'alta tossicità del Cd e alla disponibilità relativamente bassa del Te [92].

I dispositivi in **CIGS** sono tutt'ora oggetto di studio, con efficienze record registrate in laboratorio nel 2019 pari a 23,4% (normalmente si aggirano tra il 14%

e il 20%) [93]. Hanno un'elevata stabilità nel tempo, un alto coefficiente di assorbimento ed è possibile regolare l' E_g del materiale in base alla composizione [94]:



- $x=1 \Rightarrow E_g = 1 \text{ eV}$
- $x=0 \Rightarrow E_g = 1,7 \text{ eV}$

3.3.3 Celle solari di terza generazione

L'idea di base è superare il limite di Shockley-Queisser, precedentemente descritto, tipico di una cella solare basata su una giunzione p-n, introducendo tecnologie che sfruttano processi diversi.

Le **celle organiche** sono costituite da un anodo, solitamente un vetro ricoperto da un ossido conduttivo trasparente (TCO), e un catodo metallico, separati da uno strato polimerico. La parte polimerica, in realtà, è costituita da due polimeri immiscibili, definiti donatore (solitamente *poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*, noto come P3HT) e accettore (il *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester* è il più comune, noto come PCBM). La fotogenerazione (in seguito ad assorbimento fotonico) avviene nel polimero donatore e le cariche vengono poi separate all'interfaccia tra i due polimeri.

Per evitare la ricombinazione e, in generale, aumentare l'efficienza (bassa per questi dispositivi), si tende a incrementare il più possibile l'area interfacciale tra donatore e accettore. I vantaggi sono legati al basso costo delle materie prime e del processo di fabbricazione, ma bisogna tener conto delle basse efficienze e soprattutto una scarsa stabilità nel tempo [95].

Le **Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)** abbandonano il concetto di materiali semiconduttori in quanto dispositivi fotoelettrochimici in grado di separare la fotogenerazione della carica dal meccanismo di trasporto della carica stessa. Queste celle saranno discusse in dettaglio successivamente.

Le **celle a perovskite**, invece, sfruttano la struttura cristallina delle perovskiti per la generazione di cariche attraverso l'assorbimento di fotoni. La struttura è del tipo ABX_3 , con:

- $A = \text{catione inorganico} \Rightarrow \text{metilammonio } (\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$
- $B = \text{catione inorganico di grandi dimensioni} \Rightarrow \text{solitamente } \text{Pb}^{2+}$
- $X_3 = \text{anione alogenuro di piccole dimensioni} \Rightarrow \text{Cl}^- \text{ o } \text{I}^-$

In base ai cationi o l'anione nella struttura si può regolare l'energy gap del materiale. Questi dispositivi sono ancora oggetto di studio per migliorare la bassa stabilità, in presenza di umidità, della perovskite [96].

Le **Quantum Dots Solar Cells (QDSCs)** sono dispositivi interessanti in cui i quantum dots vengono utilizzati come materiale che assorbe la luce e, regolando le dimensioni dei *quantum dots* (QDs) (tipicamente tra 2 e 10 nm) si può regolare la lunghezza d'onda d'assorbimento. Grazie a questa caratteristica, i QDs sono interessanti nelle celle solari multi-giunzione, in cui viene consentito un range di assorbimento più ampio.

L'efficienza massima misurata per le QDSCs si attesta intorno a 14,5%. Oltretutto, la stabilità nel tempo di questi dispositivi è il problema più rilevante ed è ancora oggi oggetto di studio, a causa dei diversi meccanismi di degradazione che si verificano durante il loro funzionamento [96].

3.4 Parametri caratteristici delle celle solari

Le prestazioni delle celle solari sono valutate in base a quattro fattori: la **tensione a circuito aperto** (V_{oc}), la **corrente di corto circuito** (I_{sc}), il **fill factor** (FF) e l'**efficienza di conversione** (η). Ovviamente questi parametri dovranno essere affiancati (per effettuare un confronto tra diverse celle) al tipo di materiale, all' E_g e al range di assorbimento [97].

Il primo passo della caratterizzazione di una cella è quello di analizzare la sua caratteristica I-V (figura 3.2), cioè la relazione tra tensione e corrente in determinate condizioni operative di irraggiamento e di temperatura. Dalla curva I-V si possono rilevare diversi parametri d'interesse; come si vede in figura, infatti, si possono distinguere [99]:

- la V_{oc} , cioè la tensione massima fornita dalla cella quando non viene applicato un carico (condizione di circuito aperto) ($I=0$ e $R=\infty$)
- l' I_{sc} , cioè la corrente massima fornita dalla cella fotovoltaica quando i due elettrodi sono in cortocircuito tra di loro (condizione di cortocircuito) ($V=0$ e $R=0$)

Una cella fotovoltaica converte l'energia solare in potenza elettrica P, calcolata come prodotto tra la corrente I e la tensione V. Il loro prodotto avrà un valore massimo corrispondente al punto MPP (*Maximum Power Point*) nel grafico 3.2, che sarà dato da (equazione 3.2):

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (3.2)$$

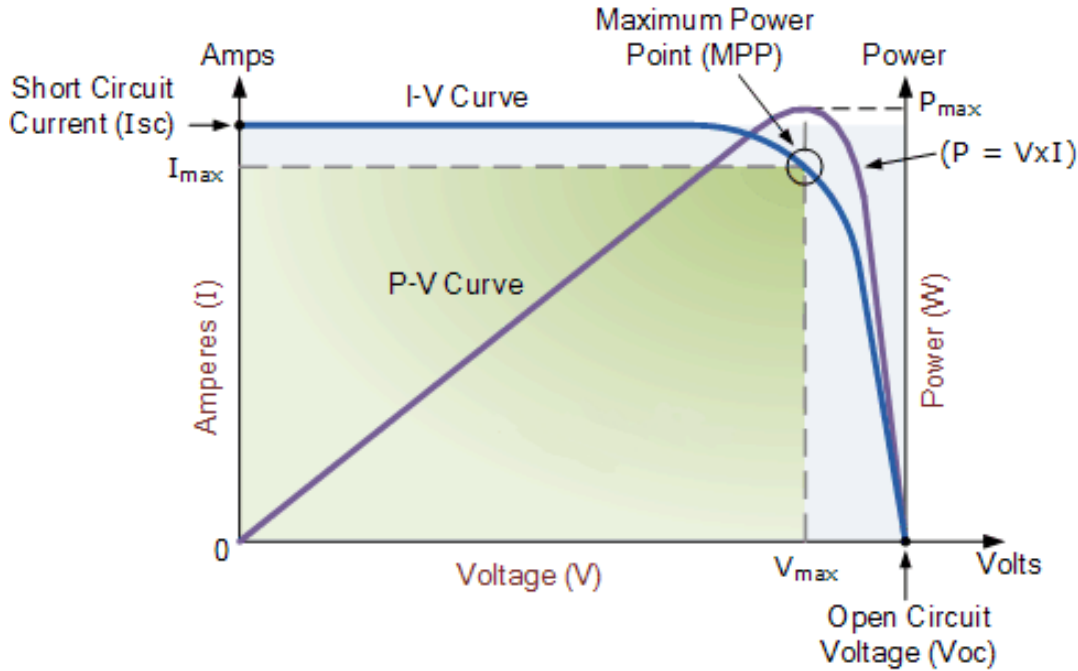


Figura 3.2: Tipica curva I-V di una cella solare, adattata da [98].

Attraverso questi parametri appena introdotti si determina il *fill factor*, FF: esso è un indicatore di quanto sia “rettangolare” la curva I-V e rappresenta l’efficienza con cui i portatori di carica (elettroni e lacune), generati dalla luce solare, vengono catturati e raccolti dal dispositivo. Il valore ideale per il FF è l’unità, cioè quando la curva I-V è un rettangolo, ma solitamente i valori si attestano intorno a 50-70% [100]. La relazione che lega il FF con le altre grandezze è data dall’equazione 3.3:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (3.3)$$

Infine, l’ultimo parametro che si può ottenere da una curva I-V è l’efficienza di conversione, η (o PCE), definita come il rapporto tra la potenza massima generata dalla cella e la potenza in ingresso P_{in} (legata alla radiazione luminosa incidente), cioè (equazione 3.4):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{W_{in}} \quad (3.4)$$

in cui J_{sc} indica la densità di corrente di corto circuito e W_{in} rappresenta la densità di potenza incidente, che corrisponde a 100 mW/cm^2 (o 1 sun) in condizioni standard con AM1.5 [99]. Le prove sperimentali, infatti, sono condotte all’interno dei laboratori, simulando la radiazione solare. Questo aspetto sarà approfondito più avanti nelle tecniche di caratterizzazione.

La corrente di corto circuito è legata ad un'altra grandezza, cioè l'**efficienza quantica (QE)**: essa è connessa al numero di elettroni prodotti dalla cella per ogni fotone incidente, ad una data lunghezza d'onda λ . Se tutti i fotoni con quella specifica lunghezza d'onda vengono assorbiti e si generano altrettanti portatori minoritari che daranno vita ad una corrente, allora l'efficienza quantica è unitaria. Ovviamente, si avrà $QE=0$ per fotoni con energia inferiore all' E_g .

Per una cella solare, si possono definire l'*efficienza quantica interna* (IQE) e l'*efficienza quantica esterna* (EQE), la cui differenza è legata alla radiazione riflessa e trasmessa. Infatti, nel calcolo della IQE vengono considerati solo i fotoni che non vengono riflessi o trasmessi dalla superficie della cella (equazione 3.5):

$$EQE = (1 - R - T) \cdot IQE \quad (3.5)$$

in cui EQE, IQE, R e T sono espresse in funzione della lunghezza d'onda, R è la riflettività e T è la trasmittività.

L'efficienza quantica, quindi, è importante per determinare la corrente massima che può essere ottenuta da una cella solare [77]. Un esempio generico della QE in funzione della lunghezza d'onda dei fotoni incidenti per una cella solare al silicio è rappresentata nella figura 3.3.

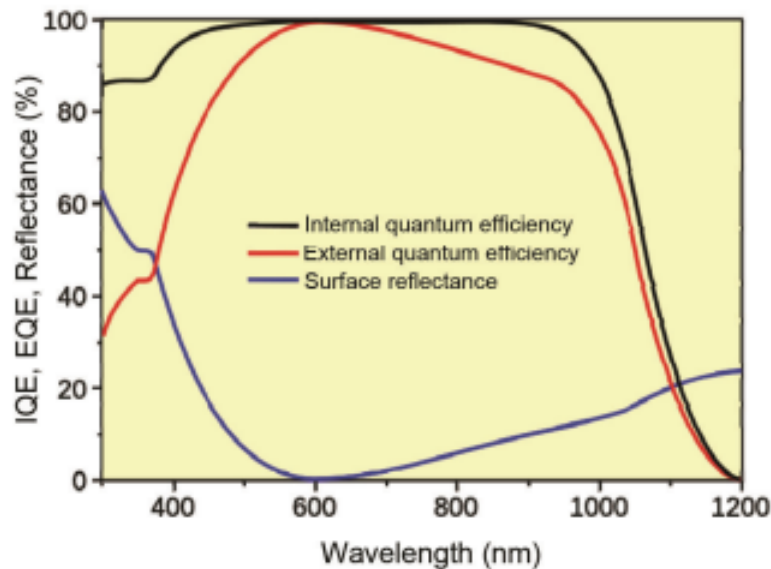


Figura 3.3: Andamento di EQE, IQE e R in funzione della lunghezza d'onda per una cella solare al Si [101].

3.5 Dye-Sensitized Solar Cells

Come accennato nella sezione 3.3.3, le DSSCs appartengono alla categoria delle celle solari di terza generazione. Esse sono di particolare interesse grazie alla loro facilità di produzione e soprattutto al basso costo sia in termini di processamento che di materiali impiegati.

3.5.1 La struttura e i componenti di una DSSC

La struttura di una DSSC è costituita da un fotoanodo, un catodo (contro-elettrodo) e da un elettrolita liquido. La rappresentazione schematica è illustrata in figura 3.4:

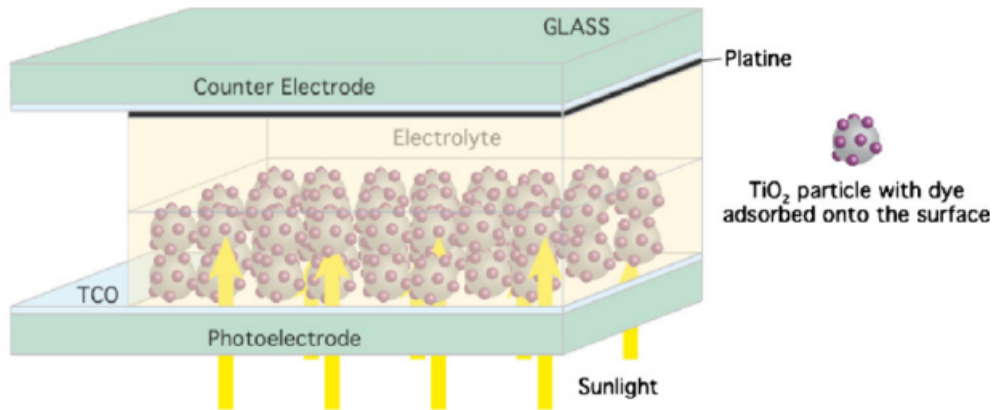


Figura 3.4: Rappresentazione schematica di una DSSC, adattata da [102].

In particolare, il **fotoanodo** è costituito da un substrato di vetro (solitamente *soda-lime*) rivestito, su una delle due facce, da un film di ossido trasparente conduttivo (**TCO**). Sulla stessa faccia è depositato uno strato di particelle di un semiconduttore (spesso TiO_2) sulla cui superficie sono ancorate diverse molecole di **colorante**. Il colorante funge da sensibilizzante, cioè ha la funzione di assorbire la radiazione luminosa e di generare un foto-elettrone. L'assorbimento della luce da parte di un monostrato di colorante è basso a causa del fatto che l'area occupata da una singola molecola di colorante è più grande della sua *cross section ottica* per la cattura della radiazione luminosa [103]. Per questo motivo è necessario avere un gran numero di molecole per garantire un alto assorbimento ottico. La strategia utilizzata è quella di aumentare l'area superficiale specifica del semiconduttore, ad esempio ricorrendo a nanoparticelle. In questo modo, molte più molecole di colorante riescono a legarsi alla superficie del semiconduttore: si passa dall'aver un'efficienza dell'1% nel caso di uno strato rugoso, al 7% utilizzando un materiale

nanostrutturato [77]. L'elettrolita, al centro della struttura, ha la funzione di rigenerare le molecole di colorante che hanno perso un elettrone. Il **contro-elettrodo** è costituito dallo stesso substrato del fotoanodo (vetro con uno strato di TCO), sul quale, in questo caso, è depositato un catalizzatore che ha lo scopo di fornire gli elettroni persi dall'elettrolita.

Substrati trasparenti e conduttivi

Come già accennato, il fotoanodo e il contro-elettrodo sono costituiti da due substrati che fungono da supporti meccanici, in vetro *soda-lime*. Su di essi viene depositato un sottile strato di ossido trasparente conduttivo (circa $1 \mu m$), con tecnica CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [104], che ha il doppio ruolo di: 1) facilitare la deposizione del semiconduttore e del catalizzatore e 2) fungere da collettore di corrente, quindi permettere il trasferimento di carica tra gli elettrodi e il circuito esterno [105]. I substrati devono necessariamente essere trasparenti (trasmissione $> 80\%$) per permettere alla luce di essere trasmessa efficacemente. I materiali per il TCO più utilizzati sono l'ossido di indio e stagno (ITO, $In_2O_3:Sn$) e l'ossido di fluoro e stagno (FTO, $SnO_2:F$). Nonostante sia caratterizzato da più bassa trasparenza e conduttività, l'FTO viene preferito all'ITO perchè quest'ultimo è più costoso e meno stabile in temperatura [107].

Fotoanodo

I materiali impiegati per il fotoanodo sono ossidi semiconduttori nanostrutturati con le seguenti caratteristiche [108]:

- elevata area superficiale e porosità
- un E_g intorno a 3 eV, con il livello più basso della banda di conduzione sufficientemente inferiore al più basso orbitale molecolare non occupato del colorante
- elevata conducibilità elettrica
- buona resistenza alla corrosione e stabilità
- deve assorbire efficacemente la radiazione solare

Il primo materiale studiato e anche il più utilizzato è il biossido di titanio (TiO_2), grazie al basso costo, alla alta disponibilità, all'eco-compatibilità e non-tossicità. Sono stati studiati e testati anche altri semiconduttori, come ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , $SrTiO_3$, Zn_2SnO_4 , e ZnO rivestito con SnO_2 [108]. Il TiO_2 è presente in natura in

tre diverse forme allotropiche: anatasio, rutilo e brookite. La struttura più utilizzata nelle DSSC è l'anatasio, caratterizzata da una migliore efficienza di conversione della radiazione solare e nella fotocatalisi [110], con un E_g pari a 3,2 eV.

All'interno della DSSC, solitamente, il film di TiO_2 (con spessore di circa $10 \mu\text{m}$) viene depositato sotto forma di pasta in cui sono disperse le nanoparticelle di anatasio, con una dimensione media di circa 20 nm. Il film viene depositato sul TCO attraverso le tecniche di *tape casting* o di *screen printing*. Dopo la deposizione, viene effettuato un processo di sinterizzazione, necessario per eliminare i componenti volatili (soprattutto il solvente) e per migliorare il legame con il TCO per avere un efficace trasferimento di carica. Come già introdotto precedentemente, il materiale è utilizzato sotto forma di nanoparticelle (figura 3.5) per avere un'elevata area superficiale (tra 50 e $250 \text{ m}^2/\text{g}$) tale da poter permettere ad un maggior numero di molecole di colorante di legarsi alla superficie delle nanoparticelle.

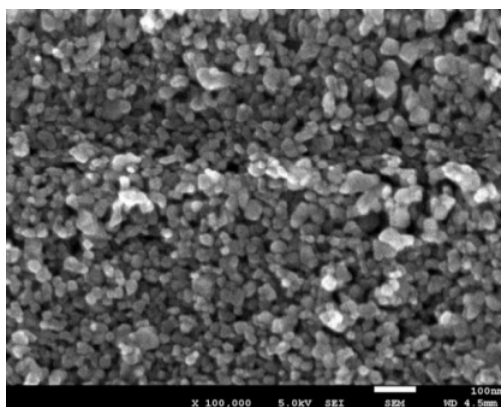


Figura 3.5: Immagine al FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) di uno strato di nanoparticelle di TiO_2 , adattata da [109].

Uno svantaggio delle nanoparticelle è quello di rendere più lungo e complicato il trasferimento degli elettroni dalla superficie del film al TCO [77]. Per questo motivo, la ricerca si sta focalizzando sul testare altre nanostrutture come nanowires, nanorods e nanotubes [110] (figura 3.6).

Colorante

Il colorante svolge un ruolo importante nell'assorbimento della radiazione, nella generazione degli elettroni e nel trasferimento della carica alla banda di conduzione del semiconduttore sul quale è chemisorbito.

Il meccanismo di generazione di un elettrone parte dall'assorbimento di un fotone (della radiazione luminosa) che deve avere energia almeno pari all' E_g della molecola

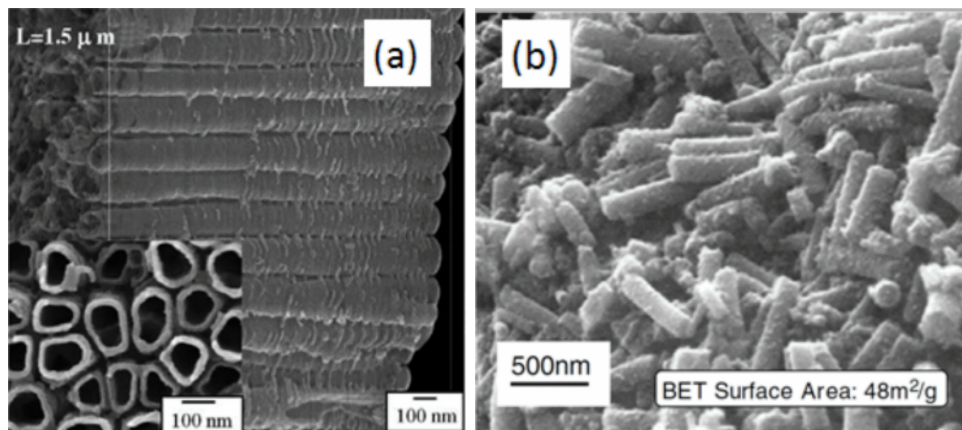


Figura 3.6: Esempi di TiO_2 sotto forma di nanotubes (a) e nanorods (b) analizzati con tecnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*), adattata da [77].

di colorante. Esso dovrà, pertanto, assorbire in modo efficace in tutta la regione del visibile e anche nel vicino infrarosso (*near-IR*). Una volta assorbito, il fotone permette ad un elettrone della molecola che si trova in uno stato fondamentale, chiamato HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), di transire in uno stato eccitato, cioè LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). La transizione è illustrata schematicamente in figura 3.7.

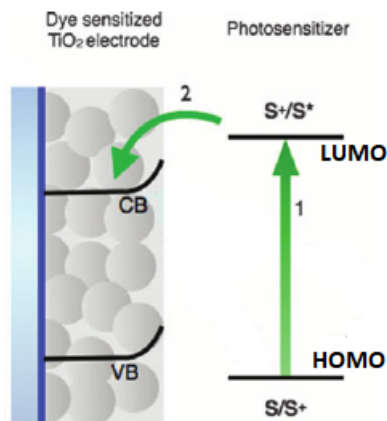


Figura 3.7: Rappresentazione schematica della transizione di un elettrone da HOMO a LUMO (1) e successivo trasferimento in banda di conduzione del TiO_2 (2), adattata da [112].

Da questa posizione, se i livelli energetici del LUMO sono in posizione favorevole rispetto alla banda di conduzione del semiconduttore (in particolare ad un'energia sufficientemente elevata rispetto ad esso), l'elettrone può transire in essa. La configurazione dell'interfaccia colorante-ossido adatta a questo meccanismo (in termini di stati energetici) è chiamata *staggered interface* [113] (come nelle eterogiunzioni di tipo II). Inoltre, il livello HOMO deve essere ad un'energia inferiore rispetto al potenziale redox dell'elettrolita, in modo tale da permettere la rigenerazione del colorante stesso.

Per questo motivo, è necessario studiare bene i materiali da utilizzare per le coppie colorante-semiconduttore e colorante-elettrolita.

In merito alle caratteristiche del colorante, ci sono diversi aspetti che devono essere tenuti in conto. Lo spettro d'assorbimento, ad esempio, influenza l'efficienza della cella: più è ampio il range di lunghezze d'onda in cui la molecola assorbe, maggiore sarà l'efficienza. Inoltre, il colorante deve formare un legame sufficientemente forte con il semiconduttore per avere una migliore stabilità ma anche per diminuire la resistenza al passaggio di carica. Un fattore importante è dato dall'aggregazione. Le molecole di colorante tendono ad aggregarsi sulla superficie del semiconduttore. L'aggregazione rende più frequente il fenomeno di decadimento dell'elettrone, cioè un elettrone eccitato che ritorna nel suo stato fondamentale, diminuendo il numero di elettroni trasferiti in BC del semiconduttore. Per questo motivo, spesso, vengono utilizzati alcuni additivi, come l'acido chenodesossicolico (CDCA) che funge da co-adsorbente, o gruppi funzionali come *RO-silyl*, H_3PO_4 , e $-COOH$ inseriti come leganti tra il colorante e la superficie delle particelle [114].

Per quanto riguarda i coloranti utilizzati, essi appartengono a due categorie: i coloranti metallo-organici e coloranti organici. Per i primi si ottengono più alte efficienze ma presentano dei limiti come il coefficiente di estinzione molare (capacità di una sostanza di assorbire la luce a una determinata lunghezza d'onda) relativamente basso nella regione del visibile e il costo in termini di materiali e processi di sintesi. I coloranti organici, invece, hanno un più alto coefficiente di estinzione molare e sono meno costosi e biocompatibili ma hanno prestazioni inferiori ed una maggiore tendenza ad aggregarsi e a foto-degradare [115].

I coloranti metallo-organici sono essenzialmente basati su complessi metallici, come *Ru-* e *Os-* *polypyridyl*. I complessi a base rutenio, in particolare, hanno suscitato molto interesse grazie alla loro elevata efficienza, a discapito del costo e del loro impatto ambientale.

Nel 1991 è stata sviluppata la prima DSSC con un colorante a base di Ru che presentava un'efficienza pari a 7,1% [116]. Due anni dopo, *Nazeeruddin et al.* [117] hanno ottenuto un'efficienza di conversione pari a 10,3% utilizzando il colorante N3 (*N3-cis-di(thiocyanato)bis(2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylate)ruthenium*). Nel 2005, *Nazeeruddin et al.* [118] hanno riportato un nuovo colorante chiamato N719 (*di-*

tetrabutyl ammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium-(II)), simile al colorante N3 ma con un'efficienza pari a 11,2%. Un altro colorante a base di rutenio che è spesso utilizzato in letteratura è l'N749, chiamato anche *black dye (tris(tetrabutylammonium)tris(isothiocyanato)(2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylato)ruthenium(II))* che presenta prestazioni intermedie ma, a differenza degli altri due, assorbe in un range di lunghezze d'onda più vicine all'IR (figura 3.8). Nella tabella 3.1 sono presentate le diverse prestazioni raggiunte con i seguenti coloranti:

Tabella 3.1: Confronto delle prestazioni tra i coloranti a base rutenio N3, N719 e N749 (*Black Dye*), adattata da [119]

Colorante	Assorbimento picco (nm)	QE (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF	Efficienza (%)
N3	534	83	18,20	720	0,730	10,00
N719	532	85	17,73	846	0,750	11,18
Black Dye	605	80	20,53	720	0,704	10,40

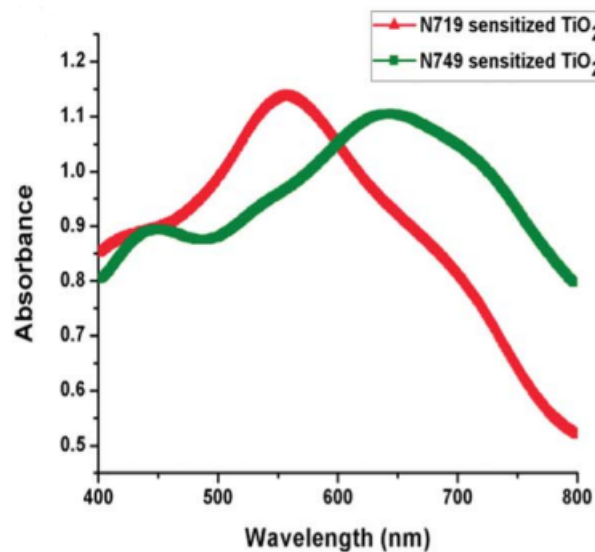


Figura 3.8: Spettri di assorbimento di un film N719/TiO₂ ed uno N749/TiO₂, adattata da [120]

Il colorante N3 assorbe radiazioni fino a 800 nm a causa dei gruppi isotiocianato debolmente legati (che rappresentano i gruppi cromofori). La modifica della protonazione dei gruppi -COOH ha portato ad un miglioramento delle prestazioni, arrivando ad ottenere il colorante N719. Infatti, essi hanno la stessa struttura

(come si vede in figura 3.9) ma l' H^+ del gruppo carbossilico è sostituito da TBA^+ (tetrabutylammonio). Con questa modifica, si è ottenuto il colorante al momento più efficiente (considerando l'elettrolita più utilizzato, basato sulla coppia redox ioduro/triioduro) [121].

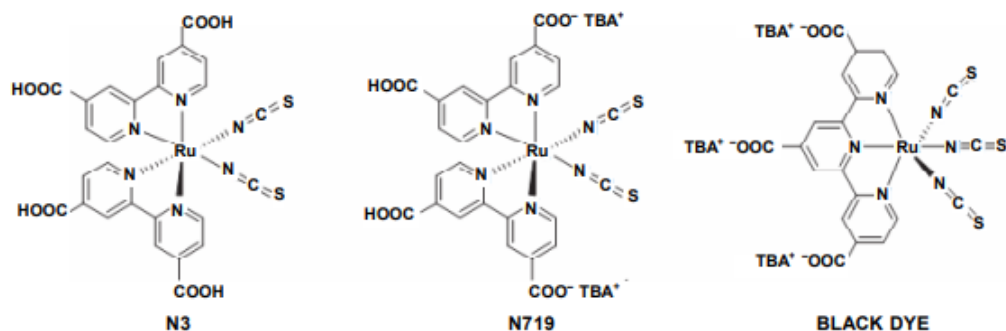


Figura 3.9: Struttura molecolare dei coloranti N3, N719 e N749 [122].

Riguardo ai coloranti organici, i più importanti sono a base di cumarina, *indoline*, cianina e squaraina, con struttura molecolare illustrata in figura 3.10.

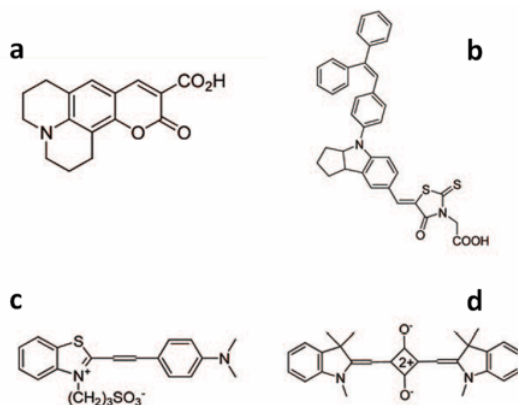


Figura 3.10: Struttura molecolare dei coloranti appartenenti alle famiglie: (a) cumarina, (b) *indoline*, (c) cianina e (d) squaraina [77].

Questi coloranti mostrano efficienze nel range 4-9%. Essi possono essere divisi in due categorie: coloranti ad assorbimento nel visibile e coloranti ad assorbimento nel vicino IR.

I primi possiedono solitamente una configurazione donatore- π -accettore costituita da un donatore di elettroni e un accettore di elettroni, che sono collegati covalentemente attraverso un ponte π -coniugato. Variando la struttura dei ponti π -coniugati

si modifica sia il LUMO che l'HOMO del colorante, e quindi le sue proprietà e il comportamento durante il processo [123].

I coloranti organici ad assorbimento nel vicino IR sono progettati per estendere il range di assorbimento alle regioni del vicino infrarosso, che rappresentano circa il 45% dell'energia solare totale. A questa categoria appartengono i coloranti a base di cianina e squaraina. Le prestazioni di questi coloranti sono però ancora basse: ad esempio, i coloranti JK-216 e JK-217, a base di squaraina, hanno un picco di assorbimento a 669 e 672 nm ma le efficienze raggiunte sono rispettivamente di 6,29% e 5,99% [124]; la DSSC con il colorante DTS-CA ha dimostrato avere la più alta efficienza in letteratura per i coloranti a base squaraina, pari a 8,90% [123].

Catodo (contro-elettrodo)

Come già anticipato, anche il contro-elettrodo viene preparato partendo da un substrato vetroso sulla cui superficie è stato depositato uno strato di TCO. Su quest'ultimo viene depositato un catalizzatore che ha il compito di ricevere l'elettrone dal circuito esterno e fornirlo all'elettrolita, rigenerandolo. Le caratteristiche più importanti del catalizzatore, affinché possa essere utilizzato all'interno di una DSSC, sono: elevata attività catalitica, alta conducibilità elettrica, stabilità elettrica, chimica e meccanica, deve avere i livelli energetici idonei ad essere accoppiati con il potenziale della coppia redox dell'elettrolita [125].

I catalizzatori più utilizzati sono il platino e la grafite. In particolare, il Pt è caratterizzato da resistenza elettrica bassa ($10,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ [126]), ottima stabilità in aria e in acqua e può essere facilmente depositato per evaporazione termica, sputtering, elettro-deposizione o decomposizione termica di H_2PtCl_6 [77]. Il problema è legato all'elevato costo del materiale.

Un'alternativa a basso costo è rappresentata dalla grafite, che però ha una bassa omogeneità e scarsa adesione col substrato, perciò le prestazioni del dispositivo sono nettamente inferiori rispetto all'utilizzo del Pt [77].

Elettrolita

L'elettrolita è uno dei componenti più importanti nelle DSSC: è responsabile del trasporto di carica tra gli elettrodi all'interno della cella e rigenera continuamente il colorante durante il funzionamento. Esso ha una grande influenza sull'efficienza di conversione e sulla stabilità a lungo termine dei dispositivi. L'efficienza, come visto nel paragrafo 3.4, dipende da I_{sc} , V_{oc} e FF; questi tre parametri sono fortemente influenzati dall'elettrolita, in particolare: la I_{sc} è dipendente dal trasporto dei componenti della coppia redox nell'elettrolita; il FF può essere influenzato dalla diffusione della carica nell'elettrolita e dalla resistenza al trasferimento di

carica sull'interfaccia elettrolita/elettrodo; la V_{oc} può essere influenzata in modo significativo dal potenziale redox dell'elettrolita [127].

Tra gli elettroliti, i più utilizzati sono gli elettroliti liquidi, costituiti da una coppia redox disciolta in un solvente organico, con l'eventuale presenza di additivi. La coppia redox, responsabile della rigenerazione del colorante, deve avere le seguenti caratteristiche: il suo potenziale di riduzione deve essere più alto del livello HOMO della molecola del colorante, deve essere solubile nel solvente, deve avere un coefficiente di diffusione tale da garantire il passaggio della carica all'interno della cella, deve essere inerte rispetto agli altri componenti della cella, dev'essere stabile e la reazione redox dev'essere chimicamente reversibile, non deve reagire con gli elettroni trasferiti dal colorante alla TiO_2 e al TCO, per evitare la ricombinazione e quindi le cosiddette *back reactions* e infine la soluzione dev'essere trasparente nella regione del visibile [77].

La coppia redox più utilizzata è ioduro/triioduro (I^-/I_3^-), in cui I^- (la forma ridotta) è responsabile della rigenerazione del colorante, mentre I_3^- (lo stato ossidato) diffonde verso il contro-elettrodo per essere ridotto. La coppia ioduro/triioduro ha un potenziale redox adeguato (0,35 V vs NHE, *Normal Hydrogen Electrode* in acetonitrile [128]), garantisce una rapida rigenerazione del colorante e una lenta ricombinazione degli elettroni, ha una buona solubilità, un'elevata conduttività elettrica e basso assorbimento della luce ed ha dimostrato di avere stabilità a lungo termine [105].

Il solvente, d'altro canto, deve avere una bassa volatilità alle temperature di utilizzo della DSSC, bassa viscosità per permettere la diffusione della carica ed una bassa costante dielettrica per facilitare la dissoluzione della coppia redox. Tra i solventi più impiegati, spicca sicuramente l'acetonitrile (AN), grazie alla sua bassa viscosità e la possibilità di disciogliere un'ampia gamma di sali (da cui si forma la coppia redox) e molecole organiche. Sfortunatamente, la bassa temperatura di ebollizione (82°C) ha portato allo studio di altri solventi: i solventi impiegati nelle DSSCs con le relative caratteristiche sono presentati in figura 3.11.

Utilizzando AN come solvente, è stato raggiunto il record di efficienza di conversione più elevato pari al 13% per una DSSC [129]. Mentre, impiegando il MPN (*3-methoxypropionitrile*) è stata registrata un'efficienza pari a 7,6%, irraggiando continuamente per 1000 hr [130].

Gli additivi vengono aggiunti nell'elettrolita per migliorare le prestazioni della cella: ad esempio, spesso è impiegato il TBP (*4-tert-Butylpyridine*), che permette di aumentare la V_{oc} spostando la banda di conduzione della TiO_2 verso energie più elevate (il valore della V_{oc} è definito come la differenza tra il quasi-livello di Fermi della TiO_2 e il potenziale di riduzione dell'elettrolita, paragrafo 3.5.2) [77].

La problematica più critica degli elettroliti liquidi è l'evaporazione del solvente che rende il dispositivo poco stabile nel tempo. Pertanto, è necessario l'impiego






Name (abbr)	Formula	Melting point/°C	Boiling point/°C	Viscosity/cp	Dielectric constant	Donor number
Water	H ₂ O	0	100	0.89	78	18.0
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	-114	78	1.08	25	29
Dimethyl carbonate (DMC)	(CH ₃ O) ₂ CO	4.6	91	0.59(20°C)	3.107	
Diethyl carbonate (DEC)	(CH ₃ CH ₂ O) ₂ CO	-74.3	126	0.75	2.805	
Acetonitrile (AN)	CH ₃ CN	-44	82	0.33(30°C)	36	14.1
Propionitrile (PPN)	CH ₃ CH ₂ CN	-93	97	0.39(30°C)	27(20°C)	16.1
Butyronitrile (BN)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CN	-112	118			
Valeronitrile (VN)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CN	-96	139	0.78(19°C)	21	
Glutaronitrile (GN)	NC(CH ₂) ₃ CN	-29	287	5.3	37	
3-Methoxy-propionitrile (MPN)	CH ₃ O(CH ₂) ₂ CN	-63	164	2.5	36	16.1
Ethylene carbonate (EC)		36	238	90	90	16.4
Propylene carbonate (PC)		-49	241	2.5	64	15.1
γ-Butyrolactone (GBL)		-44	204	1.7	42	18.0
N-Methyl-oxazolidinone (NMO)		15	270	2.5	78	
N-methylpyrrolidone (NMP)		-24	203	1.65	32.2	27.3

Figura 3.11: Caratteristiche fisiche dei solventi organici impiegati per l'elettrolita nelle DSSCs [127].

di sigillanti (spesso polimerici) per evitare questo fenomeno, oppure l'utilizzo di elettroliti differenti. In quest'ultima ottica, sono stati studiati elettroliti liquidi senza solvente (a base di liquidi ionici), elettroliti quasi-solidi (in cui viene effettuato un processo di gelificazione partendo da elettroliti liquidi) ed elettroliti solidi (essenzialmente polimeri o conduttori organici di tipo p) [77].

3.5.2 Principio di funzionamento

Nella descrizione dei vari componenti di una DSSC, sono stati presentati i processi che avvengono all'interno della cella durante il suo funzionamento. In questo paragrafo essi saranno descritti in maniera più dettagliata.

Il principio di funzionamento di una DSSC può essere suddiviso in cinque stadi, illustrati schematicamente in figura 3.12.

I fotoni della radiazione luminosa arrivano sulla superficie del fotoanodo e vengono assorbiti dalle molecole di colorante. Il primo processo riguarda l'**eccitazione**: un elettrone presente nei livelli HOMO della molecola di colorante (stato fondamentale

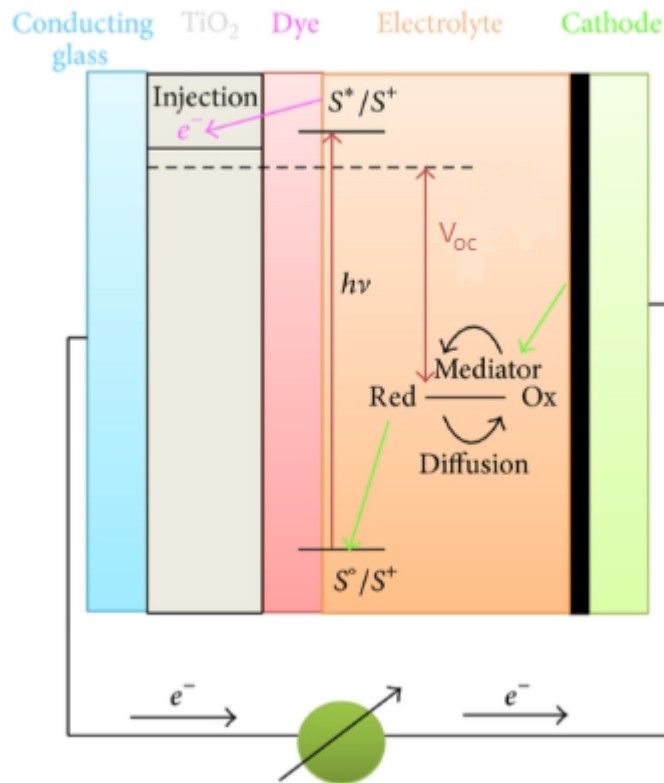


Figura 3.12: Rappresentazione schematica del principio di funzionamento di una DSSC. Adattata da [131].

S) transisce nei livelli LUMO, conferendo alla molecola uno stato eccitato S^* , come si vede dall'equazione 3.6.



A questo punto, l'elettrone eccitato viene trasferito in banda di conduzione del semiconduttore (TiO₂) che, come detto, deve avere energia inferiore ai livelli LUMO del colorante. Questo meccanismo di **trasferimento** (*injection process*) lascia la molecola di colorante in uno stato ossidato, S⁺ (equazione 3.7).



L'elettrone diffonde tra le nanoparticelle di TiO₂, fino ad arrivare al TCO da cui, attraverso il circuito esterno, raggiunge il contro-elettrodo, generando energia elettrica (processo di **generazione di energia elettrica**).

La molecola di colorante, nel frattempo, ritorna al suo stato fondamentale (processo di **rigenerazione del colorante**) grazie al trasferimento di un elettrone

dall'elettrolita (ad esempio la coppia redox I^-/I_3^-) nella sua forma ridotta (I^-) (equazione 3.8).

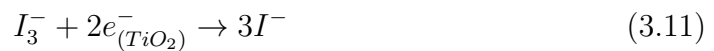


Il successivo step è la **rigenerazione dell'elettrolita** e riguarda la sua forma ossidata, cioè I_3^- . Questo ione diffonde attraverso la cella verso il contro-elettrodo, dove, attraverso il trasferimento dell'elettrone arrivato dal circuito esterno, ritorna nella sua forma ridotta I^- , seguendo l'equazione 3.9:



Considerando i livelli energetici del colorante, la BC del semiconduttore e il potenziale della coppia redox, è chiaro che per avere un meccanismo efficiente, quindi favorire i trasferimenti degli elettroni, bisogna avere il LUMO con energia più elevata della BC del semiconduttore e quella dell'HOMO più bassa del potenziale redox dell'elettrolita. La tensione generata dall'illuminazione corrisponde alla differenza tra i potenziali elettrochimici di fotoanodo e catodo che, per le DSSCs, è la differenza tra il livello di Fermi del semiconduttore e il potenziale di riduzione di Nernst dell'elettrolita [102].

Oltre ai processi visti, possono verificarsi dei processi indesiderati che causano un abbassamento dell'efficienza di conversione della cella. Le due reazioni sono presentate nell'equazione 3.10 e 3.11 [102] e si riferiscono alla ricombinazione dell'elettrone trasferito alla TiO_2 con il colorante nella forma ossidata e con la forma ossidata dell'elettrolita (I_3^-):



Capitolo 4

Integrazione fotovoltaico-elettrolizzatore

L'obiettivo di questo lavoro è riuscire ad integrare un elettrolizzatore a bicarbonato in configurazione MEA, capace di convertire la CO_2 in CO, ed un modulo di celle solari di terza generazione. L'idea di accoppiare i due dispositivi per sfruttare energia elettrica pulita è presente in letteratura, ma gli studi riguardano differenti setup.

In questo capitolo saranno riportati i principali lavori proposti in letteratura sulla riduzione della CO_2 in CO, mediante sistemi fotovoltaico-elettrolizzatore, raggruppati in base alla configurazione della cella elettrochimica utilizzata.

Prima di presentare i diversi lavori, è necessario introdurre una nuova figura di merito caratteristica dei dispositivi PV-EC, cioè la *solar-to-carbon efficiency* η_{stc} , definita nell'equazione 4.1:

$$\eta_{stc} = \frac{\mu_{th} \cdot J_{op}}{P_{in}} \cdot FE \quad (4.1)$$

dove μ_{th} rappresenta il potenziale termodinamico (ad esempio per la riduzione della CO_2 in CO) e J_{op} è la densità di corrente di lavoro [132].

Partendo dai sistemi PV-EC basati su elettrolizzatori *H-type*, nel lavoro di Schreier *et al.* sono stati impiegati catalizzatori a base di nanofili di CuO modificati con SnO_2 sia per il reparto catodico che per quello anodico, con soluzioni di CsHCO_3 0,1 M e CsOH 0,25 M rispettivamente come catolita e anolita. L'elettrolizzatore è stato accoppiato ad una cella solare a tripla giunzione (GaInP/GaInAs/Ge). Con questo sistema è stata raggiunta una FE_{CO} pari a circa 81% e $\eta_{stc}=13,4\%$ [133]. Bae *et al.* hanno scelto una serie di tre celle a tripla giunzione a base di Si e per l'elettrolizzatore catalizzatori di IrO_2 e Au nanoporoso rispettivamente per il reparto anodico e catodico, raggiungendo una $FE_{CO}=100\%$ e un $\eta_{stc}=5,3\%$ [134].

Wang *et al.* hanno studiato una cella solare a tripla giunzione GaInP/GaInAs/Ge che fotogenera gli elettroni che, a loro volta, vengono immagazzinati in una coppia redox Zn/Zn(II) che consente il loro rilascio in modo controllato. I catalizzatori impiegati nel reattore sono nanoparticelle di Au per la CO₂RR e idrossido di Ni-Fe per l'OER. Con questo sistema è stata ottenuta una FE_{CO}=92% e η_{stc}=15,6% [135]. In figura 4.1 è riportata la rappresentazione schematica del sistema appena descritto.

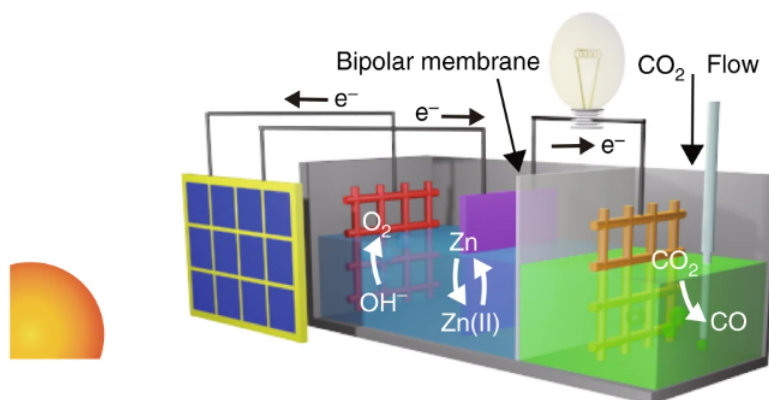


Figura 4.1: Rappresentazione schematica di un sistema PV-EC assistito da una coppia redox, impiegando un elettrolizzatore *H-type* [135].

Passando ai sistemi PV-EC basati su elettrolizzatori *flow cell*, nel lavoro di Kim *et al.*, è stato impiegato come catalizzatore per la CO₂RR l' Au depositato sul MPL di un GDE, utilizzando CO₂ gassosa, accoppiata con una cella solare GaInP/GaAs. I risultati hanno mostrato una FE_{CO} 90% e η_{stc}=18% [136].

Una cella solare a tripla giunzione GaInP/GaInAs/Ge è stata impiegata anche nel lavoro di Cheng *et al.*, accoppiata con una *flow cell* con Ni come anodo e Ag come catodo, impiegando un flusso di CO₂ gassosa. Con questo sistema è stata raggiunta una FE_{CO}=99% e η_{stc}=19,1% [137].

Nel 2022, Wang *et al.* hanno impiegato un catalizzatore per la riduzione della CO₂ composto da CoN₄ su *carbon black* come substrato, con una schiuma di Ni come catalizzatore anodico. L'elettrolizzatore è stato accoppiato ad una cella solare a base di a-Si, ottenendo un sistema caratterizzato da FE_{CO}=92,1% e η_{stc}=4,9% [138]. Una rappresentazione schematica di un sistema PV-EC con elettrolizzatore *flow cell* è illustrata in figura 4.2

Infine, per i sistemi PV-EC con elettrolizzatore *zero-gap*, Lee *et al.* hanno progettato un dispositivo formato da una cella al Si accoppiata ad un elettrolizzatore caratterizzato da *tungsten-seed-based* dendriti di Ag e una schiuma di Fe dopata con Co rispettivamente come catalizzatore catodico ed anodico (figura 4.3).

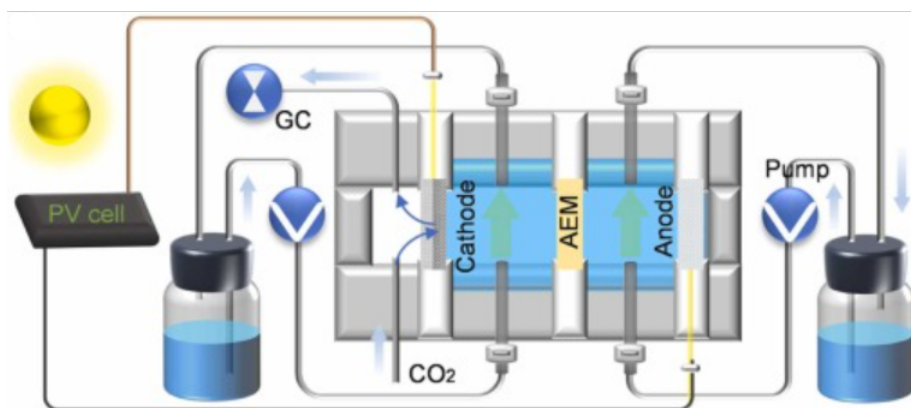


Figura 4.2: Rappresentazione schematica di un sistema PV-EC con elettrolizzatore *flow cell*, adattata da [138].

Lo studio è stato condotto in condizioni reali ed è stato possibile confermare l'idoneità del dispositivo per applicazioni commerciali, raggiungendo $FE_{CO}=99\%$ e $\eta_{stc}=12,1\%$ [139].

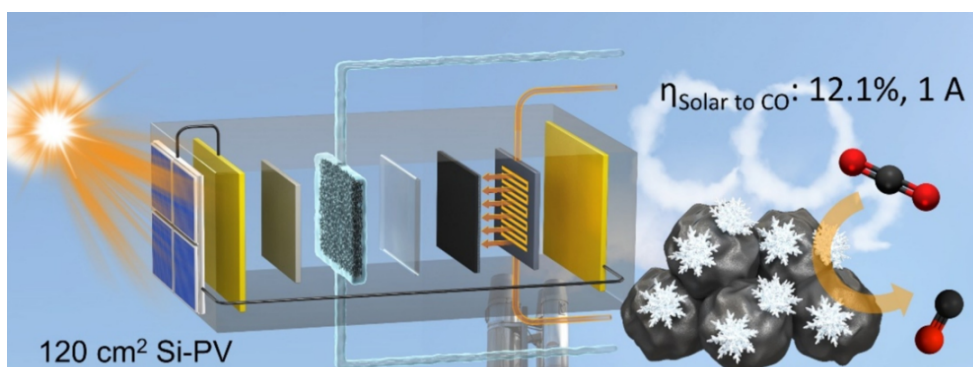


Figura 4.3: Rappresentazione schematica di un sistema PV-EC con elettrolizzatore *zero-gap* [139].

Tuttavia, non sono stati trovati, in letteratura, studi riguardanti celle a bicarbonato in configurazione MEA impiegate in sistemi PV-EC. Pertanto, il lavoro svolto nell'ambito di questa tesi rappresenta un interessante punto di partenza per lo sviluppo di tali sistemi integrati.

Parte II
Parte sperimentale

Capitolo 5

Strumentazione

In questo capitolo saranno elencati i diversi strumenti impiegati per la produzione di alcune componenti e la caratterizzazione dei dispositivi.

5.1 Sputtering

Il processo di *sputtering* è una tecnica di deposizione fisica in fase vapore (PVD) nella quale un disco costituito dal materiale da depositare, chiamato *target*, viene bombardato da ioni accelerati, estraendo atomi o molecole che si depositeranno su un substrato scelto ad hoc, andando a formare uno strato uniforme, che costituirà il campione. Lo strumento impiegato è il modello Q150T ES (Quorum Technologies Ltd., figura 5.1), dotato di una pompa turbomolecolare in grado di creare il livello di vuoto necessario per la tecnica (tra $1 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-1}$ mbar).



Figura 5.1: Sputter Q150T ES (Quorum Technologies Ltd.).

Attraverso questa tecnologia, sono stati preparati i GDEs impiegati nell'elettrolizzatore a bicarbonato, utilizzando un target d'argento (99,99%, Testbourne) e i contro-elettrodi delle DSSCs, sfruttando un target di platino (99,99%, Testbourne).

5.2 Micro-gascromatografo

Il gascromatografo (GC) è uno strumento di analisi chimica che è stato utilizzato per analizzare le miscele di composti volatili prodotte dall'elettrolizzatore. Questo dispositivo sfrutta il principio della separazione delle diverse molecole di gas sulla base della loro affinità per una fase stazionaria. In particolare, è stato impiegato il modello Micro-GC Fusion[®] Gas Analyzer (INFICON, figura 5.2), dotato di due canali, contenenti altrettante colonne:

- Rt-Molsieve 5A, con fase stazionaria idrofilica, in grado di separare efficacemente O₂, N₂, Ar e CO
- Rt-Q-BOND, con fase stazionaria idrofoba, avente elevata ritenzione per i prodotti carboniosi (da C₁ a C₁₀)

Entrambi i canali sono dotati di un micro-detector a conducibilità termica (micro-TCD), in grado di registrare i cambiamenti di conducibilità termica del gas proveniente dalla colonna cromatografica.



Figura 5.2: Micro-GC Fusion[®] Gas Analyzer (INFICON).

5.3 Potenzio stato

Il potenziostato è uno strumento fondamentale per controllare la corrente (o il potenziale) applicato all'elettrolizzatore durante gli esperimenti. In questo lavoro sono stati utilizzati i potenziostati HCP-803 (figura 5.3a) e VSP (figura 5.3b) (BioLogic[®]). Nello specifico, la tecnica di analisi applicata è stata la cronoamperometria (CA), che consiste nell'applicare una tensione specifica e monitorare la corrente nel tempo di misura (1 h), effettuando una misurazione a due elettrodi.

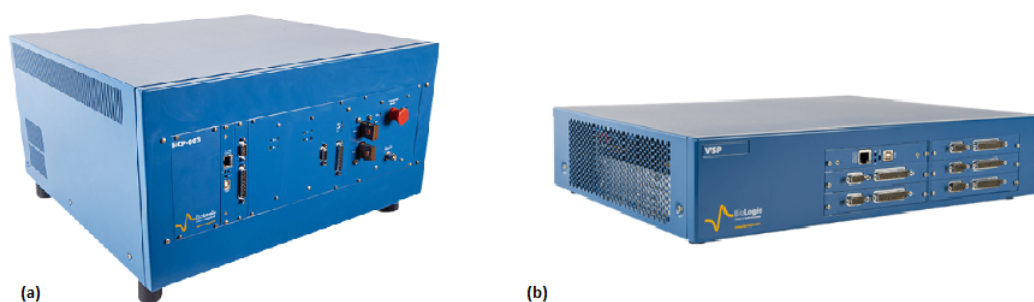


Figura 5.3: Potenzio stato HCP-803 (a) e VSP (b) (BioLogic[®]).

5.4 Simulatore solare

Il simulatore solare è un'apparecchiatura che riproduce le condizioni di illuminazione da luce solare per scopi di test e analisi. In particolare, le caratteristiche I-V delle celle solari sviluppate in questo lavoro sono state ricavate in condizioni di illuminazione AM1.5G, utilizzando un simulatore solare di classe A (Newport 91195A, figura 5.5), calibrato con una cella di riferimento al Si (VLSI SRC-1000-TC-QZ), e il Keithley 2440 SMU (figura 5.4), con il quale sono stati applicati i potenziali e sono state misurate le correnti, sfruttando un software sviluppato in LabVIEW.



Figura 5.4: Keithley 2440 SMU.



Figura 5.5: Simulatore solare Newport 91195A.

Capitolo 6

Elettrolizzatore: materiali, assemblaggio e setup

In questo capitolo saranno elencati i materiali impiegati per la realizzazione della cella elettrolitica e la procedura per il montaggio.

Nel contesto della conversione della CO_2 in CO attraverso un elettrolizzatore, la scelta è stata orientata verso la cella elettrolitica a bicarbonato in configurazione MEA. Questa particolare configurazione si distingue per l'utilizzo di una soluzione di bicarbonato come alimentazione della cella, consentendo così di incorporare (oltre al processo di riduzione) anche un processo integrato di cattura della CO_2 , contribuendo così a mitigare l'impatto ambientale attraverso un approccio completo e sostenibile.

Andando a considerare i componenti attivi, l'elettrolizzatore è costituito da due piastre metalliche, l'anodo, la membrana bipolare e il GDE (catodo), come illustrato in figura 6.1.

6.1 Piastre metalliche

Per questo lavoro di tesi sono state inizialmente utilizzate le piastre metalliche di un elettrolizzatore commerciale prodotto da Dioxide MaterialsTM, con un'area totale dei canali di flusso pari a 5 cm^2 . Prendendo spunto dal modello commerciale, è stato poi deciso di lavorare su un'area del *flowfield* inferiore, passando da 5 cm^2 a 2 cm^2 , ideando delle nuove piastre metalliche. Questa scelta è scaturita dall'idea di ridurre l'area attiva dell'elettrolizzatore in modo da necessitare di una corrente in grado di poter essere fornita da un modulo di celle solari di terza generazione con dimensioni contenute. Esse sono state progettate attraverso il software Solidworks[®]. Entrambi i pezzi sono in acciaio inossidabile 904 L. In figura 6.2 è rappresentato il disegno 3D del *flowplate*.

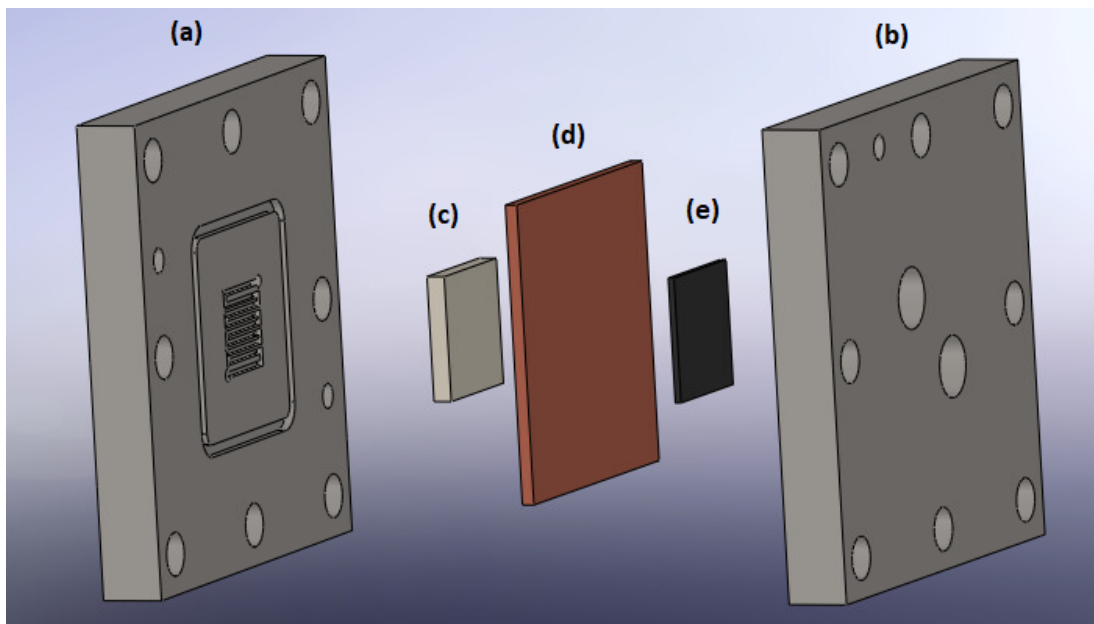


Figura 6.1: Illustrazione rappresentativa dei componenti attivi dell'elettrolizzatore: (a) e (b) piastre metalliche, (c) anodo, (d) membrana bipolare, (e) GDE.

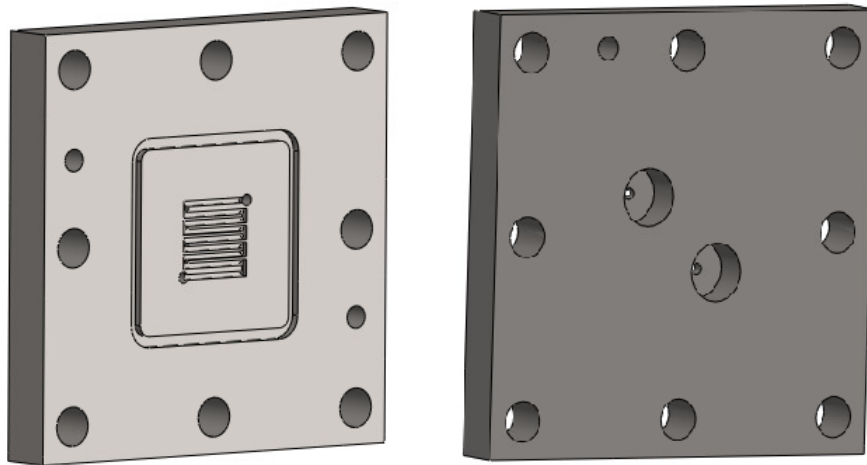


Figura 6.2: Disegno 3D della vista anteriore e posteriore del *flowplate*.

Per non ostacolare il flusso di liquido all'interno dei canali di flusso, la larghezza e la profondità dei canali del nuovo catalizzatore ad area ridotta sono state mantenute con le stesse dimensioni della cella commerciale.

In figura 6.3 è rappresentato il disegno delle diverse viste del componente progett-

tato. Ogni *flow plate* presenta otto fori (filettati per il catodo) per le viti, due fori per l'allineamento di tutti i componenti, un solco centrale per l'alloggiamento dell'*O-ring* e due fori posteriori centrali (filettati) necessari per introdurre gli elettroliti all'interno dei canali di flusso. Per quest'ultimo è stata scelta una geometria a serpentina, con i due canali alle estremità (direttamente collegati ai fori di entrata dell'elettrolita) leggermente più distanziati per facilitare l'avvitamento delle viti centrali nella parte posteriore.

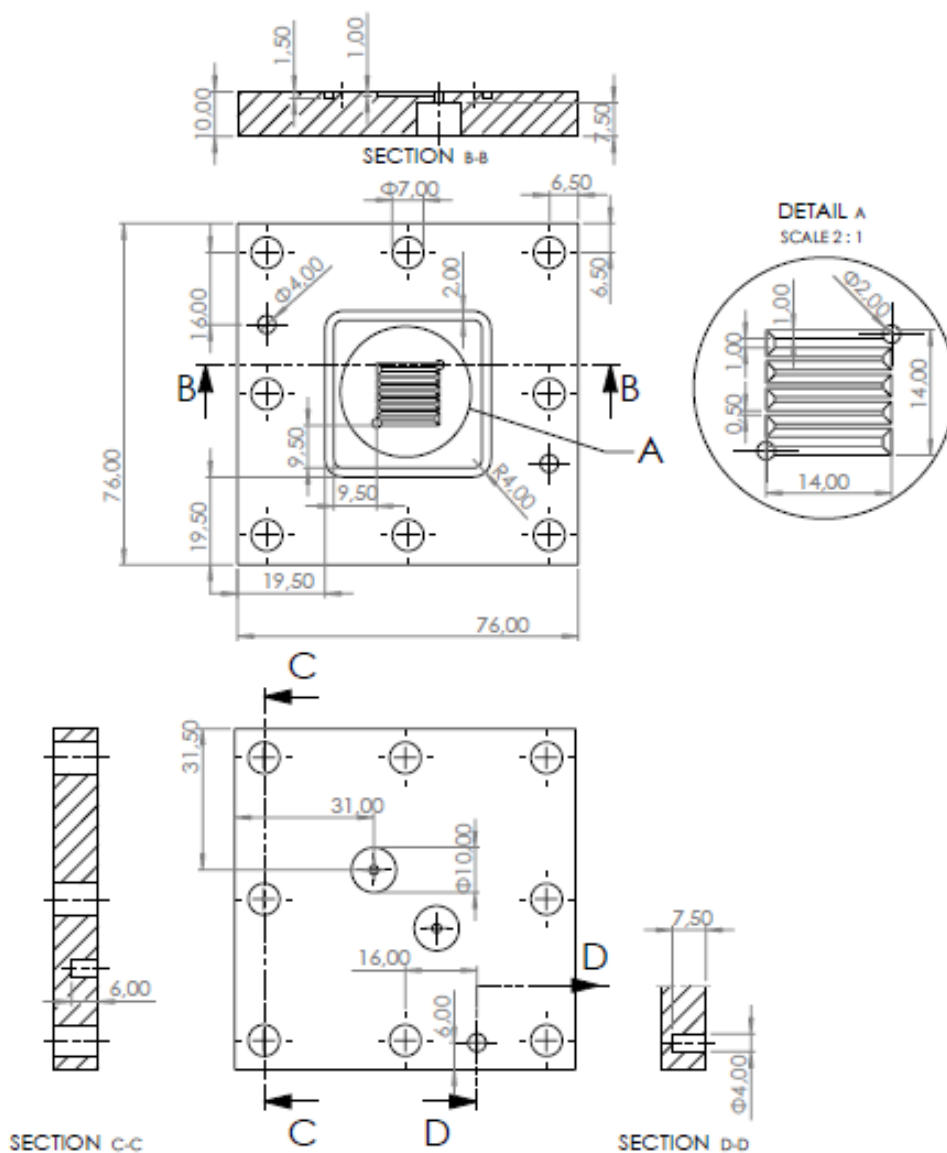


Figura 6.3: Disegno delle diverse viste del flow plate, con quotature.

6.2 Anodo

L'anodo è costituito da una schiuma metallica a base di Nichel (Goodfellow[®]) con spessore pari a 0,9 mm, da cui sono stati ricavati due campioni con area di 4 cm² e 5 cm². Prima dell'utilizzo, la schiuma è stata lavata in acqua purificata all'interno del sonicatore e asciugata con flusso di N₂ a basse pressioni.



Figura 6.4: Schiuma di Ni.

6.3 Membrana bipolare

Una membrana bipolare (Fumasep[®]) è stata tagliata, ricavando un'area di circa 4,2 cm x 4,2 cm (figura 6.5). La membrana, inizialmente stoccata all'interno di una soluzione di NaCl 1 M, come indicato dal produttore, una volta tagliata è stata mantenuta all'interno di acqua purificata. Prima del suo utilizzo, è stata effettuata una fase di risciacquo, sempre con acqua purificata, per facilitare l'ulteriore rimozione di eventuali ioni Na⁺ e Cl⁻ residui.

6.4 Catodo

I substrati che sono stati impiegati come GDL all'interno dell'elettrolizzatore sono fogli a base di fibre di carbonio, trattate ad alta temperatura:

- Sigracet 28 AA: substrato idrofilico, con spessore di 190 μm, permeabilità pari a $2\text{-}3\cdot 10^{-12}$ m² e conducibilità elettrica di 4-5 S/cm (Sigracet[®])

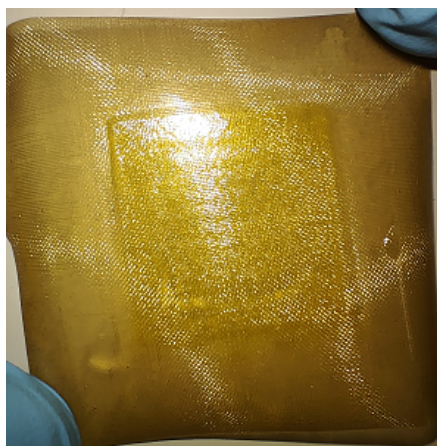


Figura 6.5: Membrana bipolare.

- Sigracet 28 BC: substrato con MPL idrofobico, costituito da 77% in peso di *carbon black* e 23% di PTFE, con spessore di 235 μm , permeabilità pari a $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ e conducibilità elettrica di 2,4-2,7 S/cm (Sigracet[®])
- Freudenberg H23C6: substrato con MPL idrofobico con spessore di 250 μm , permeabilità pari a $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ e conducibilità elettrica di circa 3,1 S/cm (Freudenberg[©])

Dal foglio sono stati ritagliati i campioni con area pari a circa 6 cm^2 per i campioni A, B e C e 4 cm^2 per i campioni D ed E. Essi sono stati caricati con particelle d'argento, attraverso la tecnica di sputtering, utilizzando una corrente di sputtering di 50 mA e un tempo di deposizione pari a 300 s. La deposizione di Ag è stata effettuata su entrambe le superfici per i campioni idrofilici (campioni A e D), mentre, per i campioni idrofobici (campioni B,C ed E) è stata eseguita esclusivamente sul MPL. È stato, successivamente, quantificato il carico di Ag ottenuto, pesando i campioni prima e dopo la deposizione, i cui valori sono riportati in tabella 6.1.

Tabella 6.1: Dati relativi alla deposizione di Ag sui substrati impiegati.

Campione	Tipologia	Facce depositate	Caricamento ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
A	28AA	2	347
B	H23C6	1	183
C	28BC	1	200
D	28AA	2	425
E	28BC	1	225

Successivamente, un campione idrofilico ed uno idrofobico sono stati analizzati al FESEM per verificare la presenza e la struttura delle nanoparticelle di Ag depositate sui diversi substrati, ottenendo le immagini in figura 6.6. Dalle figure si nota la diversa porosità della superficie dei due campioni, con le nanoparticelle di Ag che ricoprono le fibre di carbonio del campione A (6.6a) e l'intero MPL del campione E (6.6b). Per sottolineare la differenza, nella figura 6.6c si apprezza il ricoprimento anche in profondità rispetto alla superficie, a differenza della figura 6.6d in cui si nota uno strato quasi uniforme sul MPL.

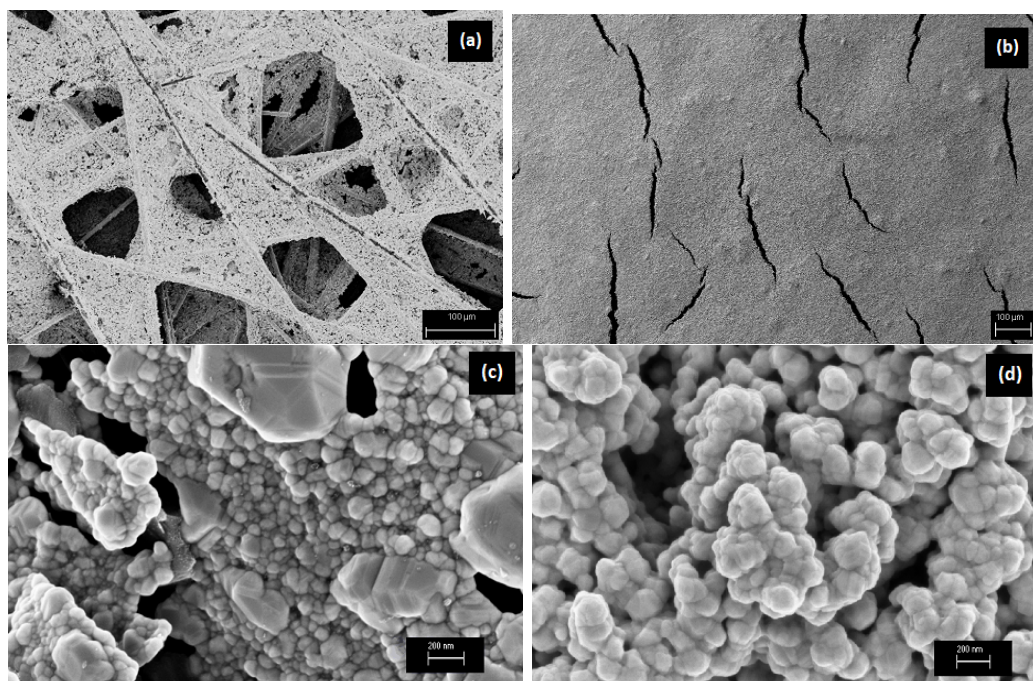


Figura 6.6: Immagini al FESEM del campione A (a e c) e del campione E (b e d) a diversi ingrandimenti.

6.5 Altri componenti

Gasket

I *gasket* vengono impiegati per permettere l'alloggiamento dei catalizzatori e impedire la fuoriuscita degli elettroliti dalla cella durante il funzionamento. Essi sono costituiti da PTFE (Teflon[®], Fuel Cell Store[©]). Sono stati utilizzati gasket con diversi spessori: 762 μm per il reparto anodico, 127 μm e 101 μm per il reparto catodico.

Dal foglio di Teflon sono stati ricavati i gasket con area di circa 76 mm x 76 mm, al cui interno è stata sottratta un'area per l'alloggiamento dei catalizzatori, leggermente maggiore rispetto al *flow field*. Attraverso l'utilizzo di una fustellatrice, sono stati praticati i fori corrispondenti alle viti e quelli necessari per l'allineamento dei componenti (figura 6.7).

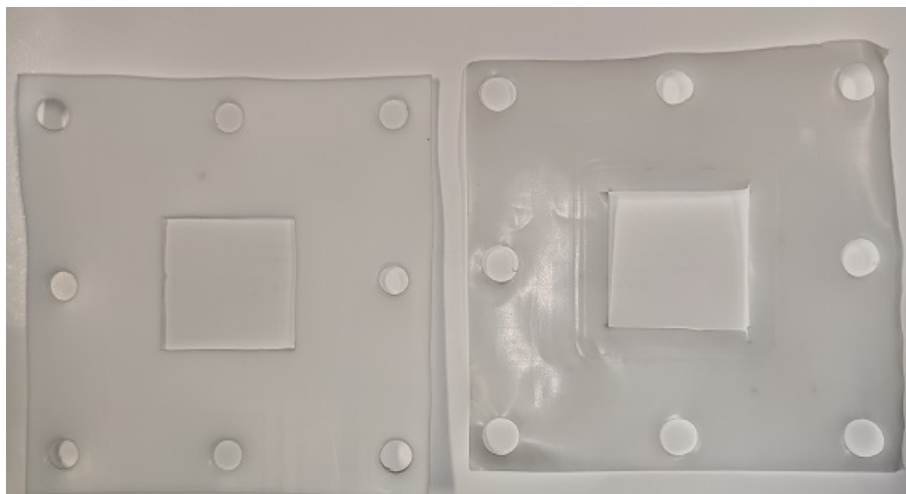


Figura 6.7: Gasket in PTFE ricavati per il reparto anodico (destra) e catodico (sinistra) della cella commerciale.

Viti

Le viti necessarie per la chiusura della cella devono impedire il cortocircuito tra le due piastre metalliche. Per la cella progettata in questo lavoro di tesi, sono state scelte delle viti metriche cilindriche M5 in nylon (RS Components[©]). Per la cella commerciale, invece, le viti in acciaio sono state alloggiare all'interno di rondelle a T in nylon.

6.6 Assemblaggio

Prima di procedere ad assemblare i vari componenti, le due piastre metalliche, i gasket, la schiuma di Ni e i tubi per il trasporto degli elettroliti sono stati lavati in acqua e posti all'interno del sonicatore per almeno 20 minuti e successivamente asciugati con flusso di N₂.

Il montaggio della cella prevede l'inserimento di cilindretti adibiti all'allineamento nella piastra anodica. È stato, in seguito, inserito il gasket con spessore 762 μm e,

al suo interno, la schiuma di Ni, facendo attenzione a farla alloggiare nel modo corretto. Dopo averla sciacquata, la membrana bipolare è stata delicatamente posta al centro della cella, con l'AEL a contatto con la schiuma di Ni. Successivamente è stato inserito il gasket designato per il reparto catodico e, al centro, il GDE scelto per la misura. Nel caso del campione I, il catalizzatore è posto a contatto con la membrana. È stato, infine completato l'assemblaggio ponendo correttamente la seconda piastra al di sopra.

Dopo aver completato l'impilamento dei componenti, si è passati alla fase di chiusura della cella. Le viti sono state serrate con sequenza a stella utilizzando una chiave dinamometrica digitale, con la quale è stata impostata una coppia pari a 3 Nm. Inoltre, sono stati installati i connettori utili per permettere di collegare la cella al potenziostato e quelli destinati all'ingresso e all'uscita degli elettroliti (figura 6.8).



Figura 6.8: Elettrolizzatore (Dioxide Materials™) completamente assemblato.

Per tutti gli esperimenti sono stati utilizzati gli stessi elettroliti:

- anolita: 40 mL di soluzione KOH 1 M, preparata dissolvendo 133,6 g di KOH (84%, Supelco®) in 2 L di soluzione con acqua pura
- catolita: 60 mL di soluzione KHCO₃ 2M, preparata dissolvendo 200,8 g di KHCO₃ (99,7%, Sigma-Aldrich®) in 1 L di soluzione con acqua pura

Nella figura 6.9 è mostrato il setup sperimentale. Il catolita è stato inserito all'interno di un flacone con tappo a tenuta stagna con quattro vie. Il tubo che pesca la soluzione è direttamente collegato ad una pompa peristaltica (BT100-1L, Longer precision pump Co., Ltd), con la quale è stato possibile regolare il flusso dei liquidi, e all'ingresso del reparto catodico dell'elettrolizzatore (vite inferiore). L'uscita è collegata ad una delle quattro vie del tappo per permettere il ricircolo del catolita. Le altre due vie sono adibite all'entrata del gas di trasporto, N_2 , e all'uscita dei gas (prodotti + N_2) che è direttamente collegata ad un flacone che funge da trappola per liquidi e al micro-GC per l'analisi.

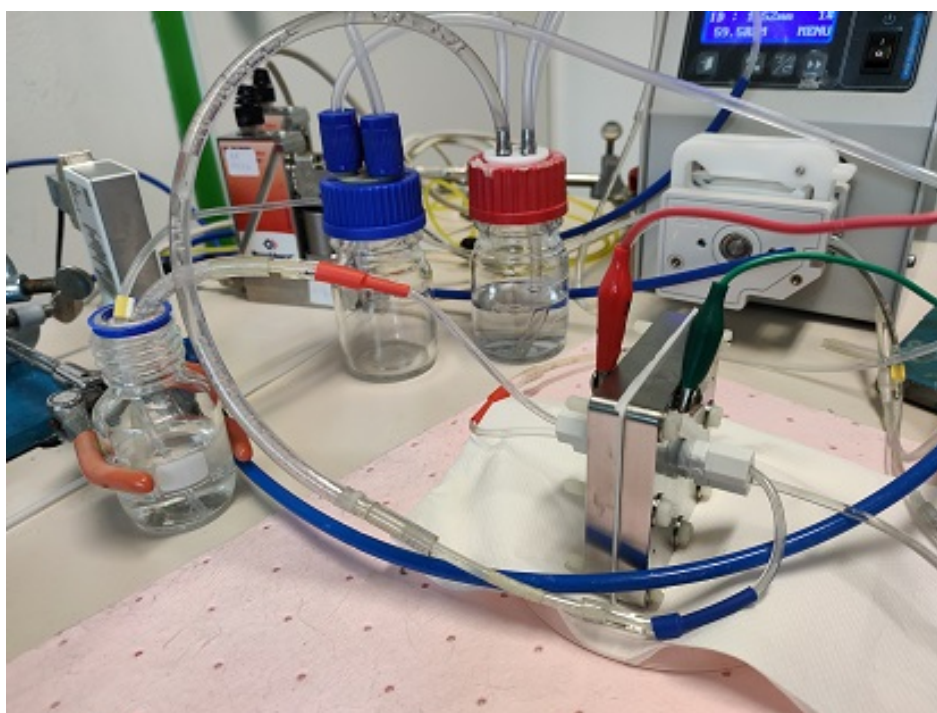


Figura 6.9: Setup sperimentale in cui l'elettrolizzatore è collegato al potenziostato e ai flaconi con i due elettroliti.

Il flusso di N_2 è controllato da un regolatore di portata (*mass flow controller*, EL-Flow[®]) con cui è stato impostato un flusso di $20 \text{ mL}_n/\text{min}$. Prima di entrare all'interno del micro-GC, i gas passano attraverso un misuratore di portata (*mass flow reader*, EL-Flow[®]) che permette di leggere il valore del flusso di gas che entra nel GC, indispensabile per il calcolo dell'efficienza faradica.

L'anolita, invece, è tenuto in un flacone aperto e il ricircolo avviene grazie alla stessa pompa peristaltica.

L'elettrolizzatore, inoltre, è stato collegato, attraverso l'uso di morsetti, al potenziostato. In particolare, sono state effettuate misure a due elettrodi, con il

morsetto positivo collegato all'anodo e il morsetto negativo al catodo, lavorando con correnti positive.

In figura 6.10 è illustrata la rappresentazione schematica del setup sperimentale.

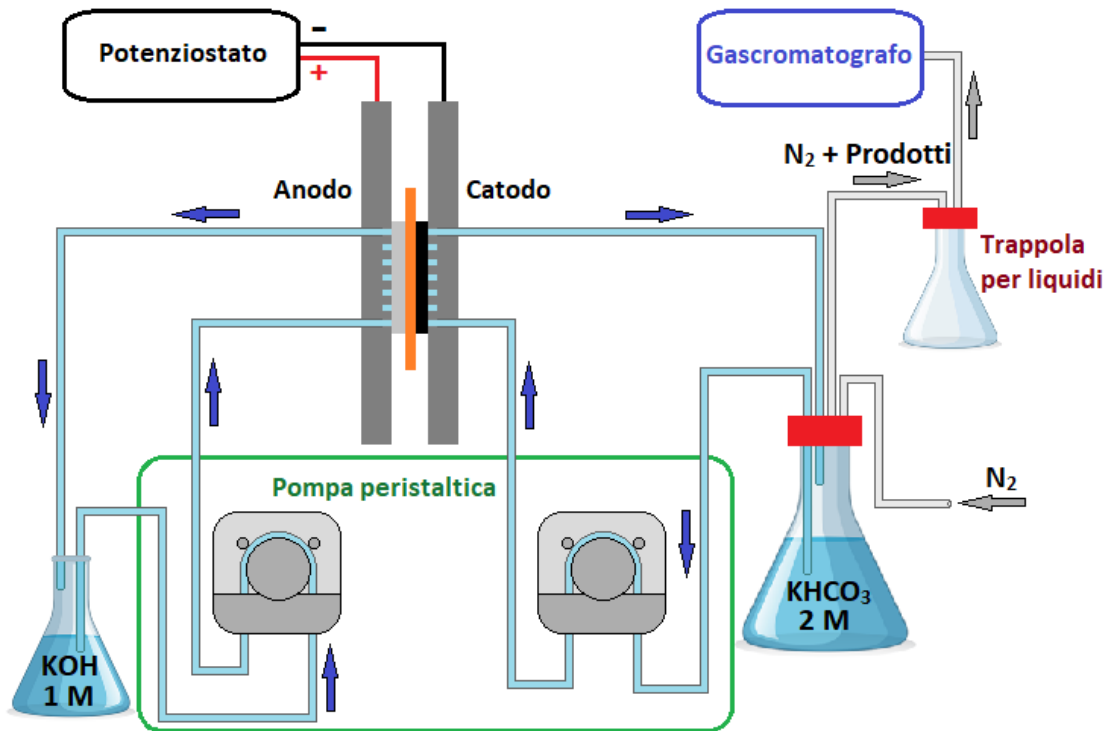


Figura 6.10: Illustrazione del setup sperimentale dell'elettrolizzatore collegato con la strumentazione necessaria per la misura.

Capitolo 7

DSSC: materiali e processo produttivo

In questo capitolo verrà fornita inizialmente un'ampia panoramica dei materiali impiegati e, successivamente, sarà descritto il processo di produzione delle DSSCs.

7.1 Substrato trasparente

Per tutti i fotoanodi e i catodi sono stati utilizzati vetri rivestiti con FTO su una sola faccia, con spessore pari a 0,22 cm e resistività di $7 \Omega/\text{sq}$ (Solaronix[©]).

I vetri sono stati tagliati in pezzi da 20 mm x 16 mm, 20 mm x 20 mm e 24 mm x 16 mm. Prima di essere utilizzati, sono stati lavati con acqua e sapone all'interno di un sonicatore per eliminare eventuali residui di lavorazione dovuti al taglio e, successivamente, risciacquati con etanolo e asciugati con un flusso di N_2 .

7.2 Fotoanodo

Per il fotoanodo è stata impiegata una pasta contenente nanoparticelle (NPs) di TiO_2 (Dyesol 18NR-AO paste). Lo strato di NPs ($4,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$) è stato depositato sullo strato di FTO attraverso la tecnica di *tape casting*, ricavando un'area quadrata con lato 10 mm. Dopo la deposizione, la pasta è stata fatta asciugare su una piastra riscaldante per 30 min a 100°C , per eliminare il solvente. Successivamente, i substrati con le NPs di TiO_2 sono stati introdotti in un forno a muffola, all'interno del quale è stato possibile effettuare il processo di calcinazione. I campioni sono stati trattati a 475°C per 30 min, con un graduale aumento di temperatura e successivo raffreddamento lento, per evitare shock termici tali da compromettere l'integrità dei campioni. In figura 7.1 si può notare lo strato depositato prima (a) e dopo il processo di calcinazione (b).

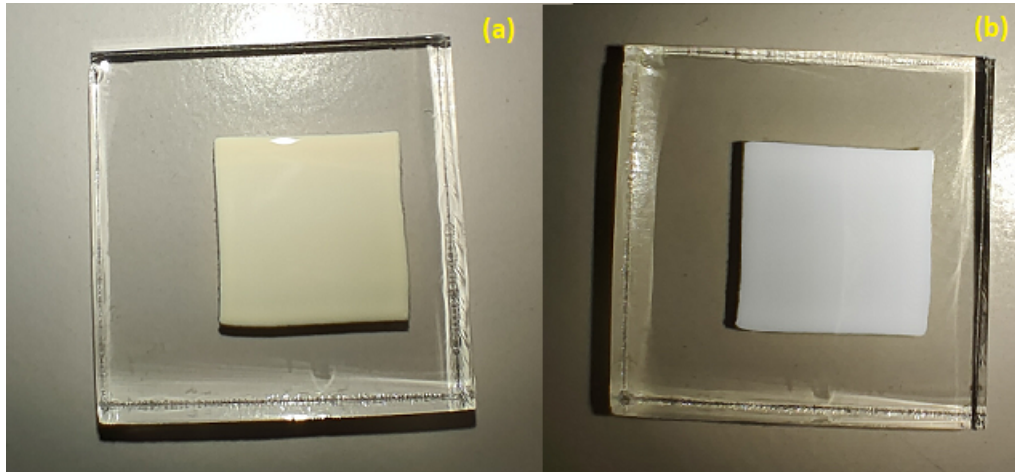


Figura 7.1: Pasta con NPs di TiO_2 appena depositata (a) e dopo il processo di calcinazione (b).

Lo strato di TiO_2 è stato analizzato al FESEM (figura 7.2), rivelando una superficie dello strato depositato con una distribuzione omogenea delle NPs (sfere chiare) con dimensioni inferiori a 200 nm.

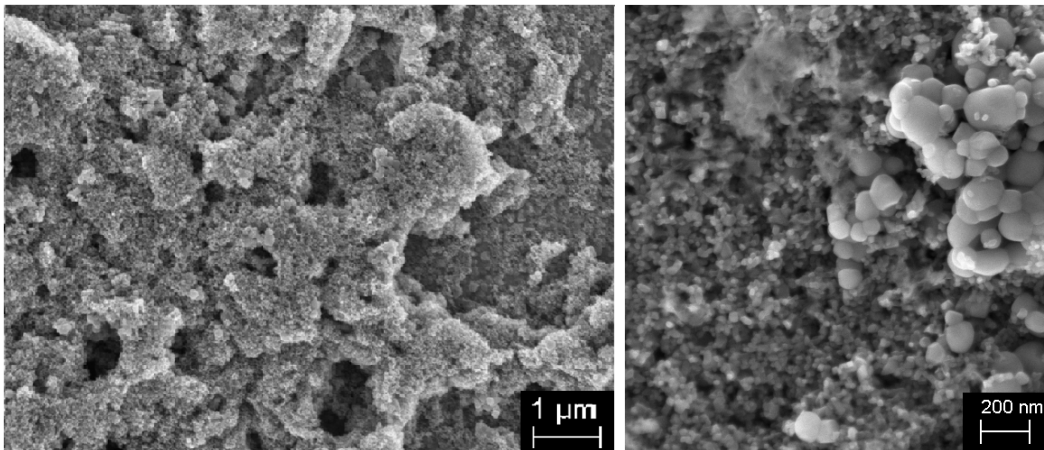


Figura 7.2: Strato di TiO_2 analizzato al FESEM a diversi ingrandimenti.

7.3 Colorante

Il colorante scelto per le DSSC è l'N719. La soluzione è costituita dal colorante (*Ruthenizer 535-bisTBA*, Solaronix[©]) con concentrazione pari a 0,5 mM in etanolo. I fotoanodi sono stati completamente immersi all'interno della soluzione per

più di 17 h, proteggendo il contenitore dall'umidità e dalla luce solare. Successivamente, i campioni sono stati sciacquati delicatamente con etanolo in modo tale da eliminare il colorante in eccesso e asciugati con N_2 a basse pressioni per evaporare l'etanolo residuo (figura 7.3).

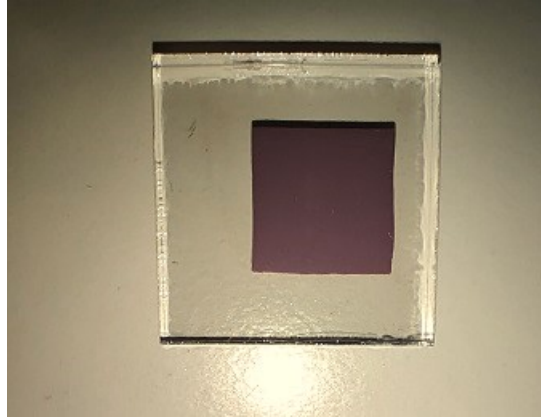


Figura 7.3: Strato di TiO_2 con colorante.

7.4 Contro-elettrodo

I vetri destinati al supporto del catodo sono stati preparati praticando un foro passante lungo tutto lo spessore, necessario per l'introduzione dell'elettrolita una volta chiusa la cella. Per questa operazione è stato adoperato un trapano a colonna con punta diamantata, perforando dal lato dell'FTO per evitare danneggiamenti dalla parte dell'ossido, ottenendo un foro con diametro pari a circa 1 mm. Il campione, durante questo processo, è stato immerso in acqua per evitare il surriscaldamento dovuto all'attrito. Una volta effettuata la foratura, i campioni sono stati lavati con lo stesso procedimento descritto nel paragrafo 7.1.

Come catalizzatore è stato impiegato il Pt. Quest'ultimo è stato depositato attraverso la tecnica di sputtering impostando una corrente di 30 mA ed un tempo di deposizione di 20 s. Come nel caso del fotoanodo, è stata scelta un'area quadrata di lato 10 mm, ricorrendo all'uso di una maschera (film plastico adesivo con spessore pari a $80 \mu m$, SPS-International) per depositare esclusivamente l'area di interesse (figura 7.4). Lo spessore del film è di 8 ± 1 nm.

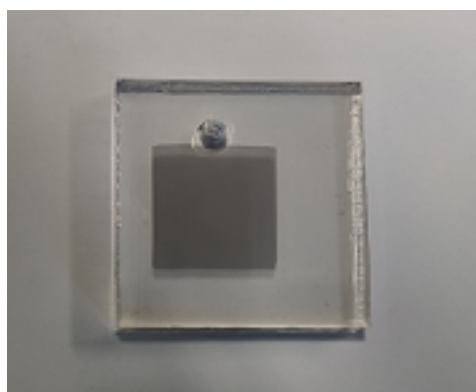


Figura 7.4: Contro-elettrodo costituito da Pt depositato sul TCO.

7.5 Elettrolita

L'elettrolita utilizzato è una soluzione a base di ioduro/triioduro. La soluzione è stata preparata miscelando 674,5 mg di NaI, 142,1 mg di I₂, 743,7 mg di 4-*tert*-butylpyridine (Sigma-Aldrich®) in 3-metossipropionitrile per 10 ml di elettrolita. Essa è stata miscelata all'interno di un sonicatore per 20 min.

7.6 Sigillante

Per la sigillatura di ogni singola DSSC, sono stati ritagliati diversi pezzi di fogli polimerici, nello specifico il Meltonix (Solaronix®), con spessore pari a 25 μm e temperatura di fusione intorno a 100°C. I fogli sono stati sagomati in modo tale da lasciare esposta la parte di TCO adibita ai contatti esterni alla cella. Inoltre, è stata eliminata la parte centrale in modo da poter permettere all'elettrolita di alloggiare tra le aree attive di fotoanodo e contro-elettrodo.

7.7 Connessione tra le celle

Per questo lavoro di tesi, le celle prodotte sono state connesse in serie in modo tale da formare un modulo. La connessione tra di esse è stata oggetto di studio per cercare di trovare il miglior compromesso tra conducibilità elettrica e tenuta meccanica, analizzando le prestazioni dei moduli impiegando nastro di rame, cemento conduttivo al carbonio e adesivo conduttivo.

7.7.1 Nastro di rame

Piccoli pezzi ricavati da un nastro in rame (RS Components, con spessore di 0,06 mm e resistenza elettrica pari a $0,003 \Omega$, misurata dal lato adesivo) sono stati utilizzati per collegare in serie le celle. I pezzi sono stati tenuti in pressione per qualche ora, impiegando delle pinze, per migliorare l'adesione del nastro con i vetri e quindi aumentare la tenuta meccanica.

7.7.2 Cemento conduttivo al carbonio

Per collegare le DSSCs è stato utilizzato un cemento conduttivo al carbonio (PLANO GmbH, con conducibilità elettrica non indicata dal produttore), ovvero una sospensione di particelle di carbonio conduttivo in un solvente. Il cemento è stato applicato in piccole quantità sulle superfici da giuntare, mantenendole in pressione per diversi minuti per migliorare l'adesione con i substrati vetrosi.

7.7.3 Adesivo epossidico conduttivo

È stato impiegato un collante epossidico caricato d'argento bi-componente (RS). Il prodotto finale è composto da *3,6-diazaottanetilendiammina* ed argento. I due componenti sono stati miscelati in proporzioni uguali, fino ad avere omogeneità dell'adesivo. Successivamente, l'adesivo è stato steso uniformemente sugli strati di TCO esposti per connettere le celle. Dopo l'applicazione di una leggera pressione, al fine di garantire una buona adesione dell'adesivo ai substrati, l'intero modulo è stato lasciato in un forno a 65°C per due ore, consentendo così all'adesivo di asciugarsi e fissarsi sui substrati.

7.8 Processo di produzione

L'assemblaggio dei componenti prevede di impilare in ordine fotoanodo, Meltonix e catodo con estrema precisione, effettuando il cosiddetto *sandwiching*. In particolare, le aree attive dei due elettrodi devono combaciare e il foglio di Meltonix non deve fraporsi tra di esse. Inoltre, i vetri sono stati progettati in modo tale che una parte dell'FTO rimanga disponibile a collegamenti con l'esterno. Il processo di sigillatura è stato effettuato con una pressa a caldo, utilizzando una temperatura leggermente superiore a 100°C , sufficiente per garantire al Meltonix di fondere ma, allo stesso tempo, non troppo elevata per evitare la degradazione del colorante.

Dopo il raffreddamento, è stata depositata una goccia di elettrolita sul piccolo foro praticato sul substrato del contro-elettrodo che, con l'aiuto di una macchina per il vuoto, ha permesso di riempire la camera interna della cella. Come detto nel paragrafo 3.5.1, l'elettrolita tende ad evaporare velocemente, pertanto è stato

necessario sigillare il foro, applicando un pezzo di meltonix e un piccolo vetrino che funge da tappo, scaldando per fondere il polimero.

Dopo aver sigillato ogni singola DSSC, sono state collegate in serie utilizzando il nastro di rame (figura 7.5), il cemento conduttivo (figura 7.6) o l'adesivo conduttivo (figura 7.7).

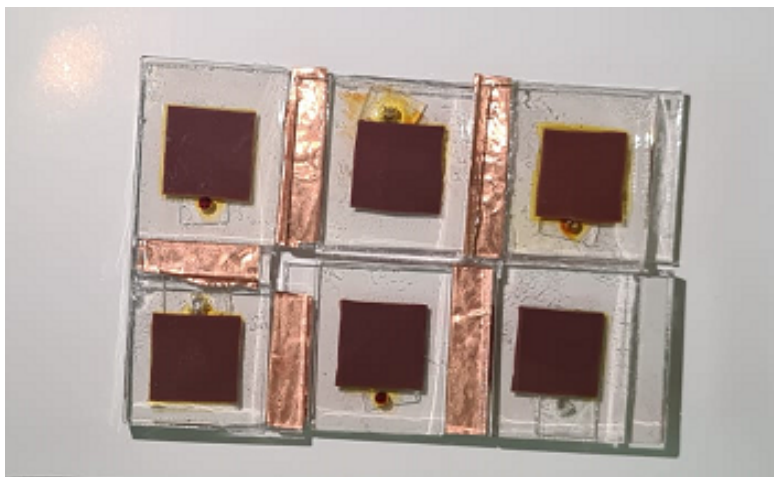


Figura 7.5: Modulo di 6 DSSCs in serie, collegate con nastro di Cu.

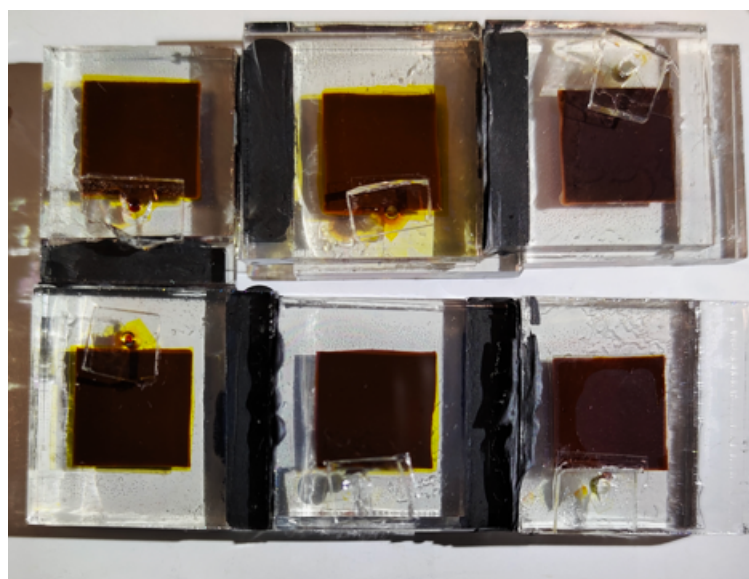


Figura 7.6: Modulo di 6 DSSCs in serie, collegate con cemento conduttivo al carbonio.

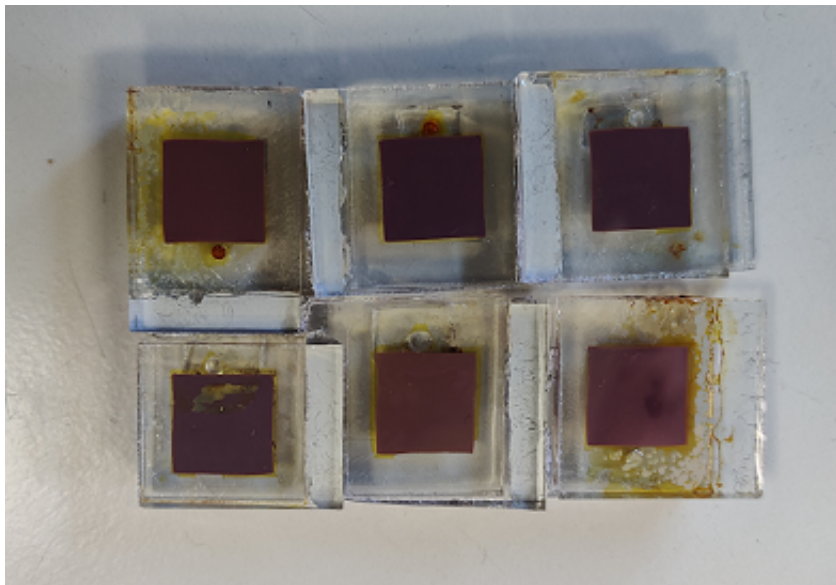


Figura 7.7: Modulo di 6 DSSCs in serie, collegate con adesivo conduttivo epossidico.

Parte III

Risultati ottenuti

Capitolo 8

Elettrolizzatore

Il seguente capitolo si concentrerà sulla presentazione dei risultati derivati dalle caratterizzazioni effettuate sugli elettrolizzatori. Si mostreranno i dati sperimentali ottenuti durante i test condotti, fornendo un'analisi dei risultati acquisiti.

In particolare, l'indagine si è concentrata inizialmente sullo studio approfondito dell'elettrolizzatore con area totale dei canali di flusso pari a 5 cm^2 (Dioxide Materials), mediante variazioni di opportuni componenti del setup e dei parametri di processo. Successivamente, al fine di valutare l'impatto delle modifiche sull'area attiva e nell'ottica di miniaturizzare i dispositivi, l'attenzione è stata rivolta all'elettrolizzatore con i canali di flusso progettati in questo lavoro di tesi. Questo approccio sequenziale ha consentito di esaminare le differenze nel comportamento e nelle prestazioni, contribuendo così ad una valutazione comparativa delle variazioni apportate.

8.1 Elettrolizzatore commerciale (5 cm^2)

Il primo fattore esaminato è stata la differenza di spessore tra GDE e *gasket*. L'analisi di questa differenza di spessore è essenziale per comprendere il comportamento elettrochimico del sistema. Tale variazione, infatti, può giocare un ruolo determinante nel modulare la diffusione dei reagenti e dei prodotti, influenzando direttamente l'efficienza e le prestazioni globali del dispositivo. Pertanto, al fine di chiarire l'entità di questo impatto e di poter ottimizzare la progettazione dei componenti, è stato condotto un test specifico.

In particolare, è stato utilizzato il campione A, con spessore nominale di $190 \mu\text{m}$, e due tipi di *gasket*, rispettivamente con spessore pari a $127 \mu\text{m}$ e $101 \mu\text{m}$.

La misura, in entrambi i casi, è stata condotta impostando una cronoamperometria, con tensione costante pari a $3,0 \text{ V}$ al potenziostato ed un flusso degli elettroliti di 5 mL/min .

Attraverso l'utilizzo del software MATLAB[®], è stato possibile ricavare il grafico relativo alle FE per la produzione di CO e H₂: (figura 8.1).

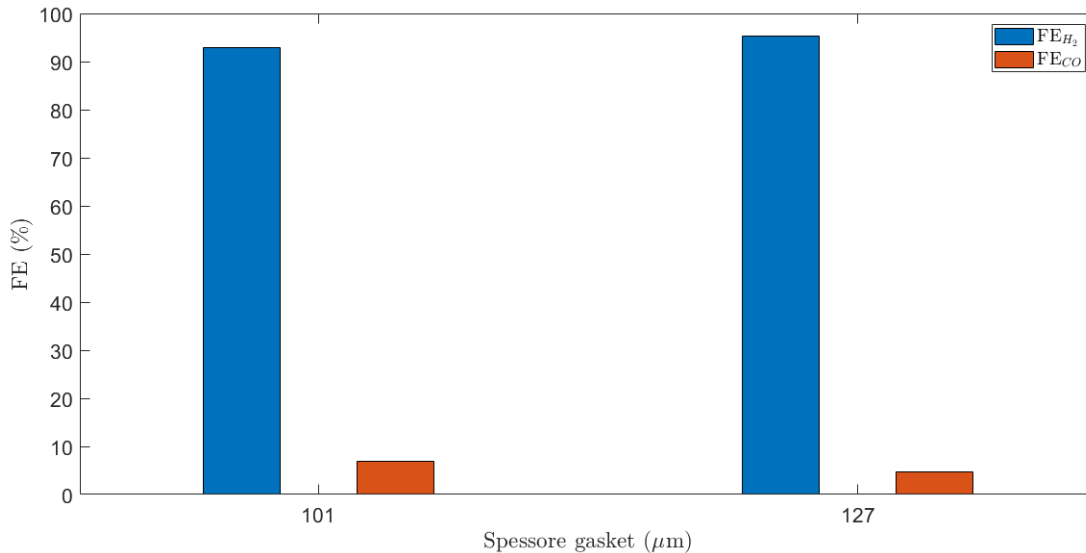


Figura 8.1: Efficienze faradiche per la produzione di CO e H₂, a 3,0 V, impiegando due diversi gasket con spessori pari a 101 μm e 127 μm ed il campione A.

I risultati ottenuti hanno evidenziato un comportamento anomalo dell'elettrolizzatore, in quanto il substrato idrofilico accoppiato con l'Ag come catalizzatore, dovrebbe garantire valori più elevati di FE per la produzione di CO per questa configurazione. Analizzando l'effetto della differenza di spessore tra GDE e *gasket*, non si osservano variazioni significative nei valori. Gli incrementi della disparità tra GDE e *gasket* non causano, in questo caso, variazioni sostanziali nella FE, che rimane compresa tra il 5% e il 7%.

Nel prosieguo della ricerca, si è indagato sull'impatto della variazione del substrato del catodo sulla performance del sistema. In particolare, si è passati da un substrato idrofilico (campione A) a uno idrofobico (campione B) al fine di valutare le conseguenti modifiche nell'efficienza e nelle caratteristiche della conversione dell'anidride carbonica. Nel setup, il campione B, con spessore nominale pari a 250 μm, è stato accoppiato ad un *gasket* con spessore pari a 127 μm. Questa differenza di spessore tra i due elementi non ha avuto ripercussioni sulla chiusura dell'elettrolizzatore, impedendo, anche in questo caso, la fuoriuscita degli elettroliti durante la misura.

I risultati delle FE dei prodotti e delle correnti a diverse tensioni applicate (2,5 V, 3,0 V e 3,5 V) sono presentate in figura 8.2.

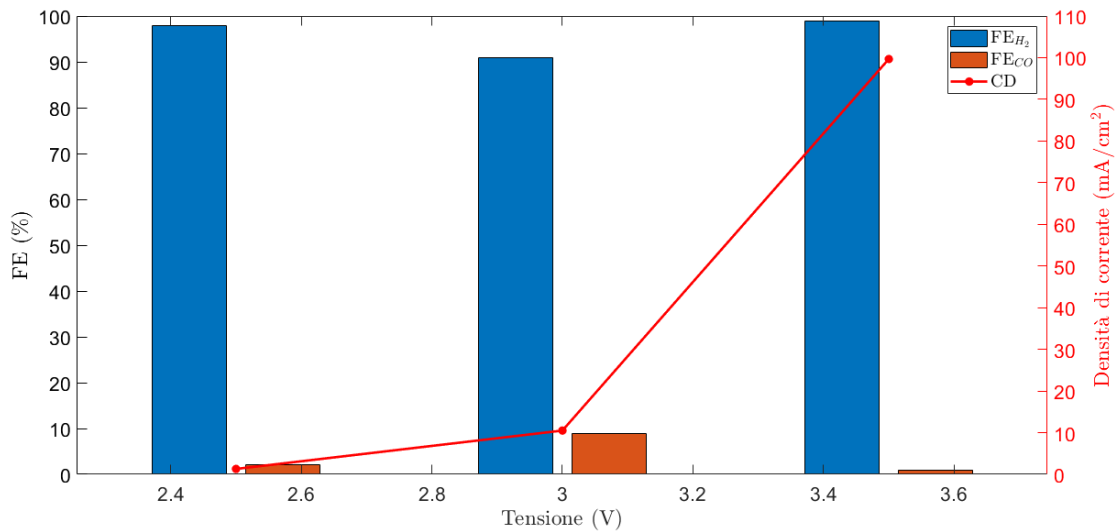


Figura 8.2: Efficienze faradiche per la produzione di CO e H₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione B ed impostando tre diversi valori di tensione.

Anche in questo caso, l'analisi non ha portato a miglioramenti sostanziali nelle prestazioni del dispositivo. Le FE per la produzione di CO, infatti, rimangono molto basse, al contrario di quelle relative alla produzione di H₂.

Dati i risultati conseguiti, è stato pensato di valutare l'influenza che la permeabilità del substrato (e quindi la porosità) manifesta nel funzionamento del dispositivo. In particolare, i campioni presentati in precedenza, permettevano il passaggio dell'elettrolita fino ad arrivare all'interfaccia Ag-BPM, sia per il carattere idrofilico del campione A che per la porosità del campione B.

È stato scelto di impiegare il campione C, passando da permeabilità pari a $2 \cdot 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ per il campione A e $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ per il campione B, ad una pari a $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ per il campione C. La diminuzione di questo fattore, unito all'idrofobicità intrinseca del MPL, dovrebbe rendere ancora più difficoltoso il passaggio del catolita. Anche in questo caso, il gasket accoppiato al catodo (con spessore nominale pari a $235 \mu\text{m}$) è stato quello con spessore pari a $127 \mu\text{m}$. I risultati ottenuti sono presentati in figura 8.3.

In questa misura, le prestazioni del dispositivo sono decisamente migliorate, ottenendo una FE per la produzione di CO intorno al 38% nella misura a 3,0 V. Il valore di questo parametro è decisamente migliorato nel test effettuato a 2,5 V, ottenendo $FE_{CO}=59\%$.

È fondamentale evidenziare che il calcolo delle FE ed i valori di densità di corrente inseriti nei grafici, si riferiscono ad un valore di densità di corrente medio nel tempo,

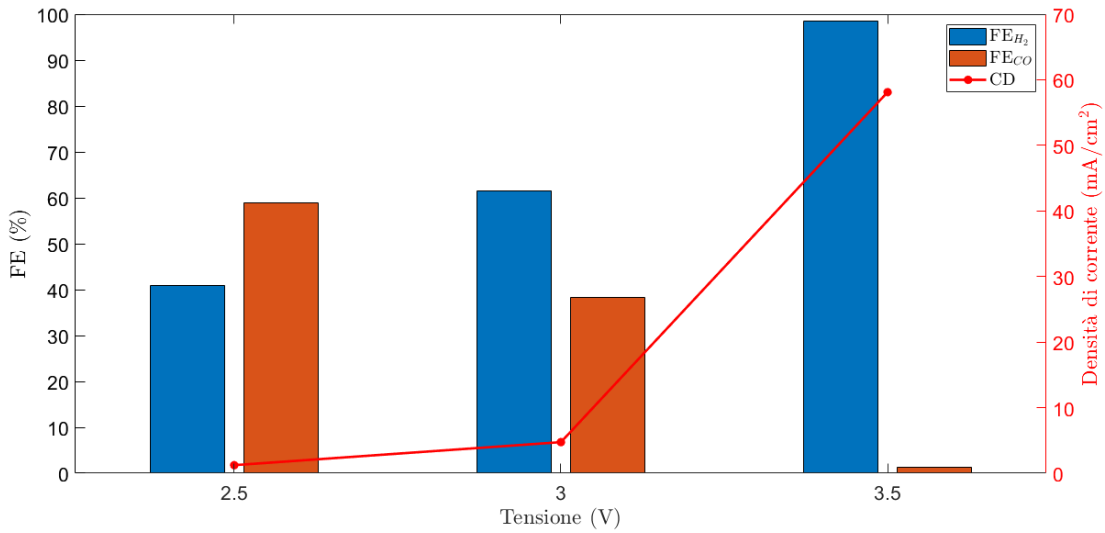


Figura 8.3: Efficienze faradiche per la produzione di CO e H₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione C ed impostando tre diversi valori di tensione.

calcolato quando viene raggiunto il regime di stabilità della corrente stessa. I tipici andamenti sono riportati nella figura 8.4, riferiti agli esperimenti condotti con il campione C.

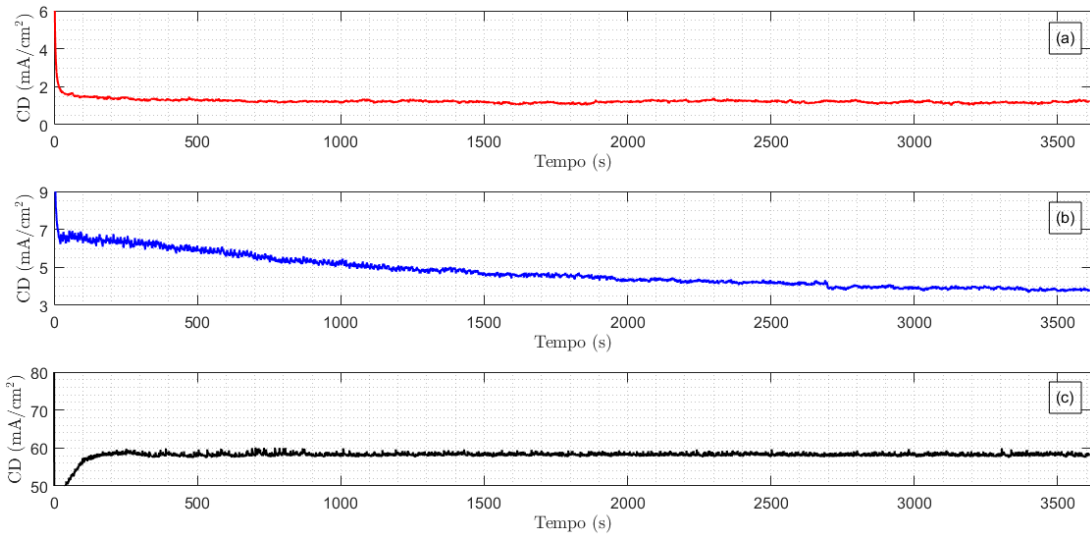


Figura 8.4: Densità di corrente in funzione del tempo a 2,5 V (a), 3,0 V (b) e 3,5 V (c) delle prove condotte con il campione C.

8.2 Elettrolizzatore progettato (2 cm^2)

Nell'ottica di miniaturizzare il dispositivo, contenendo i costi del dispositivo, si è passati ad analizzare il comportamento dell'elettrolizzatore nel caso delle piastre metalliche progettate in questo lavoro di tesi, quindi con area totale dei canali di flusso inferiore (2 cm^2).

Dato il comportamento anomalo della cella precedente, l'analisi si è basata sul proporre due substrati, uno idrofilico (campione D) e uno idrofobico (campione E). In entrambe le misure è stato impiegato il *gasket* con spessore pari a $127 \mu\text{m}$. In una delle due configurazioni è stata effettuata un'ulteriore misura cambiando il flusso degli elettroliti, impostandolo a 2 mL/min , in ottica di dare più tempo al catolita di rilasciare la CO_2 e all'Ag di convertirla in CO. La misura non ha portato a cambiamenti, ottenendo gli stessi valori del caso di flusso a 5 mL/min (riportati in seguito).

Dai test effettuati su questa configurazione sono stati ottenuti i risultati in figura 8.5 e 8.6.

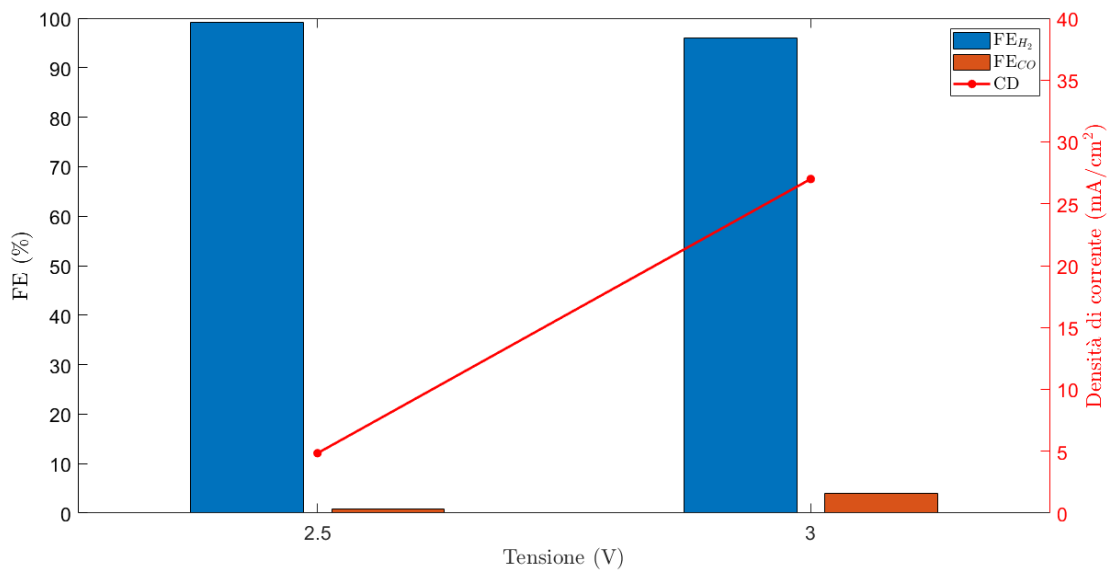


Figura 8.5: Efficienze faradiche per la produzione di CO e H₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione D ed impostando due diversi valori di tensione.

Attraverso l'analisi dei dati, si osserva una continuità nel comportamento precedentemente identificato con l'altro tipo di elettrolizzatore. Il substrato idrofilico, infatti, non permette di generare una quantità soddisfacente di CO. Al contrario, il substrato idrofobico si dimostra essere più efficiente in termini di FE, raggiungendo

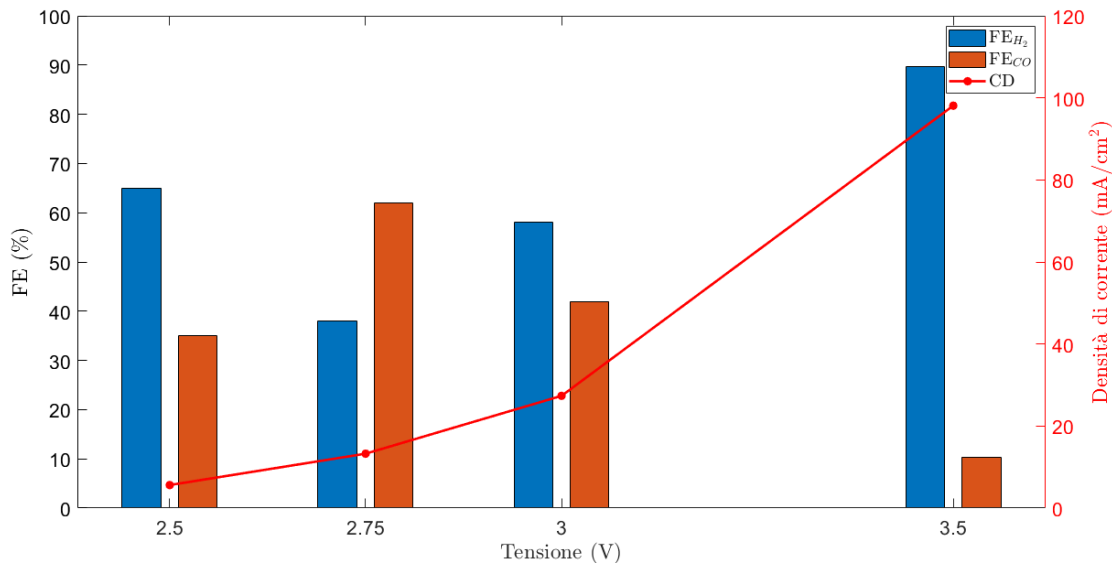


Figura 8.6: Efficienze faradiche per la produzione di CO e H₂ e valori della densità di corrente, impiegando il campione E a quattro diversi valori di tensione.

un picco a 2,75 V, con un'efficienza della reazione elettrochimica per la produzione di CO pari al 62%.

Anche in questo caso i valori di densità di corrente riportati nel grafico e impiegati nel calcolo delle FE sono riferiti ai valori medi delle densità di corrente in funzione del tempo, presentate in figura 8.7.

8.3 Analisi dei risultati

Durante la valutazione dei risultati ottenuti con gli elettrolizzatori, è stato osservato un interessante fenomeno che potrebbe contribuire a spiegare le differenze di efficienza tra substrati idrofobici e idrofilici. Nonostante l'aspettativa teorica che la maggiore permeabilità dei substrati idrofilici avrebbe dovuto favorire una migliore diffusione dei reagenti, la presenza prevalente di idrogeno come prodotto concorrente indica una possibile competizione significativa nella reazione di riduzione.

Questo scenario complesso trova una possibile spiegazione nelle caratteristiche del substrato ed, in particolare, nella sua permeabilità. Un substrato poroso potrebbe, infatti, comportare delle limitazioni al trasporto di massa della CO₂ verso i siti attivi, compromettendo, in tal modo, la FE_{CO}.

Inoltre, sebbene nel primo test sia stata esclusa un'influenza significativa della disparità di spessore tra gasket e GDE, è da tenere in conto che i campioni idrofobici

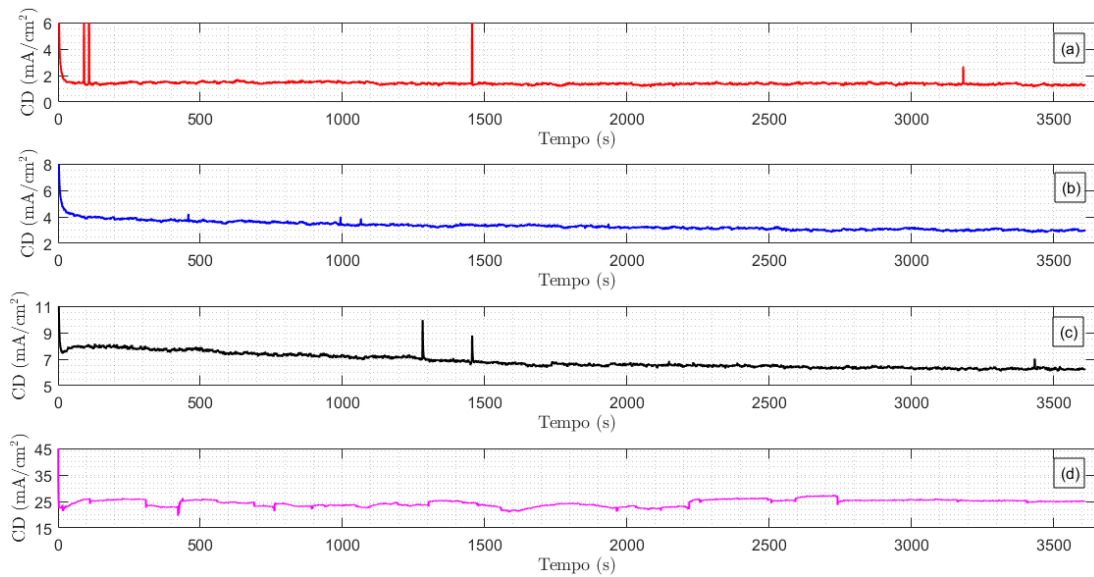


Figura 8.7: Densità di corrente in funzione del tempo a 2,50 V (a), 2,75 V (b), 3,00 V (c) e 3,50 V (d) delle prove condotte con il campione E.

sono caratterizzati da uno spessore pari al doppio rispetto a quello del gasket accoppiato. Benché una lieve riduzione dello spessore del gasket rispetto al GDE non abbia portato a miglioramenti rilevanti, non è del tutto da escludere il coinvolgimento della differenza elevata tra GDE e gasket nelle prestazioni migliori dei campioni idrofobici.

In aggiunta, occorre considerare un ulteriore motivo che potrebbe giustificare le prestazioni superiori del campione E, e tale motivo potrebbe essere ricondotto al carico di Ag. Dalla tabella 6.1, infatti, emerge come esso abbia il maggior carico di nanoparticelle di Ag su una superficie (quella che interfaccia la membrana bipolare). Questo fattore implica una densità superiore di siti attivi i quali svolgono un ruolo chiave nella riduzione della CO_2 .

Infine, considerando complessivamente tutti i test, è possibile affermare che la personalizzazione dell'elettrolizzatore, diminuendo l'area totale dei canali di flusso, non abbia influenzato le prestazioni del dispositivo. Le FE per la produzione di CO e le densità di corrente mostrano una sostanziale similarità con l'elettrolizzatore commerciale, a parità di tipologia di campione impiegato.

Capitolo 9

DSSCs

In questo capitolo saranno presentati i risultati ottenuti durante le caratterizzazioni delle DSSCs.

Una prima misura è stata condotta su una singola cella iniziale per inquadrare le problematiche legate al processo di produzione e ottimizzarne il funzionamento.

Si è passati poi alla produzione e alla caratterizzazione di moduli a tre e sei celle in serie, effettuando diverse modifiche sui collegamenti con il nastro di Cu.

Dopodiché sono stati prodotti e valutati due moduli da sei celle impiegando diversi adesivi per i collegamenti tra le DSSCs, in particolare il cemento conduttivo al carbonio e l'adesivo epossidico.

Infine, è stato prodotto un ultimo modulo con il nastro di Cu ottimizzandone le performance.

In questo lavoro di tesi, è stato scelto di produrre diverse celle singole che formano il modulo finale. La produzione manuale in laboratorio include, infatti, un certo margine di errore operativo. Di conseguenza, in virtù di questo aspetto, si vengono a manifestare alcune differenze tra le singole celle. Pertanto, la presenza di un malfunzionamento di una DSSC, non comporta l'inutilizzabilità dell'intero modulo ma essa potrà essere facilmente sostituibile.

9.1 Cella singola

La prima cella solare è stata prodotta con un'area attiva di forma quadrata pari a $1,1 \text{ cm}^2$. La scelta è legata all'ottimizzazione dell'area disponibile sul vetrino. Passando da un'area circolare (solitamente utilizzata) ad una quadrata, infatti, comporta un aumento dell'area attiva disponibile, permettendo alla cella di assorbire un maggior numero di fotoni dalla radiazione solare.

Essa è stata posta all'interno del simulatore solare ed, attraverso il software Lab-View, è stato possibile impostare i parametri di misura:

- tensione iniziale: -0,08 V
- tensione finale: 0,80 V
- intervallo di tensione: 0,02 V

Dai punti misurati dallo strumento è stata ricavata (attraverso l'impiego del software MATLAB[®]) la curva J-V (densità di corrente - tensione) e l'andamento della densità di potenza in funzione della tensione (figura 9.1).

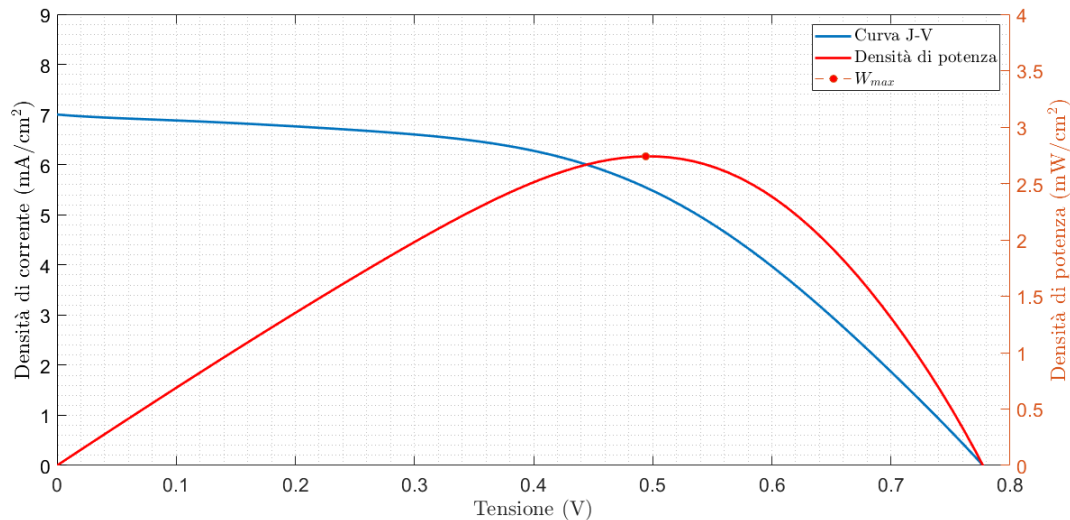


Figura 9.1: Andamento della densità di corrente e densità di potenza in funzione della tensione.

La curva in figura 9.1 indica il corretto funzionamento di una cella DSSC. Dalla curva possono essere ricavate le diverse figure di merito presentate nel capitolo 3, con il FF calcolato secondo l'equazione 3.3 ed η secondo l'equazione 3.4. I valori sono presentati in tabella 9.1.

Tabella 9.1: Figure di merito della DSSC.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	W_{max} (mW/cm ²)	η (%)
Cella singola	7,00	0,78	50,38	2,74	2,74

9.2 Primo modulo con nastro di rame

Come già anticipato, l'obiettivo finale del lavoro di tesi è quello di ottenere un modulo di sei celle DSSCs in grado di fornire l'energia elettrica necessaria al fun-

zionamento dell'elettrolizzatore. Il primo esperimento è stato quello di riutilizzare il campione precedentemente presentato e produrre altre 5 DSSCs.

I parametri di misura sono stati modificati, in particolare è stata scelta una tensione finale di 2,5 V, con intervalli pari a 0,1 V.

Le prime misure sono state effettuate su un modulo di tre celle (modulo A), costituite da un'area quadrata pari a circa $1,1 \text{ cm}^2$ ciascuna. Esso è stato testato due volte in due condizioni differenti. Il primo test è stato effettuato subito dopo aver applicato il nastro di rame (Test 1). Il secondo, invece, è stato condotto dopo aver lasciato il modulo per circa 30 minuti sotto l'azione di una pressione meccanica costante, con lo scopo di migliorare l'adesione tra nastro e gli strati di TCO (Test 2). Le curve I-V ottenute in entrambe le misure sono illustrate in figura 9.2.

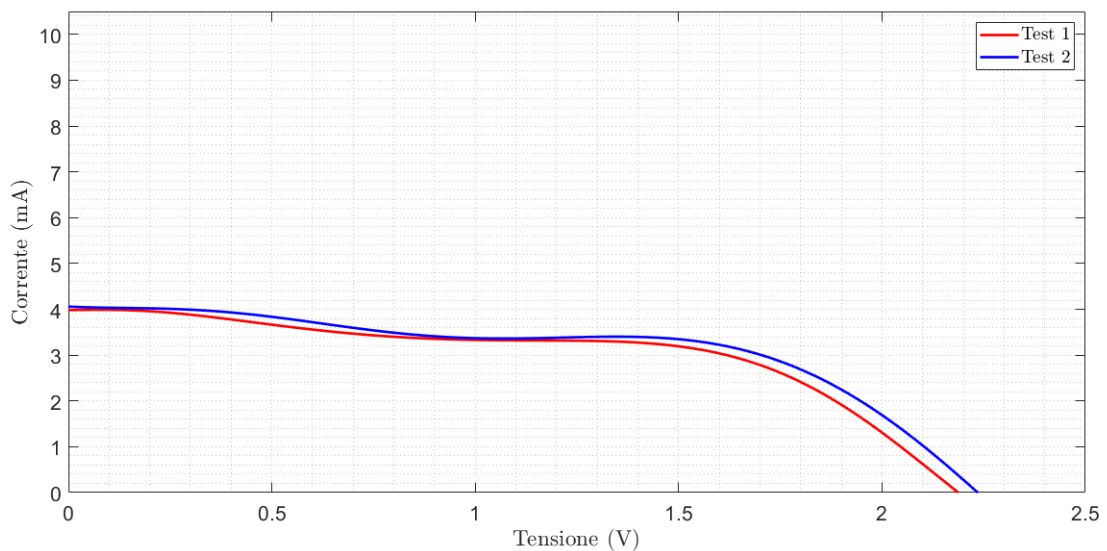


Figura 9.2: Curve I-V del modulo A effettuate subito dopo l'applicazione del nastro di Cu (Test 1) e dopo l'azione di una pressione meccanica costante per 30 minuti (Test 2).

Dal grafico si evince un miglioramento decisamente trascurabile nelle prestazioni del modulo. Oltre a non aver avuto un'influenza sulle performance del dispositivo, anche la stabilità meccanica è risultata carente, con difficoltà nel maneggiare e trasportare il modulo.

Successivamente, sono stati condotti due test sul secondo modulo (modulo B), con celle simili a quelle del modulo A, collegate anch'esse con il nastro di Cu. Le due misure sono state condotte nelle stesse condizioni del modulo A (Test 3), mantenendo, per il secondo test, le giunzioni tra le celle sotto pressione per più di un'ora (Test 4). Le curve I-V ottenute sono presentate in figura 9.3.

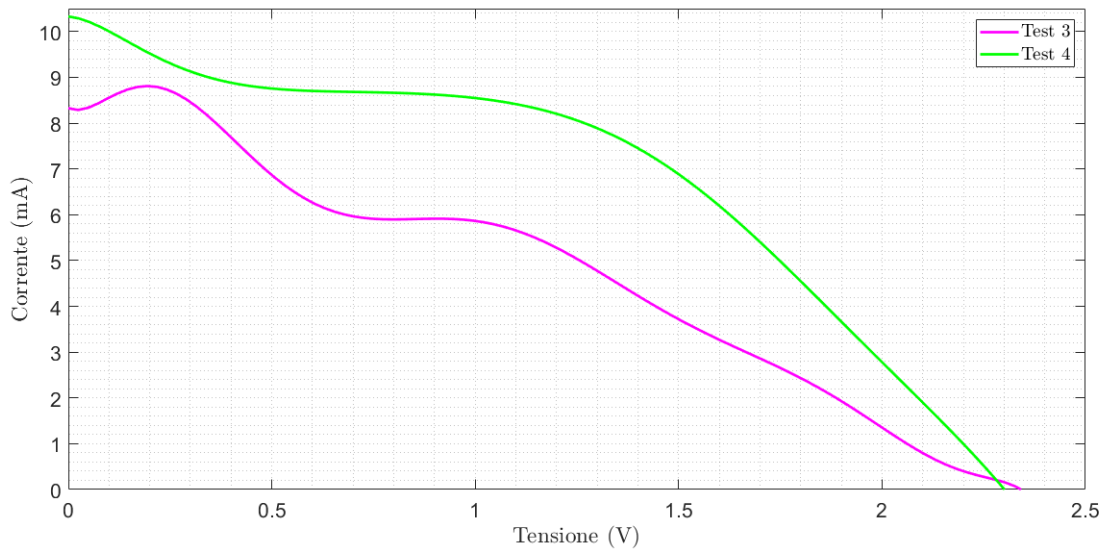


Figura 9.3: Curve I-V del modulo B effettuate subito dopo l'applicazione del nastro di Cu (Test 3) e dopo l'azione di una pressione meccanica costante per più di un'ora (Test 4).

Dal grafico emerge che, nel Test 3, il rame non permette sempre un contatto efficace tra le celle, causando diverse cadute repentine della corrente, dovute alla resistenza che si crea all'interfaccia Cu-TCO. A differenza del modulo A, l'applicazione di una pressione meccanica costante per un tempo maggiore, ha migliorato in modo evidente le prestazioni del dispositivo, aumentandone il valore della corrente di corto circuito, della potenza massima e incrementando il FF. Inoltre, la tenuta meccanica del dispositivo è risultata decisamente migliorata.

In figura 9.4 sono presentati gli andamenti della potenza in funzione della tensione per i test effettuati su entrambi i moduli.

I valori dei parametri caratteristici di entrambi i moduli sono presentati nella tabella 9.2.

Tabella 9.2: Parametri caratteristici ricavati dai test sul modulo A e sul modulo B.

	Test	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Modulo A	1	3,98	2,19	4,86	55,83	1,47
	2	4,06	2,24	5,17	56,94	1,57
Modulo B	3	8,33	2,34	6,33	32,45	1,92
	4	10,30	2,30	10,44	44,03	3,16

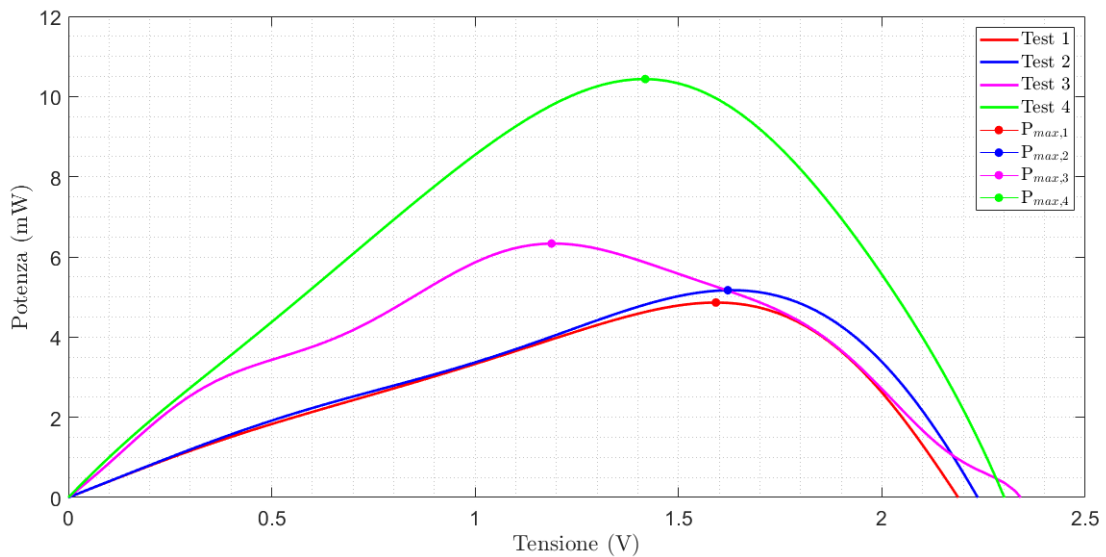


Figura 9.4: Andamento della potenza in funzione della tensione per i test effettuati sul modulo A (Test 1 e Test 2) e il modulo B (Test 3 e Test 4).

La differenza nelle prestazioni dei moduli sono dovute alla produzione manuale che, intrinsecamente, può comportare la fabbricazione di alcune celle non perfettamente ottimizzate. Quest'ultime si comportano da resistenze all'interno del circuito relativo, causando le cadute di corrente al crescere della tensione applicata, come si nota nelle figure 9.2 e 9.3.

In seguito, i due moduli di rame sono stati testati in un unico modulo da sei celle in serie (modulo A+B). Anche in questo caso sono state effettuate due misure: nel primo caso i due moduli da tre celle sono stati collegati attraverso l'uso di un cavo elettrico e due morsetti (Test 5), mentre nel secondo caso è stato impiegato esclusivamente il nastro di Cu per i collegamenti ed un nastro non conduttivo utilizzato per migliorare la stabilità meccanica del dispositivo (Test 6).

Con le due misurazioni sono state ottenute le curve I-V in figura 9.5.

Analizzando i due test si evince una differenza minima nel comportamento del dispositivo, pertanto l'utilizzo del rame, nel caso di corretto contatto con gli strati di TCO, non comporta una sostanziale riduzione delle prestazioni dei moduli. Inoltre, essendo collegate in serie, la corrente è limitata dal modulo A, pertanto risulta inferiore rispetto a quella del solo modulo B.

In tabella 9.3 sono presentate le figure di merito del dispositivo ricavate dai due test.

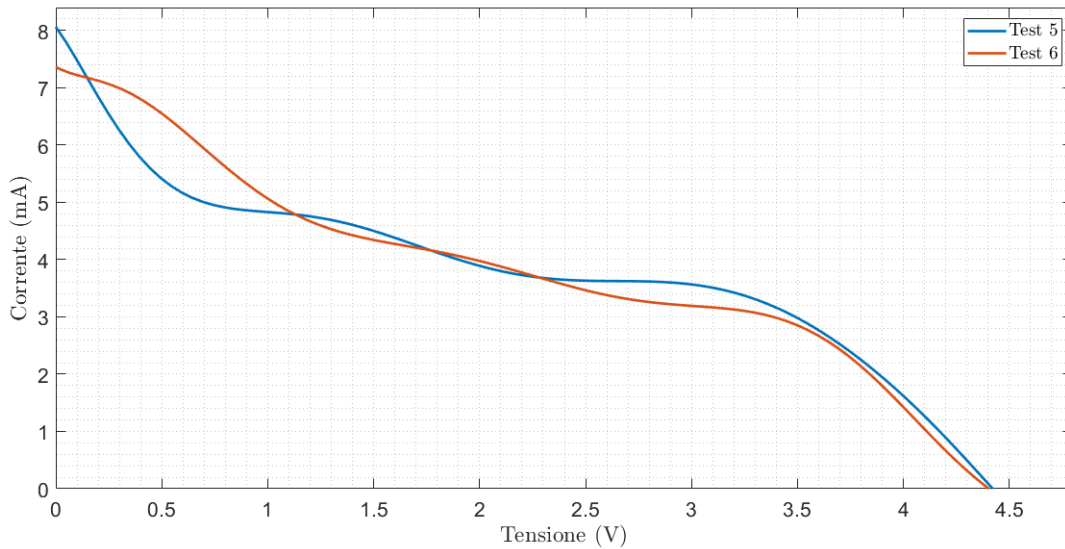


Figura 9.5: Curve I-V dei due moduli da tre celle collegate con cavo elettrico e con nastro di Cu.

Tabella 9.3: Parametri caratteristici ricavati dai test sul modulo A+B.

	Test	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Modulo A+B	5	6,69	4,42	10,16	53,59	1,54
	6	8,06	4,42	10,96	30,75	1,66

9.3 Modulo con cemento conduttivo a base di carbonio

Una nuova caratterizzazione è stata effettuata su un modulo di sei nuove celle collegate in serie mediante un cemento conduttivo al carbonio (modulo C). Dopo aver applicato il cemento sulle giunzioni delle celle, esse sono state mantenute in pressione per permettere ad esso di aderire bene ai substrati. La stabilità meccanica del dispositivo si è rivelata essere decisamente migliore rispetto a quella conferita dal nastro di Cu.

La misura all'interno del simulatore ha portato all'ottenimento delle curve I-V e P-V in figura 9.6.

Dalla curva I-V si nota la presenza di resistenze che, anche in questo caso, inducono riduzioni importanti della corrente. Esse sono associate a possibili celle non ottimizzate oppure alla resistenza intrinseca del cemento che limita il passaggio della carica da una cella all'altra.

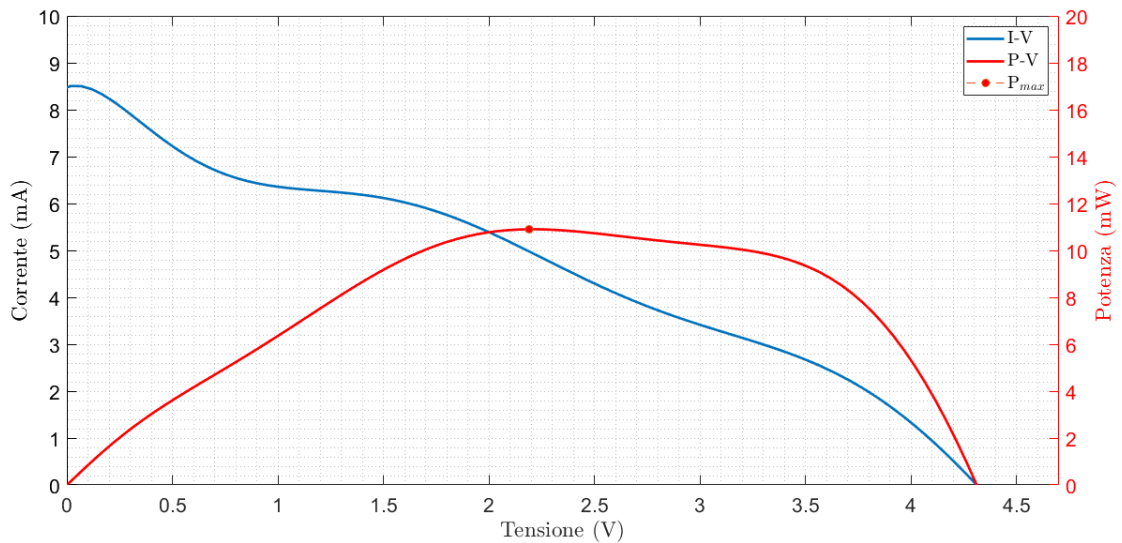


Figura 9.6: Curve I-V e P-V del modulo C, costituito da DSSCs collegate con cemento conduttivo a base di carbonio.

I parametri caratteristici del modulo sono presentati in tabella 9.4.

Tabella 9.4: Parametri caratteristici del modulo C.

	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Modulo C	8,48	4,31	10,90	29,84	1,70

9.4 Modulo con adesivo conduttivo epossidico

Un modulo di sei nuove DSSCs è stato prodotto, collegandole in serie attraverso l'applicazione di un adesivo conduttivo epossidico con particelle d'Ag (modulo D). Dopo la fase di asciugatura e presa dell'adesivo, il modulo ha dimostrato un'eccellente stabilità meccanica. Le misure effettuate sul modulo, purtroppo, non hanno però mostrato risultati idonei, ottenendo un modulo con la caratteristica I-V in figura 9.7.

Dalla figura si nota che viene generata corrente ma il non corretto funzionamento di una o più celle porta alla sua caduta repentina al crescere della tensione. La presenza di celle difettose potrebbe essere legata all'esposizione del modulo a 65°C per due ore, che potrebbe aver compromesso l'elettrolita, il Meltonix o il colorante stesso. Un altro motivo estremamente presumibile, che potrebbe spiegare il malfunzionamento del modulo, è legato all'adesivo stesso, che potrebbe

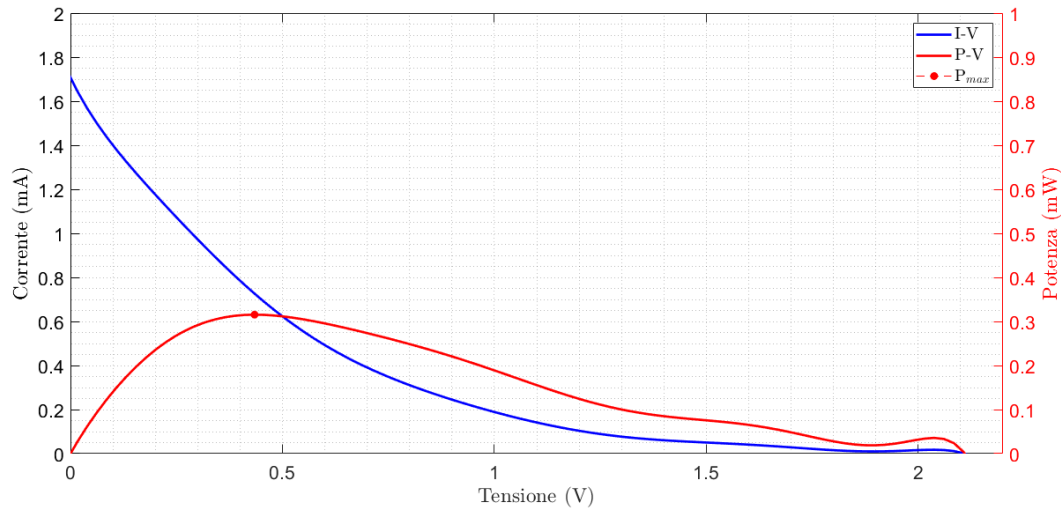


Figura 9.7: Curve I-V e P-V del modulo D, costituito da DSSCs collegate con adesivo conduttivo epossidico.

essersi interposto tra i due TCO della stessa cella, cortocircuitando fotoanodo e catodo durante la fase di applicazione o trasporto nel forno. In tabella 9.5, i dati caratteristici del modulo D.

Tabella 9.5: Parametri caratteristici del modulo D.

	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Modulo C	1,71	2,11	0,32	8,75	0,05

In virtù delle potenzialità dell'adesivo conduttivo e della stabilità meccanica del modulo confermata da questo esperimento, si rendono necessari ulteriori prove per verificare le prestazioni del dispositivo.

9.5 Secondo modulo con nastro di rame

Visti i risultati ottenuti con il primo modulo collegato con il nastro di rame, è stato prodotto un secondo modulo (modulo E) ottimizzato in modo da migliorarne le prestazioni. Ad esempio, come per il modulo B, dopo aver applicato il nastro di rame ed aver collegato le sei celle, le giunzioni sono state tenute sotto l'azione di una pressione costante per più di un'ora.

Successivamente, il modulo è stato posto all'interno del simulatore per la caratterizzazione, ottenendo le curve in figura 9.8 e i dati in tabella 9.6.

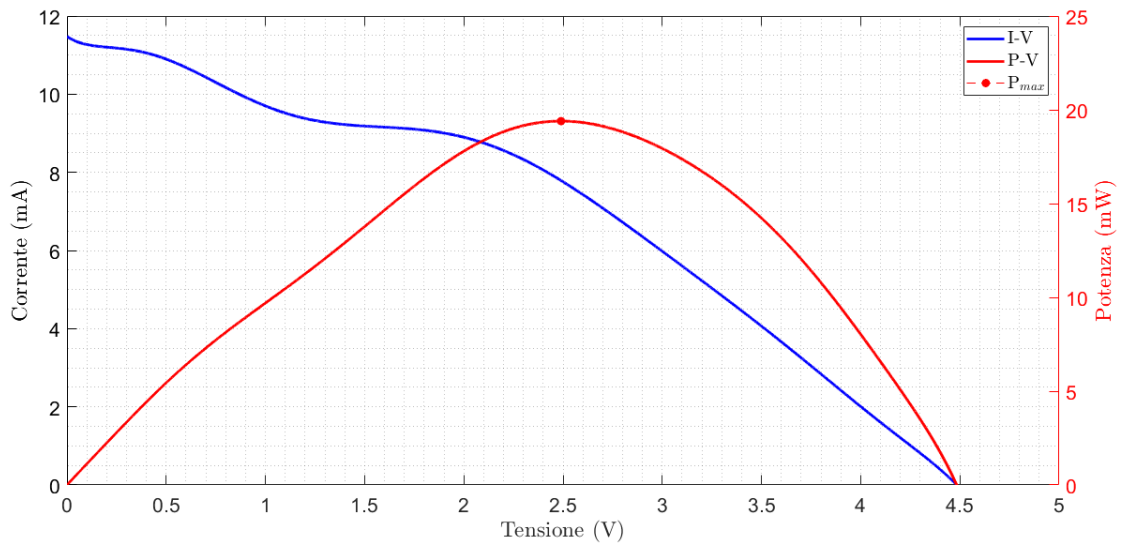


Figura 9.8: Curve I-V e P-V del modulo E, costituito da DSSCs collegate con nastro di rame.

Tabella 9.6: Parametri caratteristici del modulo E.

	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW)	FF (%)	η (%)
Modulo E	11,47	4,48	19,40	37,71	3,03

Dai dati risulta evidente che la diminuzione della resistenza ai contatti tra le celle sia stata significativa. Questo ha permesso di ottenere una corrente più elevata e stabile rispetto agli altri casi. Tuttavia, è rilevante osservare che il collegamento del modulo con il Keithley (durante la caratterizzazione) potrebbe aver manifestato una certa influenza su una delle giunzioni, soggetta a maggiore sollecitazione meccanica, risultando in una leggera diminuzione della corrente. L'impiego del nastro di Cu, infatti, permette di mantenere elevate prestazioni del dispositivo ma soffre la stabilità meccanica, che può essere migliorata dall'applicazione di una pressione costante per almeno un'ora.

9.6 Analisi dei risultati

Con l'obiettivo di sviluppare un modulo per celle solari di terza generazione (DSSCs) capace di fornire in modo efficiente la corrente richiesta dall'elettrolizzatore, questa tesi ha coinvolto la produzione di vari moduli. Durante questa fase, è stata ricercata la configurazione ottimale che potesse garantire un equilibrato compro-

messo tra le prestazioni del dispositivo e la sua stabilità meccanica. La stabilità meccanica è un fattore cruciale nell'ottica di integrare efficacemente i due dispositivi. La ricerca della configurazione ottimale non solo mira a massimizzare le prestazioni del modulo di celle solari, ma tiene altresì conto dell'importanza di garantire una robustezza meccanica sufficiente.

Dai test condotti è emerso che il nastro in rame è in grado di garantire le migliori performance al modulo, caratterizzato da $I_{sc} = 11,47$ mA e $V_{oc} = 4,48$ V, con un'efficienza di conversione η pari al 3%. Nonostante le ottime performance del dispositivo, esso risulta carente in termini di robustezza meccanica. Il nastro di Cu, infatti, non permette di avere un dispositivo facilmente maneggevole. Tuttavia, dalle prove è emerso che l'applicazione di una pressione costante sulle giunzioni delle celle solari per oltre un'ora migliora l'adesione del nastro agli strati di TCO. Questo non solo contribuisce a potenziare la stabilità meccanica, ma anche a migliorare le prestazioni, poiché un contatto più efficace riduce la resistenza ohmica all'interfaccia Cu-TCO.

Proseguendo con l'analisi delle soluzioni alternative, è da notare che è stato sperimentato anche un adesivo epossidico conduttivo. Il test condotto non ha permesso di determinare l'effettiva influenza dell'adesivo sulle prestazioni a causa della presenza di celle difettose o cortocircuiti derivanti dall'infiltrazione dell'adesivo tra gli strati di TCO.

Nonostante ciò, il dispositivo ha mostrato interessanti potenzialità, rendendo necessario condurre ulteriori test per valutarne l'efficacia. Dal punto di vista della robustezza meccanica, l'adesivo si è dimostrato eccellente, assicurando un modulo compatto e resistente meccanicamente. In previsione di futuri test, si raccomanda di lasciare fissare l'adesivo a temperatura ambiente per almeno 4 ore, evitando trattamenti termici che potrebbero compromettere gli altri componenti delle celle solari, sensibili alla temperatura.

Capitolo 10

Integrazione

Confrontando complessivamente tutti i dati raccolti è possibile pensare all'integrazione dei due dispositivi. In questo contesto, è importante valutare il punto di lavoro, cioè il punto ottimale in cui i due dispositivi riescono a collaborare in modo sinergico.

Poiché il modulo di celle solari è responsabile di fornire l'energia elettrica richiesta dall'elettrolizzatore, si procede con un confronto delle curve caratteristiche I-V di entrambi i dispositivi. Per l'integrazione è stato scelto il modulo E, con le prestazioni migliori, tra tutti i moduli, in termini di corrente fotogenerata ed efficienza di conversione, e l'elettrolizzatore con piastre personalizzate con il campione E, con il quale è stato possibile raggiungere efficienze faradiche per la produzione di CO più elevate. Le due curve sono riportate in figura 10.1.

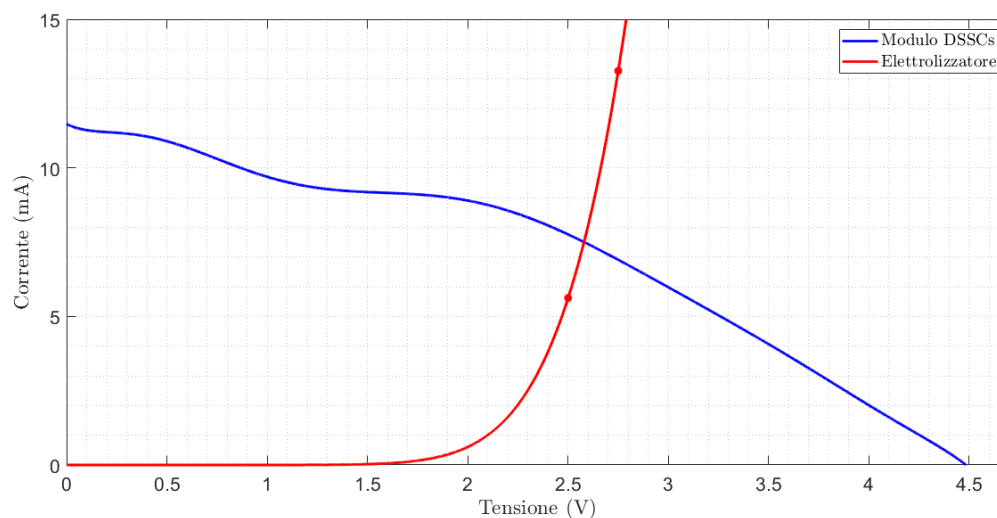


Figura 10.1: Curve I-V del modulo E (blu) e dell'elettrolizzatore personalizzato con il campione E (rosso).

Attraverso l'analisi delle curve I-V sovrapposte dei due dispositivi, è emerso che il punto di lavoro ottimale si colloca tra 2,5 V e 2,75 V, con una corrente di circa 7-8 mA. Questi risultati indicano che il modulo di celle DSSCs è in grado di fornire l'energia necessaria all'elettrolizzatore in queste specifiche condizioni.

Particolarmente rilevante è il fatto che, in tali circostanze, l'elettrolizzatore mostra le sue migliori performance, con l'efficienza faradica per la produzione di CO pari a 62% (a 2,75 V).

È interessante osservare che l'accoppiamento tra elettrolizzatore e modulo di DSSCs è possibile anche con il reattore commerciale. Infatti, dalla figura 10.2, è possibile ricavare il punto di lavoro per i due dispositivi.

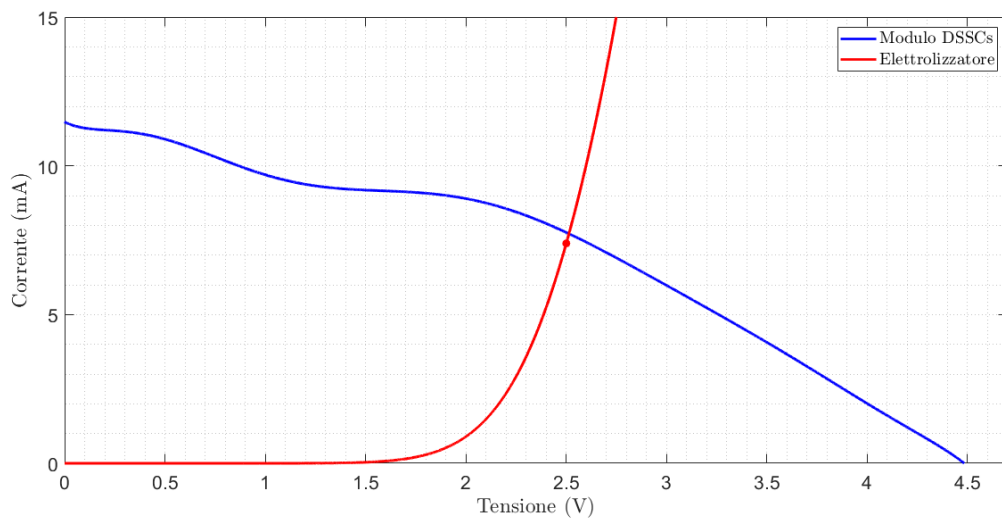


Figura 10.2: Curve I-V del modulo E (blu) e dell'elettrolizzatore commerciale con il campione C (rosso).

In questo caso il punto di lavoro è a 2,5 V con intensità di corrente pari a circa 7-8 mA. Anche per questa tipologia di elettrolizzatore, il punto corrisponde esattamente alla più alta FE_{CO} ottenuta, pari a 59%.

Basandosi sull'analisi dettagliata dei risultati ottenuti nella valutazione della fattibilità di integrazione tra l'elettrolizzatore a bicarbonato in configurazione MEA e un modulo di celle DSSC, è possibile avanzare verso la fase operativa del progetto. Pertanto, è possibile proporre la progettazione di una piastra anodica (dell'elettrolizzatore) ottimizzata per fungere da catodo per le celle solari, garantendo così un'accoppiata sinergica ed efficiente tra i due dispositivi e consentendo di raggiungere l'obiettivo cruciale preposto di cattura (grazie al utilizzo del bicarbonato) e conversione della CO_2 , alimentata da energia pulita. Questa attività sarà ogget-

to di un futuro lavoro da parte dei ricercatori operanti al *Center for Sustainable Future Technologies* dell'IIT.

Conclusioni

Dal lavoro di tesi e dalle analisi effettuate è emersa la fattibilità dell'integrazione tra un elettrolizzatore a bicarbonato in configurazione MEA e un modulo di celle DSSC. Lo scopo del lavoro è stato quello di combinare in un unico processo la cattura e la riduzione della CO₂ alimentate da energia solare.

Il successo di questa integrazione è stato possibile grazie a un'ottimizzazione accurata dei componenti dell'elettrolizzatore, tra cui le caratteristiche del catodo (ad esempio porosità, carico di catalizzatore e proprietà superficiali), la differenza di spessore tra il *gasket* e il catodo, e l'area totale dei canali di flusso. Utilizzando l'elettrolizzatore personalizzato con area totale dei canali di flusso pari a 2 cm², un substrato a base di fibre di carbonio con un film idrofobico di PTFE e carico di Ag di 225 μg/cm² ed uno spessore doppio rispetto al *gasket*, è stato possibile catalizzare la reazione di conversione da CO₂ a CO, ottenendo un'efficienza faradica del 62% con tensione pari a 2,75 V e circa 7 mA di corrente.

Dall'altro lato, il modulo di DSSCs è stato perfezionato impiegando sei celle in serie, ciascuna con un'area attiva quadrata pari a circa 1,1 cm². Il collegamento tra le celle, oggetto di valutazione in questa ricerca, è stato migliorato utilizzando un nastro di rame e applicando una pressione costante per oltre un'ora. Il risultato più significativo di questo dispositivo è la capacità di generare la corrente necessaria all'elettrolizzatore per operare nelle sue condizioni ottimali.

Questi dati sottolineano il potenziale di questa configurazione specifica per applicazioni future nel contesto della cattura, riduzione della CO₂ e generazione sostenibile di prodotti utili. Inoltre, la correlazione tra tensione di lavoro e efficienza faradica sottolinea l'importanza critica di considerazioni come il punto di lavoro ottimale nella progettazione e nell'ottimizzazione di sistemi di questo genere. Questi risultati costituiscono una base solida per ulteriori ricerche e sviluppi nell'ambito delle celle solari di terza generazione integrate con elettrolizzatori per la produzione di prodotti utili.

Le prossime fasi di studio potrebbero esplorare approfondimenti nell'ottimizzare l'impiego di substrati idrofilici, con Ag depositato, che possano garantire valori di efficienza faradica per la produzione di CO superiori, avvicinandosi al 100%. Per

farlo, è necessario ingegnerizzare l'elettrolizzatore in modo da evitare soprattutto il problema del trasporto di massa della CO_2 . Inoltre, focalizzandosi sul modulo di DSSCs, è essenziale ricercare delle soluzioni efficaci in modo da permettere una buona stabilità meccanica, nell'ottica di produrre un modulo capace di garantire elevate prestazioni (come nel caso di impiego del nastro di Cu) che riesca a sostenersi autonomamente.

Orientando lo sguardo al futuro, è possibile applicare il seguente studio nella produzione di un dispositivo integrato (elettrolizzatore-modulo). Come evidenziato in questo lavoro, i due dispositivi sono in grado di lavorare sinergicamente. Sulla base di questo, si suggerisce la progettazione di una nuova piastra metallica che svolga la funzione di *flow plate* per il catalizzatore. In particolare, la suddetta piastra dovrà essere allungata in modo da essere anche parte integrante del modulo. Nello specifico, potrà fungere da catodo per l'ultima cella solare della serie, in modo da fornire direttamente all'elettrolizzatore la corrente fotogenerata dall'intero modulo.

Bibliografia

- [1] Houghton j. Global warming. *Rep Progr Phys* 2005;68:1343-403. <https://doi.org/10.1088//0034-4885/68/6/r02>
- [2] Cook J, Nuccitelli D, Green SA, Richardson M, Winkler B, Painting R, et al. Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature. *Environ Res Lett* 2013;8:024024. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/2/024024>
- [3] Scripps Institution of Oceanography. The Keeling Curve. 2023, June. <https://keelingcurve.ucsd.edu/>
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2023). Technical Summary. In *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 35-144). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781009157896.002
- [5] Connell Sean D., Kroeker Kristy J., Fabricius Katharina E., Kline David I. and Russell Bayden D. 2013 The other ocean acidification problem: CO₂ as a resource among competitors for ecosystem dominance *Phil. Trans. R. Soc.* B3682012044220120442 <http://doi.org/10.1098/rstb.2012.0442>
- [6] Valluri S., Claremboux V., Kawatra S. (2022). Opportunities and challenges in CO₂ utilization. *Journal of Environmental Sciences*, 113, 322–344. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2021.05.043>
- [7] Aien, M.; Mahdavi, O. On the Way of Policy Making to Reduce the Reliance of Fossil Fuels: Case Study of Iran. *Sustainability* 2020, 12, 10606. <https://doi.org/10.3390/su122410606>
- [8] Quan, Weiwei; Lin, Yingbin; Luo, Yongjin; Huang, Yiyin. (2021). Electrochemical CO₂ Reduction on Cu: Synthesis-Controlled Structure Preference and Selectivity. *Advanced Science*. 8. 10.1002/adv.202101597

- [9] Xu, D., Li, K., Jia, B., Sun, W., Zhang, W., Li, X., Ma, T. (2022). Electrocatalytic CO₂ reduction towards industrial applications. *Carbon Energy*, 5(1). <https://doi.org/10.1002/cey2.230>
- [10] Gao, Fei-Yue, Bao, Rui-Cheng, Gao, Min-Rui, Yu, Shu-Hong. Electrochemical CO₂-to-CO conversion: electrocatalysts, electrolytes, and electrolyzers. 2020. 15458. *Journal of Materials Chemistry A*. J. Mater. Chem. A. 8, 31. The Royal Society of Chemistry. 2050-7488. 10.1039/D0TA03525D. <http://dx.doi.org/10.1039/D0TA03525D>
- [11] Rainer Küngas 2020 *J. Electrochem. Soc.* 167 044508. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7099
- [12] Welch, A. J., Dunn, E., Duchene, J. S., Atwater, H. A. (2020). Bicarbonate or Carbonate Processes for Coupling Carbon Dioxide Capture and Electrochemical Conversion. In *ACS Energy Letters* (Vol. 5, Issue 3, pp. 940–945). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00234>
- [13] Vibbert H. B., Park Ah-Hyung A. (2022). Harvesting, storing, and converting carbon from the ocean to create a new carbon economy: Challenges and opportunities. *Frontiers in Energy Research*, doi: 10.103389/fenrg.2022.999307
- [14] Adarsh KS, Chandrasekaran N, Chakrapani V. In-situ Spectroscopic Techniques as Critical Evaluation Tools for Electrochemical Carbon dioxide Reduction: A Mini Review. *Front Chem.* 2020 Mar 20;8:137. doi: 10.3389/fchem.2020.00137
- [15] Nitopi, S., Bertheussen, E., Scott, S. B., Liu, X., Engstfeld, A. K., Horch, S., Seger, B., Stephens, I. E. L., Chan, K., Hahn, C., Nørskov, J. K., Jaramillo, T. F., Chorkendorff, I. (2019). Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. In *Chemical Reviews* (Vol. 119, Issue 12, pp. 7610–7672). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>
- [16] Aaron M. Appel, John E. Bercaw, Andrew B. Bocarsly, Holger Dobbek, Daniel L. DuBois, Michel Dupuis, James G. Ferry, Etsuko Fujita, Russ Hille, Paul J. A. Kenis, Cheryl A. Kerfeld, Robert H. Morris, Charles H. F. Peden, Archie R. Portis, Stephen W. Ragsdale, Thomas B. Rauchfuss, Joost N. H. Reek, Lance C. Seefeldt, Rudolf K. Thauer, and Grover L. Waldrop *Chemical Reviews* 2013 113 (8), 6621-6658 DOI: 10.1021/cr300463y

- [17] Etim UJ, Zhang C, Zhong Z. Impacts of the Catalyst Structures on CO₂ Activation on Catalyst Surfaces. *Nanomaterials (Basel)*. 2021 Nov 30;11(12):3265. doi: 10.3390/nano11123265
- [18] H. Narayanan, H. Nair, B. Viswanathan. (2017). On the current status of the mechanistic aspects of Photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Indian Journal of Chemistry Section a*. 56. 251-269
- [19] Kailyn Y. Cohen, Rebecca Evans, Stephanie Dulovic, and Andrew B. Bocarsly *Accounts of Chemical Research* 2022 55 (7), 944-954 DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00643
- [20] Zhang, W., Hu, Y., Ma, L., Zhu, G., Wang, Y., Xue, X., Chen, R., Yang, S., Jin, Z. (2018). Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. In *Advanced Science (Vol. 5, Issue 1)*. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>
- [21] Michael L. Pegis, John A. S. Roberts, Derek J. Wasylenko, Elizabeth A. Mader, Aaron M. Appel, and James M. Mayer *Inorganic Chemistry* 2015 54 (24), 11883-11888 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02136
- [22] Qiao, J., Liu, Y., Zhang, J. (Eds.). (2016). *Electrochemical reduction of carbon dioxide: fundamentals and technologies*. CRC press.
- [23] Jitaru, Maria. (2007). *Electrochemical carbon dioxide reduction - Fundamental and applied topics*. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 42. 333-344
- [24] Reginaldo J. Gomes, Chris Birch, Morgan M. Cencer, Chenyang Li, Seoung-Bum Son, Ira D. Bloom, Rajeev S. Assary, and Chibueze V. Amanchukwu *The Journal of Physical Chemistry C* 2022 126 (32), 13595-13606 DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03321
- [25] Meenesh R. Singh, Youngkook Kwon, Yanwei Lum, Joel W. Ager III, and Alexis T. Bell *Journal of the American Chemical Society* 2016 138 (39), 13006-13012 DOI: 10.1021/jacs.6b07612
- [26] J. Wu, F. G. Risalvato, F. Ke, P. J. Pellechia, X. Zhou. *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide I. Effects of the Electrolyte on the Selectivity and Activity with Sn Electrode*. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. <https://dx.doi.org/10.1149/2.049207jes>
- [27] Ana Sofia Varela, Matthias Kroschel, Tobias Reier, Peter Strasser, *Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte*

- concentration and the importance of the local pH, *Catalysis Today*, Volume 260, 2016, Pages 8-13, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.009>
- [28] Kortlever, R., Tan, K.H., Kwon, Y. et al. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. *J Solid State Electrochem* 17, 1843–1849 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2100-9>
- [29] Sujik Hong, Seunghwa Lee, Sohaeng Kim, Jae Kwang Lee, Jaeyoung Lee, Anion dependent CO/H₂ production ratio from CO₂ reduction on Au electro-catalyst, *Catalysis Today*, Volume 295, 2017, Pages 82-88, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.063>
- [30] M. König, J. Vaes, E. Klemm, D. Pant, Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO₂, *iScience*, Volume 19, 2019, Pages 135-160, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.07.014>
- [31] Akansha Goyal, Giulia Marcandalli, Vladislav A. Mints, and Marc T. M. Koper *Journal of the American Chemical Society* 2020 142 (9), 4154-4161 DOI: 10.1021/jacs.9b10061
- [32] P. Bumroongsakulsawat, G.H. Kelsall, Effect of solution pH on CO: formate formation rates during electrochemical reduction of aqueous CO₂ at Sn cathodes, *Electrochimica Acta*, Volume 141, 2014, Pages 216-225, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.057>
- [33] Luo, T., Liu, K., Fu, J., Chen, S., Li, H., Pan, H. and Liu, M. (2023), Electric Double Layer Structure in Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Adv. Energy Sustainability Res.*, 4: 2200148. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200148>
- [34] Gonella, G., Backus, E.H.G., Nagata, Y. et al. Water at charged interfaces. *Nat Rev Chem* 5, 466–485 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00293-2>
- [35] D. Bhattacharyya, P. Videla, M. Cattaneo, V. Batista, T. Lian, C. Kubiak. (2021). Vibrational Stark Shift Spectroscopy of Catalysts under the Influence of Electric Fields at Electrode-Solution Interfaces. *Chemical Science*. 12. 10.1039/D1SC01876K
- [36] Jianan Erick Huang et al., CO₂ electrolysis to multicarbon products in strong acid. *Science* 372, 1074-1078 (2021). DOI: 10.1126/science.abg6582
- [37] Lei Yuan, Shaojuan Zeng, Xiangping Zhang, Xiaoyan Ji, Suojiang Zhang, Advances and challenges of electrolyzers for large-scale CO₂ electroreduction, *Materials Reports: Energy*, Volume 3, Issue 1, 2023, 100177, ISSN 2666-9358, <https://doi.org/10.1016/j.matre.2023.100177>

- [38] M.S. Sajna, Sifani Zavahir, Anton Popelka, Peter Kasak, Ali Al-Sharshani, Udeogu Onwusogh, Miao Wang, Hyunwoong Park, Dong Suk Han, Electrochemical system design for CO₂ conversion: A comprehensive review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 11, Issue 5, 2023, 110467, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110467>
- [39] Wu, Y., Cao, S., Hou, J., Li, Z., Zhang, B., Zhai, P., Zhang, Y., Sun, L., Rational Design of Nanocatalysts with Nonmetal Species Modification for Electrochemical CO₂ Reduction. *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2000588. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1002/aenm.202000588>
- [40] Shuang Zong, Aibing Chen, Marek Wiśniewski, Lebohang Macheli, Linda L. Jewell, Diane Hildebrandt, Xinying Liu, Effect of temperature and pressure on electrochemical CO₂ reduction: A mini review, *Carbon Capture Science & Technology*, Volume 8, 2023, 100133, <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100133>.
- [41] Devin T. Whipple and Paul J. A. Kenis *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010 1 (24), 3451-3458 DOI: 10.1021/jz1012627
- [42] M.S. Sajna, Sifani Zavahir, Anton Popelka, Peter Kasak, Ali Al-Sharshani, Udeogu Onwusogh, Miao Wang, Hyunwoong Park, Dong Suk Han, Electrochemical system design for CO₂ conversion: A comprehensive review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 11, Issue 5, 2023, 110467, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110467>
- [43] Pei, Y, Zhong, H, Jin, F. A brief review of electrocatalytic reduction of CO₂—Materials, reaction conditions, and devices. *Energy Sci Eng.* 2021; 9: 1012–1032. <https://doi.org/10.1002/ese3.935>
- [44] Martín, A. J., Larrazábal, G. O., Pérez-Ramírez, J. (2015). Towards sustainable fuels and chemicals through the electrochemical reduction of CO₂: Lessons from water electrolysis. In *Green Chemistry* (Vol. 17, Issue 12, pp. 5114–5130). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5gc01893e>
- [45] Gao Dunfeng, Wei Pengfei, Li Hefei, Lin Long, Wang Guoxiong, Bao Xinhe. Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO₂ Reduction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, ;2021, 37(5): 200902. doi: 10.3866/PKU.WHXB202009021
- [46] Hernandez Aldave, Sandra; Andreoli, Enrico. (2020). Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolysers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities. *Catalysts*. 10. 713. [10.3390/catal10060713](https://doi.org/10.3390/catal10060713).

- [47] Zhang, W. J., Hu, Y., Ma, L. B., Zhu, G. Y., Wang, Y. R., Xue, X. L., Chen, R. P., Yang, S. Y., Jin, Z., *Adv. Sci.* 2018, 5, 1700275. <https://doi.org/10.1002/advs.398>
- [48] Floriane Lucile, Pierre Cézac, François Contamine, Jean-Paul Serin, Deborah Houssin, and Philippe Arpentinier *Journal of Chemical & Engineering Data* 2012 57 (3), 784-789 DOI: 10.1021/je200991x
- [49] Burdyny, T.; Smith, W.A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 1442–1453
- [50] Drew Higgins, Christopher Hahn, Chengxiang Xiang, Thomas F. Jaramillo, and Adam Z. Weber *ACS Energy Letters* 2019 4 (1), 317-324 DOI: 10.1021/acseenergylett.8b02035
- [51] Lin R, Guo J, Li X, Patel P, Seifitokaldani A. Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalysts.* 2020; 10(5):473. <https://doi.org/10.3390/catal10050473>
- [52] Matthew Jouny, Wesley Luc, and Feng Jiao *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018 57 (6), 2165-2177 DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03514
- [53] Lin, R.; Guo, J.; Li, X.; Patel, P.; Seifitokaldani, A. Electrochemical Reactors for CO₂ Conversion. *Catalysts* 2020, 10, 473. <https://doi.org/10.3390/catal10050473>
- [54] Lei Yuan, Shaojuan Zeng, Xiangping Zhang, Xiaoyan Ji, Suojiang Zhang, Advances and challenges of electrolyzers for large-scale CO₂ electroreduction, *Materials Reports: Energy*, Volume 3, Issue 1, 2023, 100177, <https://doi.org/10.1016/j.matre.2023.100177>
- [55] Gao, Dunfeng; Wei, Pengfei; Li, Hefei; Lin, Long; Wang, Guoxiong; Bao, Xinh. (2021). Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA.* 37. 2009021. 10.3866/PKU.WHXB202009021
- [56] W. Guo, S. Liu, X. Tan, R. Wu, X. Yan, C. Chen, Q. Zhu, L. Zheng, J. Ma, J. Zhang, Y. Huang, X. Sun, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 21979
- [57] B. Endrődi, G. Bencsik, F. Darvas, R. Jones, K. Rajeshwar, C. Janáky, Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 62, 2017, Pages 133-154, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.005>

- [58] Hui S, Shaigan N, Neburchilov V, Zhang L, Malek K, Eikerling M, Luna PD. Three-Dimensional Cathodes for Electrochemical Reduction of CO₂: From Macro- to Nano-Engineering. *Nanomaterials*. 2020; 10(9):1884. <https://doi.org/10.3390/nano10091884>
- [59] Kailun Yang, Recep Kas, Wilson A. Smith, and Thomas Burdyny *ACS Energy Letters* 2021 6 (1), 33-40 DOI: 10.1021/acseenergylett.0c02184
- [60] Daniele Sassone. Single metal atom catalysts for the electrochemical reduction of CO₂ [tesi di dottorato]. Torino: Politecnico di Torino, 2022
- [61] Reinisch, D., Schmid, B., Martić, N., Krause, R., Landes, H., Hanebuth, M., Mayrhofer, K. & Schmid, G. (2020). Various CO₂-to-CO Electrolyzer Cell and Operation Mode Designs to avoid CO₂-Crossover from Cathode to Anode. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 234(6), 1115-1131. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1480>
- [62] S. S. Bhargava, F. Proietto, D. Azmoodeh, E. R. Cofell, D. A. Henckel, S. Verma, C. J. Brooks, A. A. Gewirth, P. J. A. Kenis, *ChemElectroChem* 2020, 7, 2001. <https://doi.org/10.1002/celec.202000089>
- [63] Ma, W., Xie, S., Liu, T. et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ to ethylene and ethanol through hydrogen-assisted C–C coupling over fluorine-modified copper. *Nat Catal* 3, 478–487 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0450-0>
- [64] Gao, Dunfeng & Wei, Pengfei & Li, Hefei & Lin, Long & Wang, Guoxiong & Bao, Xinhe. (2021). Designing Electrolyzers for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA*. 37. 2009021. 10.3866/PKU.WHXB202009021.
- [65] Wakerley, David & Lamaison, Sarah & Wicks, Joshua & Clemens, Auston & Feaster, Jeremy & Corral, Daniel & Jaffer, Shaffiq & Sarkar, Amitava & Fontecave, Marc & Duoss, Eric & Baker, Sarah & Sargent, Edward & Jaramillo, Thomas & Hahn, Christopher. (2022). Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO₂ electrolyzers. *Nature Energy*. 7. 1-14. 10.1038/s41560-021-00973-9.
- [66] Lorenz M. Baumgartner, Christel I. Koopman, Antoni Forner-Cuenca, and David A. Vermaas *ACS Applied Energy Materials* 2022 5 (12), 15125-15135 DOI: 10.1021/acsaem.2c02783

- [67] Hernandez-Aldave S, Andreoli E. Fundamentals of Gas Diffusion Electrodes and Electrolysers for Carbon Dioxide Utilisation: Challenges and Opportunities. *Catalysts*. 2020; 10(6):713. <https://doi.org/10.3390/catal10060713>
- [68] Vass Á, Kormányos A, Kószó Z, Endródi B, Janáky C. Anode Catalysts in CO₂ Electrolysis: Challenges and Untapped Opportunities. *ACS Catal*. 2022 Jan 21;12(2):1037-1051. doi: 10.1021/acscatal.1c04978. Epub 2022 Jan 4. PMID: 35096466; PMCID: PMC8787754
- [69] Subramanian S, Yang K, Li M, Sassenburg M, Abdinejad M, Irtem E, Middelkoop J, Burdyny T. Geometric Catalyst Utilization in Zero-Gap CO₂ Electrolyzers. *ACS Energy Lett*. 2022 Nov 28;8(1):222-229. doi: 10.1021/acsenenergylett.2c02194. PMID: 36660371; PMCID: PMC9841604
- [70] Bhavin Siritanaratkul, Mark Forster, Francesca Greenwell, Preetam K. Sharma, Eileen H. Yu, and Alexander J. Cowan *Journal of the American Chemical Society* 2022 144 (17), 7551-7556. DOI: 10.1021/jacs.1c13024
- [71] Yuguang C. Li, Geonhui Lee, Tiange Yuan, Ying Wang, Dae-Hyun Nam, Ziyun Wang, F. Pelayo García de Arquer, Yanwei Lum, Cao-Thang Dinh, Oleksandr Voznyy, and Edward H. Sargent. *ACS Energy Letters* 2019 4 (6), 1427-1431. DOI: 10.1021/acsenenergylett.9b00975
- [72] Habibzadeh, F., Mardle, P., Zhao, N. et al. Ion Exchange Membranes in Electrochemical CO₂ Reduction Processes. *Electrochem. Energy Rev.* 6, 26 (2023). <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00183-9>
- [73] Endródi, B., Samu, A., Kecsenovity, E. et al. Operando cathode activation with alkali metal cations for high current density operation of water-fed zero-gap carbon dioxide electrolysers. *Nat Energy* 6, 439–448 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00813-w>
- [74] Simons, R., Khanarian, G. Water dissociation in bipolar membranes: Experiments and theory. *J. Membranes Biol.* 38, 11–30 (1978). <https://doi.org/10.1007/BF01875160>
- [75] Pärnamäe, Ragne & Mareev, S.A. & Nikonenko, Victor & Melnikov, S. & Sheldeshov, N. & Zabolotskii, V. & Hamelers, H.V.M. & Tedesco, Michele. (2020). Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications. *Journal of Membrane Science*. 617. 118538. 10.1016/j.memsci.2020.118538.
- [76] Hannah Ritchie, Max Roser and Pablo Rosado (2022) - "Energy". Published online at OurWorldInData.org. <https://ourworldindata.org/energy>

- [77] Adriano Sacco. Novel Dye-sensitized Solar Cell architecture based on microfluidic housing system [tesi di dottorato]. Torino: Politecnico di Torino, 2013
- [78] <https://www.e-education.psu.edu/meteo300/node/683>
- [79] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>
- [80] Bjørn Petter Jelle, Christer Breivik, Hilde Drolsum Røkenes, Building integrated photovoltaic products: A state-of-the-art review and future research opportunities, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 100, 2012, Pages 69-96, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.12.016>
- [81] Alexandre Dal Pai, João F. Escobedo, Dinival Martins, Érico T. Teramoto, Analysis of Hourly Global, Direct and Diffuse Solar Radiations Attenuation as a Function of Optical Air Mass, *Energy Procedia*, Volume 57, 2014, Pages 1060-1069, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.091>
- [82] S. M. Sze, *The Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley, New York, 1969) pp. 12-20.
- [83] Xakalashé, Buhle; Tangstad, Merete. (2011). Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells
- [84] Kim S, Hoang VQ, Bark CW. Silicon-Based Technologies for Flexible Photovoltaic (PV) Devices: From Basic Mechanism to Manufacturing Technologies. *Nanomaterials* (Basel). 2021 Nov 3;11(11):2944. doi: 10.3390/nano11112944
- [85] Green, M.A. (2009), The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 17: 183-189. <https://doi.org/10.1002/pip.892>
- [86] Pirmin Preis, Florian Buchholz, Pedro Diaz-Perez, Joachim Glatz-Reichenbach, Christoph Peter, Stefan Schmitt, Jens Theobald, Kristian Peter, Anne-Karin Søliland, Towards 20% Solar Cell Efficiency Using Silicon from Metallurgical Process Route, *Energy Procedia*, Volume 55, 2014, Pages 589-595, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.030>
- [87] Belghachi, A. (2015). Theoretical Calculation of the Efficiency Limit for Solar Cells. *InTech*. doi: 10.5772/58914
- [88] G. M. J. Kerr, A. Cuevas and P. Campbell, "Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, pp. 97-104, 2003

- [89] Alsema, E.A. (2003). Energy Pay-Back Time and CO₂ emissions of Photovoltaic Systems
- [90] V. Muteri, M. Cellura, D. Curto, V. Franzitta, S. Longo, M. Mistretta, M.L. Parisi. (2020). Review on Life Cycle Assessment of Solar Photovoltaic Panels. *Energies*. 13. 252. [10.3390/en13010252](https://doi.org/10.3390/en13010252).
- [91] Gavin Conibeer, Third-generation photovoltaics, *Materials Today*, Volume 10, Issue 11, 2007, Pages 42-50, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70278-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70278-X)
- [92] Jean, J., Brown, P. R., Jaffe, R. L., Buonassisi, T. & Bulović, V. Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* 8, 1200–1219 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4EE04073B>
- [93] M. Nakamura, Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., and Sugimoto, H., “Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, pp. 1863-1867, 2019. [10.1109/JPHOTOV.2019.2937218](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218).
- [94] T. Hossain, M.K. Sobayel, F.T. Munna, S. Islam, H.I. Alkhamash, Khaled Althubeiti, S.M. Jahangir Alam, K. Techato, Md. Akhtaruzzaman, M.J. Rashid, Tuning the bandgap of Cd_{1-x}Zn_xS (x = 0 1) buffer layer and CIGS absorber layer for obtaining high efficiency, *Superlattices and Microstructures*, Volume 161, 2022, 107100, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107100>
- [95] D. Chi , S. Qu , Z. Wang and J. Wang , *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2 , 4383. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TC00003J>
- [96] Shah N, Shah AA, Leung PK, Khan S, Sun K, Zhu X, Liao Q. A Review of Third Generation Solar Cells. *Processes*. 2023; 11(6):1852. <https://doi.org/10.3390/pr11061852>
- [97] Thomas Kirchartz, Pascal Kaienburg, and Derya Baran *The Journal of Physical Chemistry C* 2018 122 (11), 5829-5843 DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b01598](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01598)
- [98] <https://www.alternative-energy-tutorials.com/photovoltaics/solar-cell-i-v-characteristic.html>
- [99] Al-Ezzi AS, Ansari MNM. Photovoltaic Solar Cells: A Review. *Applied System Innovation*. 2022; 5(4):67. <https://doi.org/10.3390/asi5040067>
- [100] B. Y. Qi and J. Z. Wang. Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem*, 2013, 15 , 8972. DOI <https://doi.org/10.1039/C3CP51383A>

- [101] Hemam, Rachna & Bisen, Omeshwari & Nanda, Sankalpa & Nandan, Ravi & Nanda, Karuna. (2021). Internal versus external quantum efficiency of luminescent materials, photovoltaic cells, photodetectors and photoelectrocatalysis. *Current Science*. 121. 10.18520/cs/v121/i7/894-898
- [102] Md. K. Nazeeruddin, Etienne Baranoff, Michael Grätzel, Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*, Volume 85, Issue 6, 2011, Pages 1172-1178, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018>
- [103] Michael Grätzel *Inorganic Chemistry* 2005 44 (20), 6841-6851 DOI: 10.1021/ic0508371
- [104] Toshiro Maruyama, Kunihiro Fukui, Indium tin oxide thin films prepared by chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, Volume 203, Issue 2, 1991, Pages 297-302, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90137-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90137-M)
- [105] Francis, O. and Ikenna, A. (2021) Review of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSCs) Development. *Natural Science*, 13, 496-509. doi: 10.4236/ns.2021.1312043.
- [106] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis, *Materials Research Bulletin*, Volume 44, Issue 7, 2009, Pages 1458-1461, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.02.019>
- [107] Choi WJ, Kwak DJ, Park CS, Sung YM. Characterization of transparent conductive ITO, ITiO, and FTO films for application in photoelectrochemical cells. *J Nanosci Nanotechnol*. 2012 Apr;12(4):3394-7. doi: 10.1166/jnn.2012.5571. PMID: 22849131
- [108] Tontapha Sarawut, Uppachai Pikaned, Amornkitbamrung Vittaya. Fabrication of Functional Materials for Dye-sensitized Solar Cells. *Frontiers in Energy Research*. Vol. 9, 2021. doi: 10.3389/fenrg.2021.641983
- [109] H. P. Wante, S. L Yap, J. Aidan, A. Alkasim. Fabrication and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) using Flexible Non-conductive Polyetherimide (PEI) Polymer Substrate. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2020, Volume 11, Issue 10, Page 1744-1753
- [110] Yeoh, M.-E., and Chan, K.-Y. (2017) Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review. *Int. J. Energy Res.*, 41: 2446–2467. doi: 10.1002/er.3764

- [111] Fujihara, K & Kumar, A & Jose, Rajan & Uchida, Satoshi. (2007). Spray Deposition of Electrospun TiO₂ Nanorods for Dye-Sensitized Solar Cell. *Nanotechnology*. 18. 365709. [10.1088/0957-4484/18/36/365709](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365709).
- [112] Clifford, John & Martínez-Ferrero, Eugenia & Viterisi, Aurélien & Palomares, Emilio. (2010). Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chemical Society reviews*. 40. 1635-46. [10.1039/b920664g](https://doi.org/10.1039/b920664g)
- [113] Arrigo Calzolari, Alice Ruini, and Alessandra Catellani *Journal of the American Chemical Society* 2011 133 (15), 5893-5899 DOI: [10.1021/ja1101008](https://doi.org/10.1021/ja1101008)
- [114] Sharma, K., Sharma, V. & Sharma, S.S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res Lett* 13, 381 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- [115] Cicero, Giancarlo & Musso, Giorgia & Lamberti, Andrea & Camino, Bruno & Bianco, Stefano & Pugliese, Diego & Risplendi, Francesca & Sacco, Adriano & Shahzad, Nadia & Ferrari, Anna & Ballarin, Barbara & Barolo, Claudia & Elena, Tresso & Caputo, Giuseppe. (2013). Combined experimental and theoretical investigation of the hemi-squaraine/TiO₂ interface for dye sensitized solar cells. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 15. [10.1039/c3cp50559f](https://doi.org/10.1039/c3cp50559f)
- [116] Reagan BO, Gratzel M. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991; 353:737–739
- [117] Nazeruddin MK, Kay A, Podicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂ bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 1993; 115:6382–6390
- [118] Nazeeruddin MK, Angelis FD, Fantacci S, et al. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society* 2005; 127:16835–16847
- [119] Sekar, N., Gehlot, V.Y. Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments. *Reson* 15, 819–831 (2010). <https://doi.org/10.1007/s12045-010-0091-8>
- [120] Zhang, Xiaodan & Liao, Wenming & Mu, Wei & Zheng, Dajiang & Zhou, Yusheng & Xue, Bailiang & Liu, Wei & Lin, Zhiqun & Deng, Yulin. (2014). Rational design of hybrid dye-sensitized solar cells composed of double-layered

- photoanodes with enhanced power conversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*. 10.1039/C4TA02232G
- [121] Shalini, S. & Balasundaraprabhu, R. & Thandalam, Satish & Prabavathy, N. & Sundaram, Senthilarasu & Prasanna, S. (2016). Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review: Sensitizers for DSSC. *International Journal of Energy Research*. 40. 10.1002/er.3538.
- [122] Jena, Ajay & Mohanty, Shyama Prasad & Kumar, Pragyensh & Naduvath, Johns & Gondane, Vivekanand & Peedikakkandy, Lekha & Das, Jaykrushna & Narula, Harsh & Mallick, Sudhanshu & Bhargava, Parag. (2012). Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 71. 1-16. 10.1080/0371750X.2012.689503
- [123] Chuan-Pei Lee, Chun-Ting Li, Kuo-Chuan Ho, Use of organic materials in dye-sensitized solar cells, *Materials Today*, Volume 20, Issue 5, 2017, Pages 267-283, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.01.012>
- [124] Paek S, Choi H, Kim C, Cho N, So S, Song K, Nazeeruddin MK, Ko J. Efficient and stable panchromatic squaraine dyes for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun (Camb)*. 2011 Mar 14;47(10):2874-6. doi: 10.1039/c0cc05378c
- [125] Jihuai Wu, Zhang Lan, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Yunfang Huang, Leqing Fan, Genggeng Luo, Yu Lin, Yimin Xie, Yuelin Weia. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, 2017,46, 5975-6023. The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00752J>
- [126] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/rstiv.html>
- [127] Jihuai Wu, Zhang Lan, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Yunfang Huang, Leqing Fan, and Genggeng Luo. *Chemical Reviews* 2015 115 (5), 2136-2173. DOI: 10.1021/cr400675m
- [128] Gerrit Boschloo and Anders Hagfeldt *Accounts of Chemical Research* 2009 42 (11), 1819-1826 DOI: 10.1021/ar900138m
- [129] Mathew, S., Yella, A., Gao, P. et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chem* 6, 242–247 (2014). <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>
- [130] Andrade, L., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K., Aguilar Ribeiro, H., Mendes, A. and Grätzel, M. (2009), Influence of Sodium Cations of N3 Dye on the Photovoltaic Performance and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, 10: 1117-1124. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900111>

- [131] Mehmood, Umer & Rahman, Saleem-ur & Harrabi, K. & Hussein, Ibbelwaleed & Reddy, B.. (2014). Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. 1-12. 10.1155/2014/974782.
- [132] Agliuzza, Matteo & Mezza, Alessio & Sacco, Adriano. (2023). Solar-driven integrated carbon capture and utilization: Coupling CO₂ electroreduction toward CO with capture or photovoltaic systems. *Applied Energy*. 334. 120649. 10.1016/j.apenergy.2023.120649.
- [133] Schreier, M., Héroguel, F., Steier, L. et al. Solar conversion of CO₂ to CO using Earth-abundant electrocatalysts prepared by atomic layer modification of CuO. *Nat Energy* 2, 17087 (2017). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.87>
- [134] Hyojung Bae, Chaewon Seong, Vishal Burungale, Myeongheon Seol, Chul Oh Yoon, Soon Hyung Kang, Wan-Gil Jung, Bong-Joong Kim, and Jun-Seok Ha. *ACS Omega* 2022 7 (11), 9422-9429. DOI: 10.1021/acsomega.1c06720
- [135] Y. Wang, J. Liu, Y. Wang, Y. Wang, G. Zheng. Efficient solar-driven electrocatalytic CO₂ reduction in a redox-medium-assisted system. *Nat Commun*, 9 (2018), p. 5003, 10.1038/s41467-018-07380-x
- [136] B. Kim, H. Seong, J.T. Song, K. Kwak, H. Song, Y.C. Tan, et al. Over a 15.9% Solar-to-CO Conversion from Dilute CO₂ Streams Catalyzed by Gold Nanoclusters Exhibiting a High CO₂ Binding Affinity. *ACS Energy Lett*, 5 (2020), pp. 749-757, 10.1021/acsenerylett.9b02511
- [137] W.H. Cheng, M.H. Richter, I. Sullivan, D.M. Larson, C. Xiang, B.S. Brunswig, et al. CO₂ Reduction to CO with % Efficiency in a Solar-Driven Gas Diffusion Electrode Flow Cell under Outdoor Solar Illumination. *ACS Energy Lett.*, 5 (2020), pp. 470-476, 10.1021/acsenerylett.9b02576
- [138] C. Wang, H. Ren, Z. Wang, Q. Guan, Y. Liu, W. Li. A promising single-atom Co-N-C catalyst for efficient CO₂ electroreduction and high-current solar conversion of CO₂ to CO. *Appl Catal B: Environ* (2022), p. 304, 10.1016/j.apcatb.2021.120958
- [139] W.H. Lee, C. Lim, E. Ban, S. Bae, J. Ko, H.S. Lee, et al. W@Ag dendrites as efficient and durable electrocatalyst for solar-to-CO conversion using scalable photovoltaic-electrochemical system. *Appl Catal B: Environ* (2021), p. 297, 10.1016/j.apcatb.2021.120427

Ringraziamenti

