Abstract PhD Thesis Salerno Giorgia

This Ph.D. work is primarily devoted to the design, synthesis, and characterization of innovative molecular systems for dye-sensitized solar cells (DSSCs) intended for indoor applications, which represent the central focus of this research. In parallel, the study extends to the development of electrocatalysts for electrochemical nitrogen reduction and photocatalytic hydrogen production, as complementary strategies aimed at the realization of green fuels and a sustainable energy model.

The main objective was to enhance both the efficiency and sustainability of indoor DSSCs, devices designed to convert artificial light into electrical energy to power low-consumption technologies such as Internet of Things (IoT) sensors. By tuning the absorption spectra of newly synthesized organic dyes to match the emission profiles of artificial light sources, a clear correlation was demonstrated between spectral matching and device performance. This approach revealed that an appropriate dye-lamp pairing can significantly increase photovoltaic efficiency under low-light conditions, regardless of the dye's chemical structure or outdoor behaviour, thereby filling an important gap in the understanding of indoor photovoltaic technologies. The sustainability of DSSCs was further improved through the introduction of Deep Eutectic Solvents (DESs) as alternative electrolytes. Two carbazole-based dyes (CBZ-Gly and CBZ-EG), designed to be compatible with ChCl:Gly and ChCl:EG DESs, achieved a record efficiency of 9.4% under diffuse light, setting a new benchmark for DES-based DSSCs. The use of anhydrous DESs also enhanced device stability, overcoming the hydrolytic limitations typical of aqueous systems. During the research period at Newcastle University, additional optimizations, through plasma pre-treatment of TiO_2 photoanodes and the use of a novel Cu(5,6-tmby)$_2^{+}$/$^{2+}$ redox couple, led to further performance improvements, laying the groundwork for future developments.

Finally, the last part of the thesis explored catalysis for sustainable fuel production. Porphyrins functionalized with hydrophilic side chains (M-TPP-TEG) showed increased nitrogen fixation efficiency in the Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction (E-NRR), owing to improved electrode wettability. In addition, for photocatalytic hydrogen production, new organic dyes anchored onto TiO_2 nanoparticles through hydroxamic acid groups (PTZ1-HA) were developed, exhibiting enhanced stability and improved performance in hydrogen evolution.

Overall, these results, united by the vision of sustainable development and decarbonization, outline a comprehensive strategy for the design of advanced materials and interfaces for indoor photovoltaic devices and next-generation green fuel technologies.

Abstract

Il presente lavoro di dottorato è principalmente dedicato alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di sistemi molecolari innovativi per celle solari sensibilizzate a colorante (DSSC) destinate ad applicazioni *indoor*, che rappresentano la parte centrale di questa ricerca. In parallelo, lo studio si estende allo sviluppo di elettrocatalizzatori per la riduzione elettrochimica dell'azoto e alla produzione fotocatalitica di idrogeno, come strategie complementari orientate verso la realizzazione di *green fuels* e un modello di energia sostenibile. L'obiettivo principale è stato quello di migliorare sia l'efficienza sia la sostenibilità delle DSSC per uso indoor, dispositivi concepiti per convertire la luce artificiale in energia elettrica e alimentare tecnologie a basso consumo, come sensori per *l'Internet of Things* (IoT). Attraverso la modulazione dello spettro di assorbimento di nuovi coloranti organici, sintetizzati in modo mirato per essere compatibili con i profili di emissione delle sorgenti luminose artificiali, è stata dimostrata una chiara correlazione tra il *matching* spettrale e le prestazioni del dispositivo. Questo approccio ha evidenziato come un corretto accoppiamento colorante–lampada possa incrementare significativamente l'efficienza fotovoltaica in condizioni di bassa illuminazione, indipendentemente dalla struttura chimica complessa del colorante o dal suo comportamento in esterno, colmando così una lacuna fondamentale nella comprensione delle tecnologie fotovoltaiche indoor. La sostenibilità delle DSSC è stata ulteriormente migliorata grazie all'introduzione dei *Deep Eutectic Solvents* (DES) come elettroliti alternativi. Due coloranti a base di carbazolo (CBZ-Gly e CBZ-EG), progettati per essere compatibili con i DES ChCl:Gly e ChCl:EG, hanno raggiunto un'efficienza record del 9,4% in condizioni di luce diffusa, stabilendo un nuovo punto di riferimento per le DSSC basate su DES. L'impiego di DES anidri ha inoltre incrementato la stabilità dei dispositivi, superando i limiti idrolitici tipici dei sistemi acquosi. Durante il periodo di ricerca presso la Newcastle University, ulteriori ottimizzazioni, tramite trattamento al plasma dei fotoanodi di TiO_2 e l'utilizzo di una nuova coppia redox $Cu(5,6\text{-tmby})_2^{+}/^{2+}$, hanno consentito un ulteriore miglioramento delle prestazioni, ponendo le basi per futuri sviluppi. Infine, l'ultima parte della tesi ha esplorato la catalisi per la produzione sostenibile di combustibili. Sono state utilizzate porfirine funzionalizzate con pendagli idrofilici (M-TPP-TEG), che hanno mostrato un incremento dell'efficienza di fissazione dell'azoto nella Reazione di Riduzione Elettrochimica dell'Azoto (E-NRR), grazie alla maggiore bagnabilità dell'elettrodo di lavoro. Inoltre, per quanto riguarda la produzione fotocatalitica di idrogeno, sono stati sviluppati nuovi coloranti organici ancorati alle particelle di TiO_2 tramite gruppi idrossammici (PTZ1-HA), i quali hanno evidenziato una maggiore stabilità e migliori prestazioni nel processo di evoluzione dell'idrogeno.

Nel loro insieme, questi risultati - accomunati dalla visione di uno sviluppo sostenibile orientato alla decarbonizzazione - delineano una strategia unificata per la progettazione di materiali e interfacce avanzate destinate alle celle fotovoltaiche *indoor* e alle tecnologie per la sintesi di *green fuels* di nuova generazione.