



*Marcella Bonchio, Maurizio Prato
ITM-CNR, Dipartimento
di Scienze Chimiche
Università di Padova
e Centro di Eccellenza
per Materiali Nanostrutturati (CENMAT)
Dipartimento di Scienze Chimiche
e Farmaceutiche
Università di Trieste
marcella.bonchio@unipd.it
prato@units.it*

CHIMICA È ENERGIA: NANOSTRUTTURE FUNZIONALI AL CUORE DELLA RICERCA

Il grande divario tra l'uso odierno dell'energia solare e il suo enorme potenziale poco sfruttato è diventato una difficile sfida nell'ambito della ricerca energetica. La scoperta di materiali funzionali per la scissione della molecola di acqua e la produzione di idrogeno a bassa temperatura e con alta produttività è la chiave di volta per la conversione a vettori energetici rinnovabili e puliti, in alternativa ai combustibili fossili. È davvero una delle sfide più urgenti in ambito scientifico, all'interfaccia fra discipline diverse come la chimica organica e inorganica, la catalisi, la fisica, la scienza dei materiali e le nanotecnologie.

Interrogato dai suoi compagni di viaggio sul carbone come elemento essenziale per il progresso e lo sviluppo industriale, l'ingegnere Cyrus Smith, uno dei protagonisti dell'"Isola Misteriosa", ammette che le risorse di questo prezioso combustibile sono ancora abbondanti, ma avverte anche che, guardando avanti nel tempo, e soprattutto pensando ai posteri, le riserve potrebbero terminare. A quel punto, però, Smith lancia un'idea molto provocante che lascia gli astanti a bocca aperta. Alla domanda su cosa si potrà bruciare quando il carbone sarà terminato, Smith replica: acqua!, intendendo acqua nei suoi elementi primitivi, cioè idrogeno e ossigeno. I battelli a vapo-

re e le locomotive del futuro utilizzeranno questi due gas che bruceranno nelle fornaci generando una grande quantità di energia, afferma Smith. Ma avverte i suoi compagni che loro non ce la faranno a vedere questa conquista della scienza, perché avrà luogo molto più avanti nel tempo.

Come altre incredibili intuizioni che si ritrovano spesso nei romanzi di Jules Verne, la prospettiva di utilizzare i componenti dell'acqua per produrre energia è diventata una reale necessità dell'era moderna, a 150 anni di distanza dalle futuristiche visioni di Verne. Oggi, il combustibile di cui tanto si teme l'estinzione non è più il carbone, ma il petro-

Il lavoro è stato presentato in occasione della giornata di inaugurazione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 - Pisa, 11 febbraio 2011

lio, o il gas, però il problema è rimasto identico: cosa potrà far procedere i treni e le automobili o i camion quando il petrolio sarà terminato? È possibile produrre energia pulita, che non provochi lo scarico continuo di anidride carbonica nell'atmosfera terrestre?

La ricerca di nuove fonti energetiche, alternative alle riserve fossili, è una delle grandi sfide dei tempi moderni. Infatti, il consumo giornaliero di derivati del petrolio continua ad aumentare in maniera esponenziale, soprattutto a causa dei bisogni dei Paesi emergenti, come Cina e India, e quindi la necessità di produrre nuove forme di energia è sempre più pressante.

Fra le varie possibilità che si offrono al ricercatore, l'energia solare rappresenta certamente quella più interessante, se non altro perché è intensa, gratuita e distribuita con equità sulla base di considerazioni geo-politiche. Si stima, infatti, che un'ora di irradiazione solare della superficie terrestre equivalga al consumo annuale mondiale di combustibili fossili. Questo indica il grandissimo potenziale dell'energia solare, ma è ovvio chiedersi: è possibile convertire questo tipo di energia in una forma utilizzabile, come l'energia elettrica o l'energia termica o addirittura immagazzinarne la potenza sotto forma di combustibile alternativo?

Tutti sanno che oggi possiamo installare sui tetti delle nostre case i pannelli di silicio che utilizzano la luce solare per produrre acqua calda oppure energia elettrica. Finora, però, i costi dei pannelli al silicio sono talmente alti che l'ammortamento delle spese solitamente è di 5-10 o anche 20 anni. L'argomento che vogliamo affrontare in questo articolo riguarda soprattutto alcuni aspetti innovativi nel campo delle celle fotovoltaiche organiche, cioè dispositivi che possono convertire la luce in energia elettrica, in maniera analoga a quello che succede con i pannelli al silicio, ma con materiali e meccanismi diversi. Ad esempio, recenti sviluppi basati su film sottili di semiconduttori organici e coloranti offrono nuove e affascinanti possibilità nella prospettiva di preparare sistemi più economici, efficienti oltre che più robusti e durevoli. Un altro settore in grande espansione, che potrebbe fornire strumenti utili, è quello delle nanoscienze, in cui l'abilità di manipolare oggetti a livello nanometrico può dare un grande impulso allo sviluppo di nuovi sistemi fotovoltaici.

D'altra parte, le piante utilizzano da millenni la luce solare per produrre energia chimica, trasformando l'anidride carbonica in ossigeno e glucosio, che, successivamente, viene convertito per produrre una grande varietà di composti chimici, sia semplici sia complessi. Uno sviluppo della ricerca in questo settore tende a imitare

la natura per riprodurre la fotosintesi in laboratorio, in un processo che viene comunemente definito fotosintesi artificiale. L'obiettivo principale riguarda il disegno e la messa in atto di sistemi altamente efficienti, completamente artificiali e chimicamente controllabili in grado di riprodurre i principi della fotosintesi naturale, ovvero di catturare la luce solare e convertirla in energia spendibile, in termini di potenziale elettrico, o in termini di lavoro chimico, nella riorganizzazione di elettroni e legami molecolari.

L'approccio più diretto consiste nel disegnare una "diade" ovvero un sistema che incorpori un donatore e un accettore di elettroni, funzionante in presenza di luce. In particolare, il meccanismo di trasferimento elettronico foto-indotto si realizza quando il donatore, nello stato eccitato, trasferisce un elettrone all'accettore, creando una specie altamente energetica con cariche separate. La condizione per poter utilizzare il potenziale elettrico dello stato a cariche separate foto-generato è che il tempo di vita di quest'ultimo sia sufficientemente lungo, in modo da produrre nuovi processi concatenati e utili, oppure generare elettricità foto-indotta (effetto fotovoltaico), o, ancora, dare luogo a reazioni chimiche per la conversione dell'energia solare in energia chimica, per esempio con la generazione di idrogeno dall'acqua (fotosintesi artificiale) [1] (Fig. 1).

Nanostrutture di carbonio per la conversione dell'energia solare

Un contributo importante è venuto dalla scoperta che i fullereni, straordinari accettori di elettroni nello stato fondamentale, diventano accettori ancora migliori nello stato eccitato, cioè dopo aver assorbito un fotone. Paragonati ai chinoni, la classe di composti che usa la natura, i fullereni sono molto più vantaggiosi nei processi di trasferimento elettronico fotoindotto, perché creano stati a cariche separate con tempi di vita molto lunghi. Nel corso degli anni, i fullereni sono stati utilizzati in molte diadi ma anche in sistemi più complessi come triadi e tetradi. Una scoperta fondamentale, che ha dato un impulso

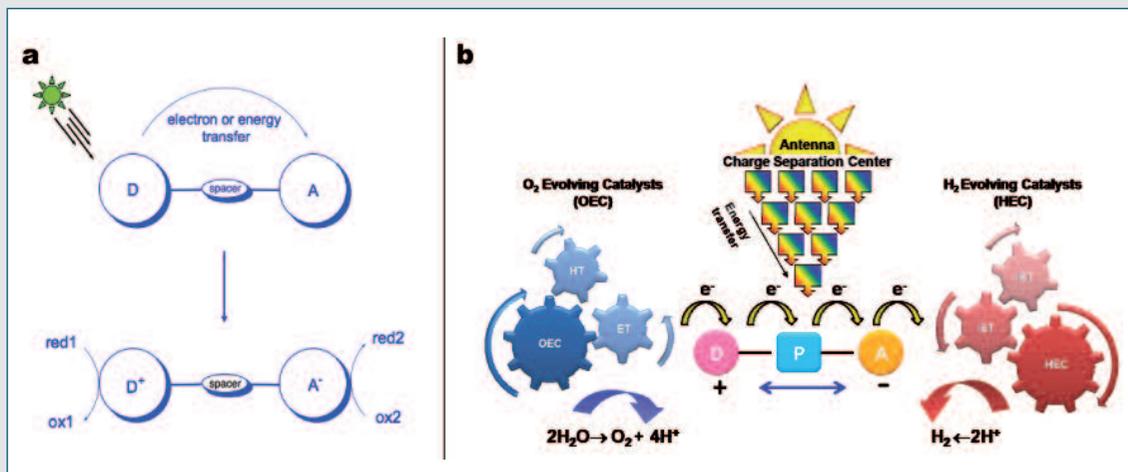


Fig. 1 - a) Schema di trasferimento elettronico fotoindotto dal donatore D all'accettore A, seguito da formazione dello stato a cariche separate. I due ioni, D⁺ e A⁻, possono a loro volta essere ridotti e ossidati, rispettivamente, in presenza di reagenti o elettrodi adatti e b) approccio modulare di un sistema per la fotosintesi artificiale dove la diade D-A è interfacciata a catalizzatori multi elettronici per l'ossidazione (OEC) e la riduzione (HEC) dell'acqua finalizzata alla generazione di idrogeno

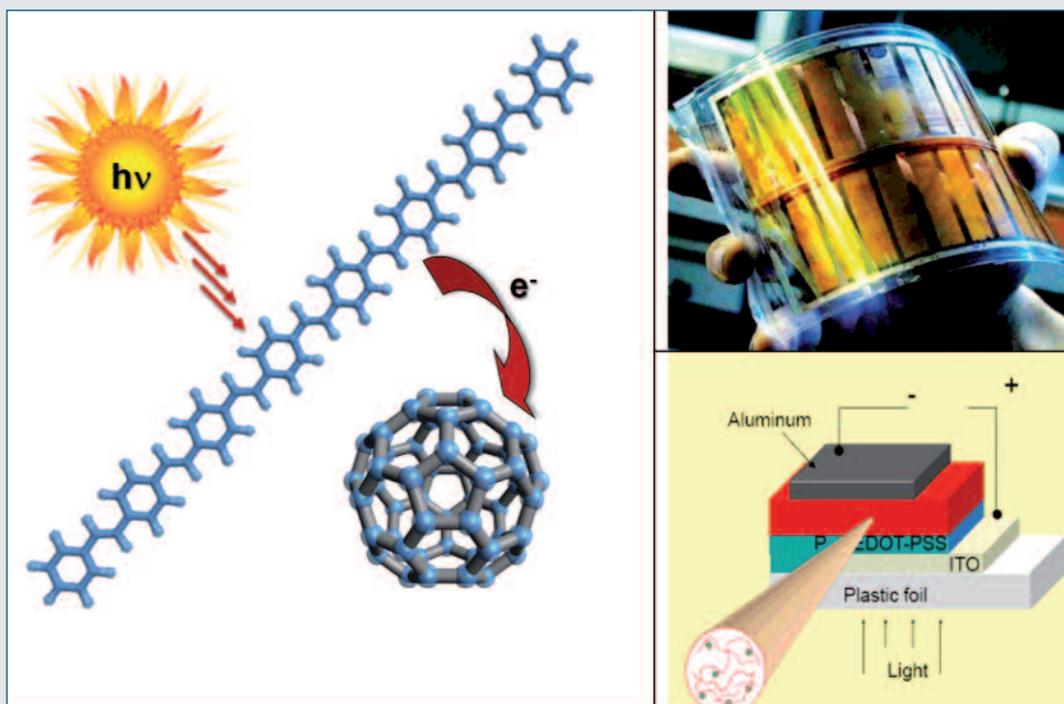


Fig. 2 - Trasferimento elettronico fotoindotto fra il polimero coniugato MEH-PPV e fullerene C₆₀, alla base della costruzione di celle fotovoltaiche plastiche, di tipo organico (riprodotto dal sito <http://www.ipc.uni-linz.ac.at/>, courtesy of prof. Serdar Sariciftci, University of Linz, Austria)

La conversione di energia solare in combustibile chimico: il processo della fotosintesi artificiale

La conversione di elettricità in combustibili chimici, quali idrogeno e ossigeno, attraverso l'elettrolisi dell'acqua, è una tecnologia già esistente e relativamente semplice, ma troppo costosa per sostenere il trasferimento dell'economia energetica al vettore idrogeno. In questo ambito, la prospettiva urgente, nel nome delle risorse rinnovabili sostenibili, è la conversione dell'energia solare nella produzione di idrogeno. Questa strategia rappresenta un passo in avanti rispetto al fotovoltaico, perché si tratta di "immagazzinare" l'energia derivante dal sole, nei legami molecolari di combustibili che possono venire utilizzati anche durante la notte,

eccezionale all'uso dei fullereni nel fotovoltaico, è stata effettuata nel 1993 nei laboratori dell'Università di California a Santa Barbara [2]. Mettendo insieme il fullerene C₆₀ e un polimero coniugato (un derivato del polifenil vinilene), Serdar Sariciftci, all'epoca visiting scientist nel laboratorio del prof. Alan Heeger, trovò che le cariche generate per trasferimento elettronico fotoindotto perdurano moltissimo nel tempo (microsecondi) e che una miscela solida dei due componenti genera effetto fotovoltaico (Fig. 2). Questo esperimento ha stimolato un intero nuovo settore di ricerca, con risultati sempre più promettenti, seguito dalla costituzione di nuove piccole industrie interessate alla produzione di dispositivi basati su questi principi. Infatti, alcuni vantaggi di queste celle fotovoltaiche, spesso chiamate celle fotovoltaiche plastiche, sono enormi. Esse sono leggere, poco costose, flessibili e adattabili, potenzialmente a basso impatto ambientale. A oggi, l'ottimizzazione del processo ha portato a una resa quantica del 9%, che appare straordinaria se si considerano la semplicità del processo e la facilità di assemblaggio dei componenti.

Oltre al problema di convertire la luce in energia, l'uso pratico di energia solare deve superare un altro problema tecnologico, causato dall'intermittenza di luce solare nel ciclo giorno/notte: la conservazione e il trasporto di elettricità in forma economica e conveniente. D'altra parte, l'energia ottenuta sotto forma di elettricità deve essere convertita in forme utili per il trasporto, in alternativa ai prodotti petroliferi. Per superare queste problematiche, la soluzione migliore potrebbe essere la conversione diretta dell'energia solare in combustibili chimici. Questa possibilità risparmierebbe la necessità della conservazione e del trasporto dell'elettricità.

intensificando ed estendendo lo sfruttamento del solare nelle diverse condizioni ambientali. La capacità di produrre metano o idrogeno da fonti abbondanti come l'anidride carbonica e l'acqua, rispettivamente, potrebbe rivoluzionare il settore dei combustibili e dei trasporti [3].

La sfida della ricerca attuale, è proprio la realizzazione di sistemi fotosintetici artificiali in grado di attivare piccole molecole come CO₂ e H₂O in analogia al modello naturale. In particolare, lo sviluppo di materiali innovativi e in grado di catalizzare la scissione della molecola di acqua nei suoi componenti ad alta energia, ovvero idrogeno e ossigeno gassosi, è uno degli obiettivi di fondamentale importanza. Il processo globale prevede la trasformazione della molecola di acqua attraverso reazioni complesse, multi-stadio e richiede la concertazione di trasferimenti elettronici, protonici, con la rottura e formazione di legami chimici. Soprattutto la semireazione di ossidazione rappresenta lo stadio chiave, anche se di difficile soluzione. L'ossidazione diretta è un processo ad alta energia con un potenziale standard pari a 1,23 V (vs NHE) e da un punto di vista meccanicistico, coinvolge la rimozione di 4 protoni e 4 elettroni da due molecole di acqua, e la formazione di un nuovo legame ossigeno-ossigeno [4]. Il sistema della fotosintesi clorofilliana naturale utilizza un enzima per ossidare l'acqua a ossigeno, il fotosistema II (PS II), che integra un complesso tetranucleare di manganese e calcio (Mn₄Ca) in grado di catalizzare tale reazione in acqua a pH=7 con efficienza elevata. Esistono in letteratura pochi sistemi artificiali in grado di ossidare l'acqua, che si basano per la maggior parte su complessi di rutenio [5]. Tra questi il primo ad essere isolato e il più studiato attualmente è un complesso binucleare, di struttura [(bpy)₂(H₂O)-Ru-O-Ru(H₂O)(bpy)₂]⁴⁺ (bpy = bipyridile), riportato nel

1982 dal gruppo del prof. T.J. Meyer [6]. Il problema generale associato all'utilizzo di leganti di natura organica in tale reazione, riguarda la stabilità limitata degli stessi in seguito alla parallela degradazione ossidativa, con conseguente distruzione del catalizzatore e perdita dell'attività dopo un numero limitato di cicli reattivi. Per tale motivo è indispensabile la progettazione di catalizzatori e di materiali innovativi che incorporino leganti robusti di natura inorganica [7]. Esiste al momento un solo complesso di rutenio, caratterizzato allo stato solido e in soluzione, appartenente alla classe degli ossidi metallici molecolari, detti anche poliossometallati (POM), in grado di catalizzare l'ossidazione dell'acqua in soluzione omogenea, con efficienza elevata (frequenza di cicli catalitici $>450 \text{ h}^{-1}$) e stabile nelle condizioni adottate [8, 9].

Si tratta di nano-clusters multi-metallici, di natura poli-anionica, costituiti da metalli di transizione legati da ponti ossigeno, e di struttura, forma e dimensioni, modificabili in base a strategie sintetiche opportune, realizzabili anche in scala di grammi, ottenendo prodotti in forma pura e cristallina. Il complesso attivo di formula $M_{10}\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4[\gamma-SiW_{10}O_{36}]_2\}$ ($M = Cs, Li, Na$, successivamente $Ru_4\{SiW_{10}O_{36}\}_2$), presenta un "core" centrale di quattro atomi di rutenio, legati tra loro da ponti μ -osso o μ -idrossido, stabilizzato da leganti decatungstosilicati (SiW_{10}) e quindi di natura totalmente inorganica (Fig. 3).

Il core tetranucleare di Ru(IV) presenta un arrangiamento di tipo adamantoide e ricorda il centro di evoluzione di ossigeno nel fotosistema II. Infatti, questa specie risulta essere un eccellente catalizzatore per l'ossidazione dell'acqua anche in presenza di ossidanti fotogenerati [10-12], oltre che per via elettrochimica. Il passo successivo è stato affrontato studiando il disegno di superfici funzionali che dispongano i catalizzatori molecolari in interni nanostrutturati, ad alta superficie attiva, e tali da potenziarne le prestazioni. L'obiettivo si sposta quindi dal disegno di molecole funzionali alla progettazione di materiali per la fabbricazione di elettrodi e la generazione elettrocatalitica di idrogeno dall'acqua.

Materiali nanostrutturati per la scissione elettrocatalitica dell'acqua

Nanostrutture di carbonio, e in particolare nanotubi di carbonio (CNTs), sono stati studiati negli ultimi dieci anni per l'immagazzinamento di idrogeno. D'altro canto, l'utilizzo combinato di nanostrutture di carbonio e sensibilizzatori organici, tra i quali porfirine, ftalocianine e anche polimeri fotoconduttori, ha permesso di ottenere diadi in

grado di generare stati a separazione di carica con tempi di vita tra i più elevati per sistemi sintetici [13]. In questo scenario, si inseriscono gli studi recenti rivolti alla progettazione di moduli fotosintetici, basati sulla funzionalizzazione e decorazione della superficie di nanotubi di carbonio (Fig. 4) [14].

In particolare, è stato possibile isolare nanotubi di carbonio modificati con residui dendrimerici poliammide-ammina (PAMAM), che impartiscono un'eccellente solubilità in mezzo acquoso al materiale, e inoltre possono essere terminate come sali di ammonio quaternario, tali da fornire un sistema di cariche superficiali positive sulla parete delle nanostrutture [15]. Sfruttando, quindi, l'interazione fra cariche complementari e multiple, è stato preparato un materiale ibrido che integra nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) con i domini catalitici derivanti dal complesso poliossometallato di rutenio (Schema 1a) [16]. Il materiale risultante, costituito dalla combinazione di nanostrutture di carbonio e di catalizzatori poliossometallati, si presta a essere depositato in film su substrati conduttori, quali ossidi di indio e stagno (ITO), per la fabbricazione di anodi elettrostrutturati in grado di scindere la molecola di acqua (Schema 1b). Il materiale, disegnato a livello molecolare, è stato caratterizzato con metodi spettroscopici per evidenziare la presenza delle due componenti organica e inorganica. L'e-

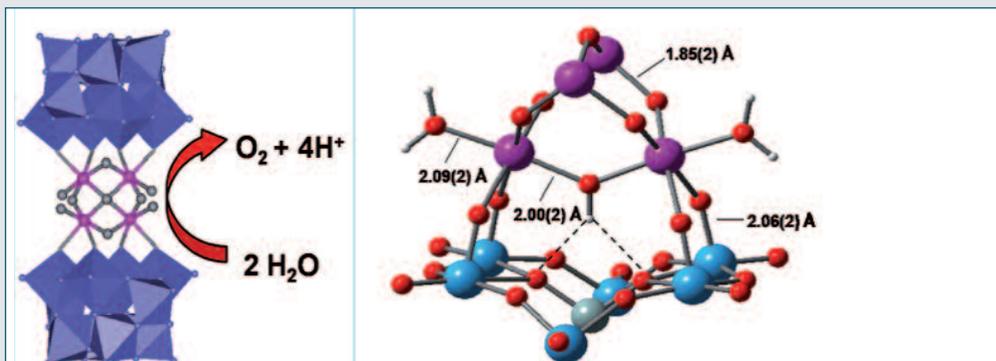


Fig. 3 - Struttura del catalizzatore molecolare $Ru_4\{SiW_{10}\}_2$ attivo nell'ossidazione dell'acqua e dettaglio del "core" tetranucleare di Ru(IV)

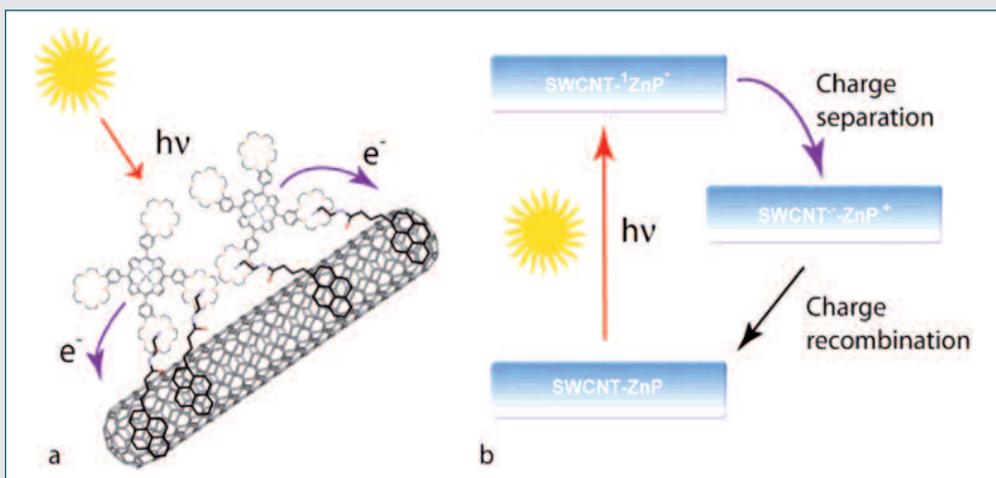
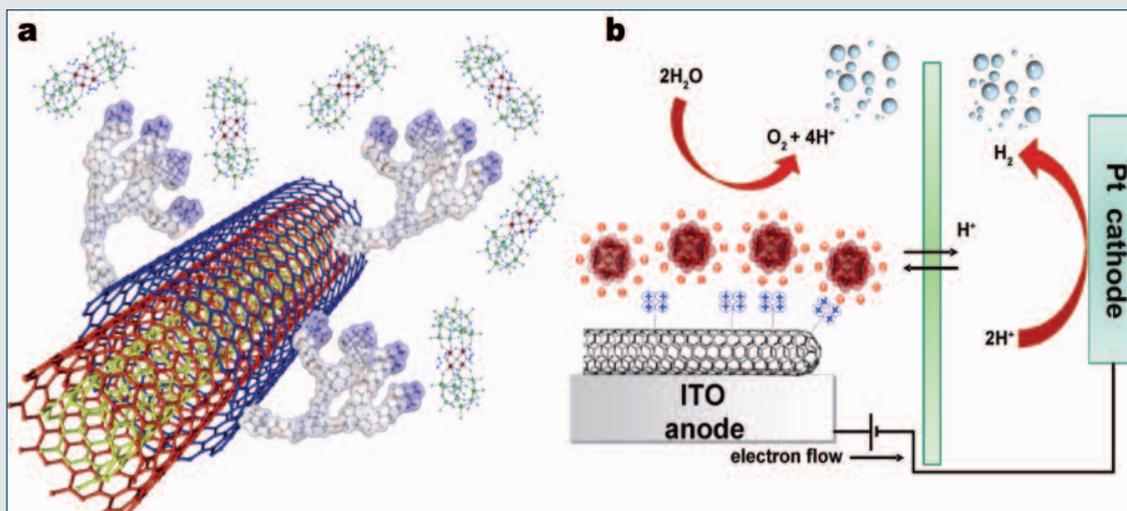


Fig. 4 - Nano-diadi: a) struttura ipotizzata per complessi porfirine-CNT; b) meccanismo di generazione dello stato a cariche separate



Schema 1 - a) MWCNT funzionalizzati con dendrimeri PAMAM e decorati con molecole di $Ru_4(SiW_{10})_2$; b) schema della cella per la generazione elettrocatalitica di idrogeno costruita con anodo nanostrutturato integrante un film di MWCNT decorati con $Ru_4(SiW_{10})_2$ (modificato dal ref. 16)

lettrodo che ne risulta, sfrutta contemporaneamente la capacità ossidante del catalizzatore inorganico e l'alta superficie attiva data dalla nano strutturazione, insieme alle proprietà di conduzione elettronica dei MWCNT. In ultima analisi, le nanostrutture elettrocatalitiche riuniscono alcuni vantaggi decisivi di equivalenti redox multipli in un singolo catalizzatore molecolare con un core multimetallico e allo stesso tempo stabiliscono il controllo dell'interfaccia tra il materiale redox-attivo e l'elettrodo, per promuovere il trasferimento elettronico su superfici eterogenee.

Conclusione

Alcune delle trasformazioni chimiche più importanti e fondamentali per la vita sono possibili e si rinnovano quotidianamente grazie all'azione di sistemi fotosintetici naturali, in grado di condurre alcune tra le reazioni più difficili dal punto di vista energetico, solo mediante l'utilizzo di luce solare. Per esempio, nel cuore della fotosintesi clorofilliana, la molecola di acqua è scomposta in elettroni, protoni e ossigeno da un catalizzatore multi-metallico, in modo da fornire l'energia e la materia prima, necessarie per la trasformazione di anidride carbonica in carboidrati, ovvero risorsa energetica e nutrimento. La sfida attuale sta nel condurre tale sequen-

za di reazioni in dispositivi artificiali, per convertire la luce solare in elettricità diretta o in combustibile pulito, quale per esempio idrogeno. In questo ambito, le frontiere moderne e più ambiziose della ricerca riguardano la sintesi di sistemi innovativi, disegnati sulla base di molecole attive organizzate in uno spazio nano-dimensionale, con un'architettura funzionale e ispirata al sistema naturale.

Ringraziamenti: Il progetto di ricerca è finanziato dall'Ateneo di Padova (Progetto

Strategico 2008, HELIOS, prot. STPD08RCX, PRAT CPDA084893/08), dal MIUR (PRIN contract No. 20085M27SS) e dalla Fondazione Cariparo, (Nano-Mode, progetti di eccellenza 2010).



Bibliografia

- [1] a) V. Balzani *et al.*, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 26; b) N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 21.
- [2] N.S. Sariciftci *et al.*, *Science*, 1992, **258**, 1474.
- [3] L. Hammarstrom, S. Hammes-Schiffer guest editors of *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1859, Special Issue on Artificial Photosynthesis and Solar Fuels.
- [4] T.J. Meyer, *Nature*, 2008, **451**, 778.
- [5] X. Sala *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2.
- [6] S.W. Gersten *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4029.

- [7] L.L. Tinker *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3328.
- [8] A. Sartorel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5006.
- [9] A. Sartorel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16051.
- [10] M. Orlandi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3152.
- [11] F. Puntoriero *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4725.
- [12] A. Sartorel *et al.*, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1716.
- [13] F.D. Souza *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8277.
- [14] C. Ehli *et al.*, *Nature Chemistry*, 2009, **1**, 243.
- [15] M. Prato, *Nature*, 2010, **465**, 172.
- [16] F.M. Toma *et al.*, *Nature Chem.*, 2010, **2**, 826.