

Chimica & Ambiente

ENERGIA PER IL XXI SECOLO: SFIDE E OPPORTUNITÀ PER LA CHIMICA

Nicola Armaroli

Istituto per la Sintesi Organica e la

Fotoreattività

CNR-Bologna

nicola.armaroli@isof.cnr.it

Lo sfruttamento dei combustibili fossili ha reso possibile un enorme miglioramento della qualità della vita in alcune regioni del mondo. Tuttavia, quest'epoca d'oro è destinata a essere una breve parentesi nella storia dell'umanità. La chimica giocherà un ruolo essenziale nella transizione a una civiltà energeticamente più efficiente e alimentata dall'energia solare.



Energy for the 21st Century: Challenges and Opportunities for Chemistry

The intensive use of fossil fuels has enabled an unprecedented improvement of the quality of life during the last 100 years, but this golden age is poised to end within the present century. Chemistry will play a prominent role in the transition to an energy-efficient and solar-powered civilization. Examples of supramolecular systems and metal complexes studied in our laboratory, which are of interest in the area of materials for solar energy conversion and efficient lighting technologies are briefly presented.

Lo scenario energetico attuale e la transizione alle rinnovabili

L'uso dei combustibili fossili è la causa principale dell'impressionante miglioramento della qualità della vita di milioni di persone nel corso degli ultimi cent'anni¹. Attualmente, oltre l'80% dell'energia utilizzata dalla nostra civiltà proviene da queste risorse: non una grande differenza rispetto a cent'anni fa, quando la quota di combustibili fossili sul consumo primario era del 90% (principalmente carbone). Ogni anno estraiamo dal sottosuolo terrestre circa 100 Gt di carbonio fossile - petrolio, gas e carbone - e lo riversiamo in atmosfera come CO₂, una molecola molto stabile che rimane intatta per parecchi decenni, mentre l'atmosfera terrestre si rimescola completamente in circa un anno. Di conseguenza, la concentrazione di CO₂ è sostanzialmente identica su tutto il pianeta e recentemente ha raggiunto il valore di 400 ppm, il più alto degli ultimi 800 mila anni. La comunità scientifica internazionale è ormai unanime nel considerare l'aumento di CO₂ e di altri gas serra in atmosfera come la principale causa del surriscaldamento del pianeta².

Dopo la seconda guerra mondiale, il petrolio divenne la principale fonte di energia primaria. Tuttavia, negli ultimi trent'anni, il divario tra produzione di petrolio e scoperte di nuovi giacimenti si è allargato. In altre parole, è sempre più difficile soddisfare la crescente domanda con nuove scoperte. Alcuni geologi ritengono che il cosiddetto picco di produzione del petrolio *convenzionale* sia già stato raggiunto, e questa sarebbe la vera ragione dell'improvviso aumento del prezzo che è avvenuto agli inizi del 21° secolo³. In questo incerto contesto, lo sfruttamento di riserve di petrolio e gas "non convenzionali" - ad esempio petrolio/gas di scisto o sabbie bituminose - sta registrando un forte aumento in Nord America. Va però ricordato che questi nuovi approcci allo sfruttamento dei combustibili fossili sono molto più problematici dal punto di vista ambientale ed economico rispetto agli idrocarburi convenzionali. In particolare, il ritorno energetico a valle sull'investimento energetico (EROEI) è sostanzialmente inferiore⁴.

Il breve quadro delineato sopra mostra che i tempi sono maturi per abbandonare progressivamente i combustibili fossili. Le risorse rimanenti dovrebbero essere principalmente investite per favorire una transizione

non traumatica verso fonti e tecnologie alternative di produzione energetica, particolarmente quelle basate sull'energia solare¹. Adottando un approccio semplice e pratico, possiamo affermare che lo sviluppo scientifico e tecnologico nel settore delle rinnovabili ha tre principali obiettivi: la produzione di elettricità, la produzione di combustibili, la diminuzione del consumo energetico nei Paesi ricchi e l'aumento dell'efficienza.

La produzione di elettricità da fonti rinnovabili è un argomento molto presente nel dibattito scientifico contemporaneo e non sarà qui trattato. Tuttavia è importante sottolineare che, nel 2013, la capacità di impianti eolici (318 GW) e fotovoltaici (140 GW) installata a livello mondiale ha superato i 450 GW, dimostrando che la scala dei TW, che molti ritenevano inarrivabile, non è più fuori portata per due tecnologie che nell'anno 2000 erano, di fatto, ancora fuori dal mercato. Nel 2013, questi impianti hanno prodotto elettricità equivalente a circa 100 centrali convenzionali - ad esempio a carbone o nucleari - ciascuna da 1.000 MW. È importante sottolineare che nuovi materiali fotovoltaici stanno salendo alla ribalta; in particolare, sostanziali progressi di efficienza sono stati ottenuti recentemente con perovskiti a base piombo⁵.

Nei paragrafi che seguono, saranno brevemente illustrati alcuni progressi nella ricerca sui combustibili solari e i dispositivi per illuminazione ad alta efficienza, con cenni su ricerche condotte nei nostri laboratori, nello studio di molecole, complessi metallici e sistemi supramolecolari.

Combustibili da fonti rinnovabili

Nonostante il dibattito sull'energia sia comunemente incentrato sulle tecnologie elettriche, circa tre quarti del consumo finale dei cittadini dei Paesi ricchi è ancora costituito da combustibili. Infatti, la quota principale dei nostri consumi energetici è connessa al riscaldamento degli edifici e all'uso di mezzi di trasporto. È auspicabile che la quota di combustibili diminuisca sempre più, a vantaggio del consumo elettrico, poiché le tecnologie rinnovabili più consolidate producono proprio elettricità⁶. Tuttavia, una quota di consumo di combustibili sarà sempre necessaria, a causa della loro comodità: se adeguatamente conservati, possono essere stoccati per un tempo sostanzialmente illimitato. Al contrario, l'elettricità è ineguagliabile a livello di comodità di trasporto e impiego, ma è molto più difficilmente immagazzinabile su vasta scala e per tempi lunghi⁶.

Da miliardi di anni, in natura, l'energia solare viene convertita in biomassa vegetale tramite la fotosintesi clorofilliana. Attualmente il processo fotosintetico produce oltre 200 miliardi di tonnellate di nuova biomassa l'anno¹. La filiera agroindustriale per la produzione di bioetanolo e biodiesel, da impiegare al posto di benzina e gasolio, è particolarmente sviluppata in Brasile e Stati Uniti, anche se è in fase di crisi. Tuttavia, non vi è alcuna possibilità di soddisfare il consumo energetico globale attuale tramite questi biocombustibili "di prima generazione" che utilizzano prodotti agricoli, a causa di una serie di limiti fisici e ambientali, in particolare disponibilità di suolo e acqua. Questo approccio potrà fornire in modo sostenibile solo una piccola frazione del mix energetico rinnovabile del futuro, in alcune zone limitate del pianeta¹.

La ricerca scientifica sta esplorando nuove strade per la produzione di combustibili solari: impianti di produzione di biocombustibili di seconda generazione, ottenuti cioè dalla parte non commestibile delle piante, stanno facendo il loro esordio a livello industriale⁷. D'altro canto, gli studi sulla fotosintesi artificiale - la terza generazione dei combustibili solari - hanno fatto notevoli progressi negli ultimi anni¹. Questo processo rappresenta una delle più grandi sfide scientifiche contemporanee: trasformare molecole abbondanti e a basso contenuto energetico (H_2O , CO_2) in prodotti ad alto contenuto energetico (idrogeno, alcoli, idrocarburi) utilizzando la luce solare.

La costruzione di sistemi fotosintetici artificiali per la produzione di combustibili solari (per esempio la produzione di idrogeno a partire dall'acqua) può prendere a modello alcuni aspetti dell'organizzazione molecolare e supramolecolare degli organismi fotosintetici naturali. In pratica, l'assorbimento della luce solare deve generare una separazione di carica, che deve essere seguita da processi di trasporto di cariche positive e negative presso centri catalitici, nei quali avviene la produzione di idrogeno e di ossigeno. Un sistema fotosintetico artificiale dovrebbe quindi includere cinque componenti chimici fondamentali (Fig. 1): 1) un'antenna per la cattura della radiazione luminosa; 2) un centro di reazione nel quale avviene una separazione di carica; 3) un centro catalitico di riduzione e 4) un centro di ossidazione che fanno da interfaccia tra il sito di separazione di carica e i prodotti finali; infine, 5) una membrana che garantisca la separazione fisica dei due prodotti¹.

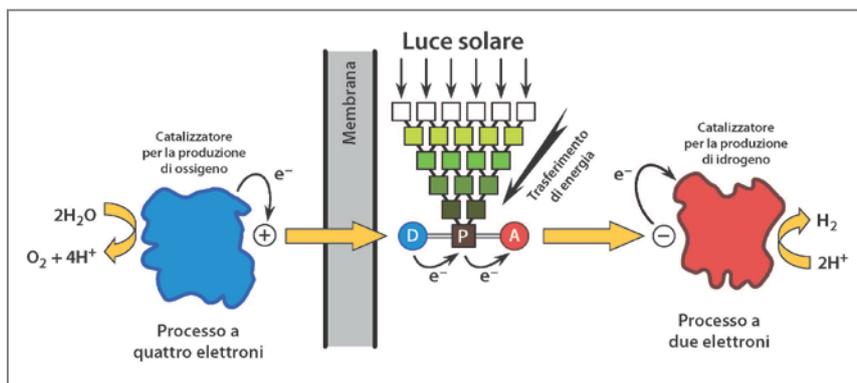


Fig. 1 - I componenti fondamentali di un sistema fotosintetico artificiale che realizza la scissione dell'acqua mediante luce solare, v. testo. Adattato da [1]

Gli studi sulla fotosintesi artificiale avevano conosciuto un grande sviluppo negli anni Settanta, a

seguito del primo shock petrolifero. In seguito, per circa trent'anni, il tema cadde quasi nell'oblio, per riprendere vigore agli inizi del 21° secolo, quando il prezzo del petrolio si è stabilizzato sopra i 100 dollari al barile, rendendo inderogabile la ricerca di fonti energetiche alternative. Nel corso di questi ultimi anni è stata svolta una grande mole di studio su sistemi fotosintetici artificiali e, ancor più, su singoli componenti individuali indicati sopra, per valutarne la possibile combinazione in dispositivi integrati per la produzione di combustibili solari. In questo contesto, il nostro gruppo di ricerca ha effettuato studi su sistemi di raccolta di energia luminosa e di separazione di carica focalizzandosi, tra gli altri, su quelli contenenti fullereni C_{60} , che sono molecole caratterizzate da eccezionali proprietà elettroniche e strutturali, che li rendono componenti ideali per sistemi azionati dalla luce: forte carattere elettron-accettore, grande stabilità termica e fotochimica, una varietà di segnali spettroscopici ed ottici intensi e altamente diagnostici⁸.

In questi anni abbiamo studiato numerosi sistemi multicomoforici in cui il fullerene è giustapposto a molecole organiche e composti di coordinazione, ma anche sistemi dendrimerici in cui sono presenti numerose unità fullereniche con una specifica geometria strutturale. In molti casi abbiamo evidenziato processi di trasferimento energetico fotoindotto altamente direzionali, con generazione di stati a separazione di carica a vita relativamente lunga, sino alla scala dei microsecondi⁸. L'ultimo esempio, in ordine di tempo, è rappresentato in maniera schematica in Fig. 2.

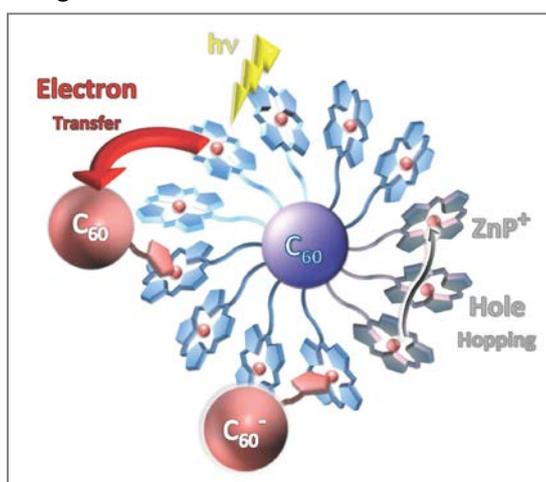


Fig. 2 - Rappresentazione schematica di un sistema supramolecolare autoassemblato, costituito da 12 unità porfiriniche e due tipi diversi di fullerene, nel quale avvengono alcuni processi fondamentali della fotosintesi artificiale: raccolta dell'energia luminosa, separazione di carica, hole hopping

Si tratta di un sistema supramolecolare costituito da un fullerene esafunzionalizzato cui sono attaccate 12 unità di zinco porfirina⁹. A questo sistema possono legarsi in maniera non covalente fullereni monofunzionalizzati con un'unità piridinica, in grado di attaccarsi allo ione zinco delle unità porfiriniche. Questo sistema racchiude in sé (i) un fullerene centrale che agisce unicamente come supporto strutturale, non avendo alcuna interazione elettronica significativa con gli altri componenti, a causa delle peculiari caratteristiche elettroniche dei C_{60} esassostituiti; (ii) un gruppo di 12 porfirine che assorbono intensamente la luce solare agendo, al contempo, da donatori di elettroni; (iii) fullereni monosostituiti che servono da accettori di elettroni. In solvente polare (benzonnitrile), il sistema presenta uno stato a separazione di carica che vive 300 ns, un valore eccezionalmente lungo, a causa del processo di delocalizzazione della carica positiva (*hole hopping*), favorito dalla particolare disposizione delle unità porfiriniche. Il sistema, essendo autoassemblato e molto robusto, costituisce un modello sintetico avanzato di un sistema antenna-separazione di carica⁹.

Efficienza e diminuzione dei consumi: illuminazione

La bulimia energetica non accresce il benessere delle persone ma tende a peggiorarlo: ai livelli attuali di efficienza, è dimostrabile che un consumo medio primario annuale attorno a 2,8 toe/persona è la barriera che separa una qualità di vita eccellente dallo spreco insensato¹. Questo significa che, nel 2050, quando la popolazione mondiale avrà raggiunto i 9 miliardi, dovremo raddoppiare il consumo mondiale attuale per dare dignità energetica a tutti (Tab. 1). La tabella mostra anche che, nella maggior parte dei Paesi ricchi, il consumo è inutilmente eccessivo: non a caso, l'Unione Europea si è posta l'obiettivo di ridurre i consumi energetici del 20%, un esempio che, prima o poi, altri dovranno seguire, specie in Nord America. Esistono

poi molti Paesi che dovranno alzare sensibilmente i loro consumi per poter uscire dalla povertà e altri come l'Italia (grazie anche a condizioni climatiche favorevoli) che sono già a livello ottimale.

	Mtep/nazione	tep/pers
Canada	329	9.4
USA	2 265	7.3
EU	1 760	3.5
Regno Unito	204	3.2
Italia	163	2.7
MONDO 2050 Abitanti: 9 miliardi	25 200	2.8
MONDO 2012 Abitanti: 7.1 miliardi	12 480	1.8
Brasile	275	1.4
India	564	0.5
Etiopia	3	0.03

Tab. 1 - Consumo energetico primario nazionale e pro capite in alcuni stati del mondo nel 2012. I valori sono confrontati con quelli mondiali del 2012 e quelli stimati per il 2050, ipotizzando una popolazione di 9 miliardi di persone e un consumo primario pro capite "di giustizia" di 2,8 tonnellate equivalenti di petrolio (tep) a testa l'anno. Dati elaborati da fonte Eurostat e BP, anno 2013

La riduzione dei consumi dovrà andare in parallelo con un aumento dell'efficienza energetica¹⁰. Un settore nel quale sono stati fatti grandi progressi in questa direzione è quello dell'illuminazione. Le lampade a filamento, che convertono energia primaria in luce con un'efficienza inferiore all'1%, sono state bandite per legge. Nel frattempo, si diffondono sempre più le sorgenti puntiformi a LED inorganici.

Un settore che sta uscendo in questi mesi dai laboratori di ricerca per entrare sul mercato è invece quello delle sorgenti diffuse piatte a OLED: una tecnologia di fascia economica ancora molto alta, a causa dell'elevato costo dei processi di deposizione dei numerosi strati che garantiscono l'iniezione bilanciata delle cariche per generare l'elettroluminescenza¹¹. Questa limitazione ha stimolato la ricerca di dispositivi di più facile fabbricazione, potenzialmente più economici e sostenibili. Tra questi spiccano i LEC (Light-emitting Electrochemical Cells), che consistono di uno o due strati di materiali foto- ed elettroattivi (negli OLED possono essere oltre 10)¹². Gli emettitori nei LEC sono tipicamente composti di coordinazione caratterizzati da luminescenza di tripletto (fosforescenza); i più utilizzati sono complessi monocationici di Ir(III), con due leganti ciclotetrametallanti negativi e un legante ancillare neutro (solitamente bipyridine o fenantroline sostituite)¹².

I complessi di Ir(III) sono caratterizzati da una straordinaria modulabilità del colore di emissione lungo tutto lo spettro visibile, attraverso modifiche dei leganti. Il principio è semplice ed è basato sul fatto che l'orbitale

occupato più alto (HOMO) di questi complessi è prevalentemente localizzato sui leganti ciclotetrametallanti, mentre il LUMO è centrato sul legante ancillare (Fig. 3).

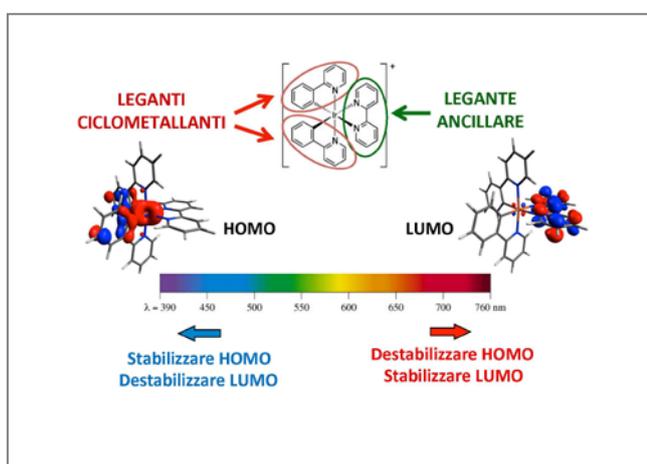
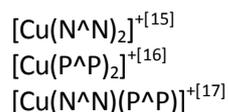


Fig. 3 - Strategia di modulazione del colore della luminescenza in complessi monocationici di Ir(III) con due leganti anionici ciclotetrametallanti (fenilpiridine) e un legante ancillare neutro (bipyridina). Il gap homo-lumo è allargato (blue-shift) o ristretto (red-shift) inserendo opportuni sostituenti su entrambi i tipi di leganti

Per spostare l'emissione verso il blu si stabilizza HOMO e destabilizza LUMO, mentre si opera in maniera opposta per spostarsi verso il rosso, attraverso sostituzioni mirate sui leganti. In questi anni, nei nostri laboratori, abbiamo studiato numerosi complessi di Ir(III) che emettono nel blu, studiando nel dettaglio le loro proprietà fotofisiche e proponendo linee guide per la progettazione razionale di complessi che siano emettitori stabili allo stato solido^{13,14}.

Nonostante i complessi di iridio abbiano elevata stabilità e versatilità, il loro utilizzo su vasta scala come materiali luminescenti per nuove sorgenti di illuminazione presenta un limite non ignorabile: l'iridio è l'elemento più raro sulla costa terrestre, nonché uno dei più costosi. Risulta quindi molto importante la ricerca di materiali alternativi, basati su metalli meno costosi e più abbondanti. A questo riguardo, abbiamo concentrato la nostra attenzione su complessi di Cu(I) di formula generale



dove N[^]N denota un legante bisimminico, tipicamente una fenantrolina sostituita, mentre P[^]P indica un legante di tipo fosfinico. Gli emettitori migliori risultano essere i complessi eterolettici. In questo settore di indagine, abbiamo anche dimostrato che è possibile ottenere complessi cationici molto stabili con leganti P[^]N, che presentano intense emissioni nella regione del verde allo stato solido¹⁸.

Infine, abbiamo messo a punto e studiato materiali ibridi composti da nanotubi di carbonio e complessi luminescenti di Eu(III), collocati sia esternamente che internamente alla nanostruttura¹⁹.

La varietà degli approcci che abbiamo applicato dimostra che c'è ancora molto da scoprire nel campo degli emettitori stabili di potenziale interesse per sorgenti luminose elettroluminescenti ad alta efficienza energetica.

Conclusioni

L'umanità ha affrontato con successo nel passato grandi sfide tecnologiche. Tuttavia non dobbiamo illuderci: esiste sempre un limite fisico alla nostra possibilità di azione. Infatti, se da un lato il flusso di energia solare che arriva sulla Terra è enormemente superiore ai fabbisogni dell'umanità, limitate sono le risorse materiali e minerarie per fabbricare i dispositivi di conversione o di impiego efficiente, che spesso utilizzano elementi chimici rari e considerati ormai critici²⁰.

La transizione energetica è la più grande sfida scientifica e tecnologica che l'umanità abbia mai intrapreso e, in questo lungo percorso, la chimica giocherà un ruolo chiave. La produzione di energia da fonte solare, la fabbricazione di dispositivi ad alta efficienza energetica, la conversione e lo stoccaggio di elettricità e idrogeno, la sostituzione di elementi rari nelle apparecchiature, passano attraverso nuovi materiali, sistemi e processi. Non è troppo azzardato fare una previsione: ci attendono anni molto promettenti per la scienza e le tecnologie chimiche nel settore energetico.

Bibliografia

¹N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World - From the Oil Age to a Sun Powered Future*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

²IPCC, *Fourth Assessment Report: Climate Change 2013*, United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.

³R.G. Miller, S.R. Sorrell, *Philos. T. R. Soc. A*, 2014, **372**, 20130179.

⁴A.T. Dale, V. Khanna *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 5459.

⁵G. Hodes, *Science*, 2013, **342**, 317.

⁶N. Armaroli, V. Balzani, *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3193.

⁷M.M. Bomgardner, *Chem. Eng. News*, 2013, **91** (Jan 28), 20.

⁸G. Accorsi, N. Armaroli, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1385.

⁹K. Yoosaf, J. Iehl *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, 2014, **20**, 223.

¹⁰N. Armaroli, V. Balzani *et al.*, *Powering Planet Earth - Energy Solutions for the Future*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.

¹¹J. Wang, F. Zhang *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2013, **17**, 69.

¹²R.D. Costa, E. Orti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8178.

¹³R.D. Costa, F. Monti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7229.

¹⁴N.M. Shavaleev, F. Monti *et al.*, *Organometallics*, 2012, **31**, 6288.

¹⁵G. Accorsi, N. Armaroli *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 164.

- ¹⁶A. Kaeser, O. Moudam *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1345.
¹⁷A. Barbieri, G. Accorsi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2008, 2185.
¹⁸J.-J. Cid, J. Mohanraj *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 859.
¹⁹J. Mohanraj, N. Armaroli, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 767.
²⁰B.K. Reck, T.E. Graedel, *Science*, 2012, **337**, 690.