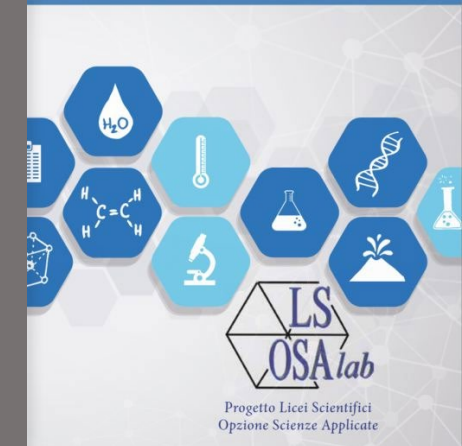




Bologna 27 Gennaio 2022



**Catturare l'energia del sole per un pianeta sostenibile.
Chimica, energie rinnovabili e combustibili solari.**

Elio Giamello

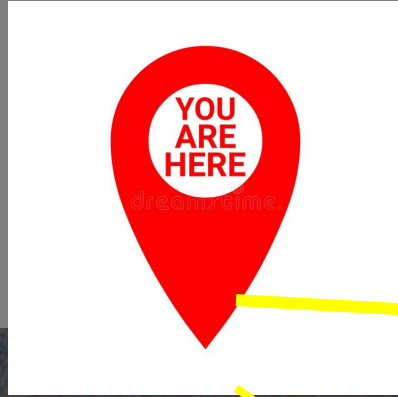
Università degli Studi di Torino

e

Accademia delle Scienze di Torino



Siamo soli sull'astronave Terra!



14 febbraio 1990, dal Voyager 1 a 6 Miliardi di chilometri

**THERE IS NO
PLANET B.**

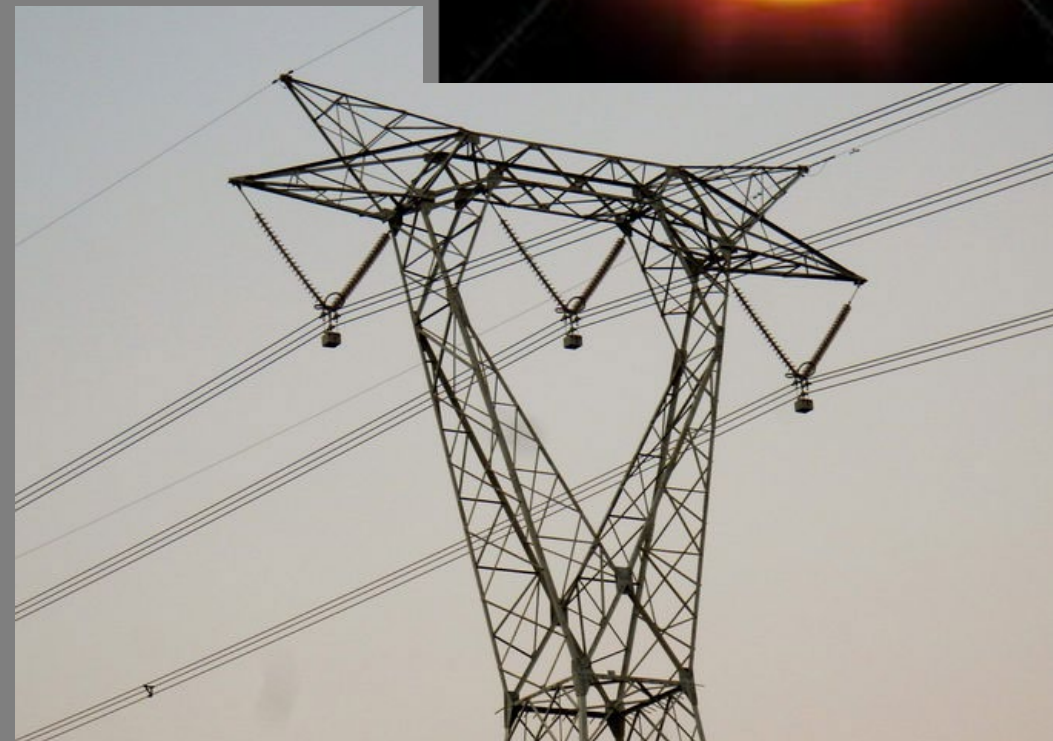
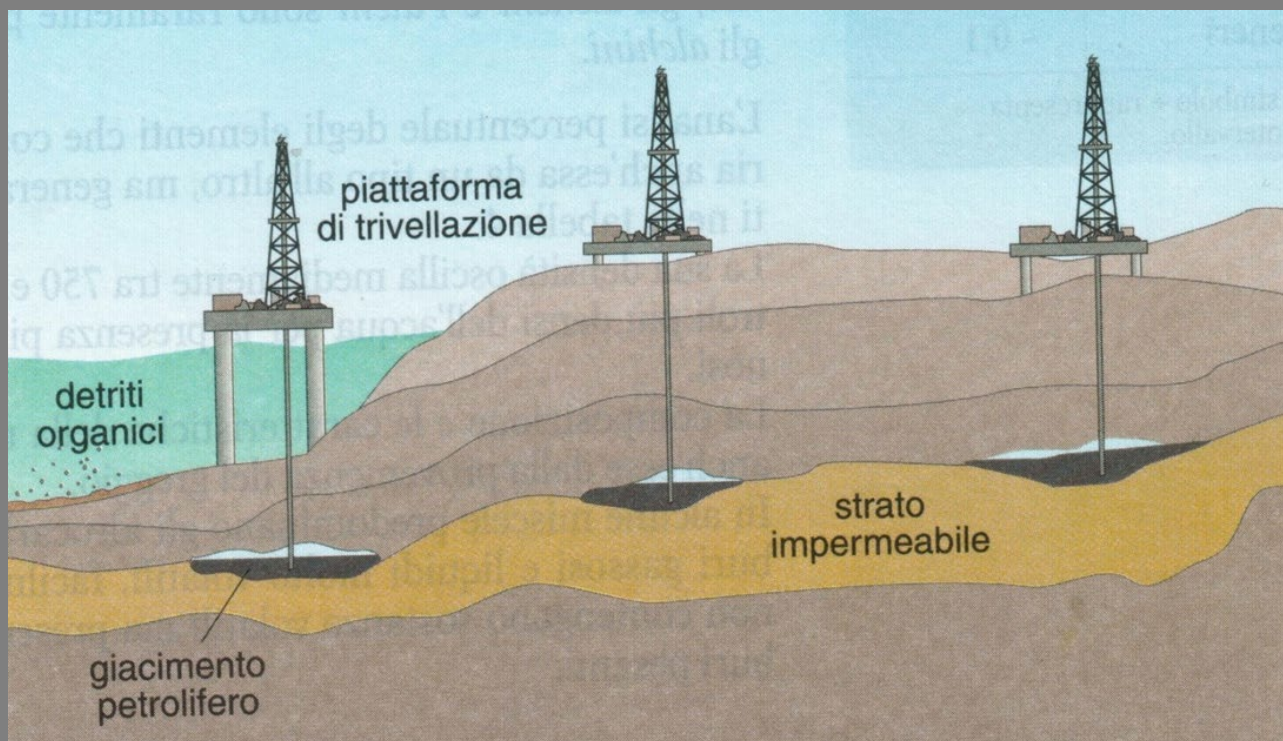


COP26
Glasgow 2021



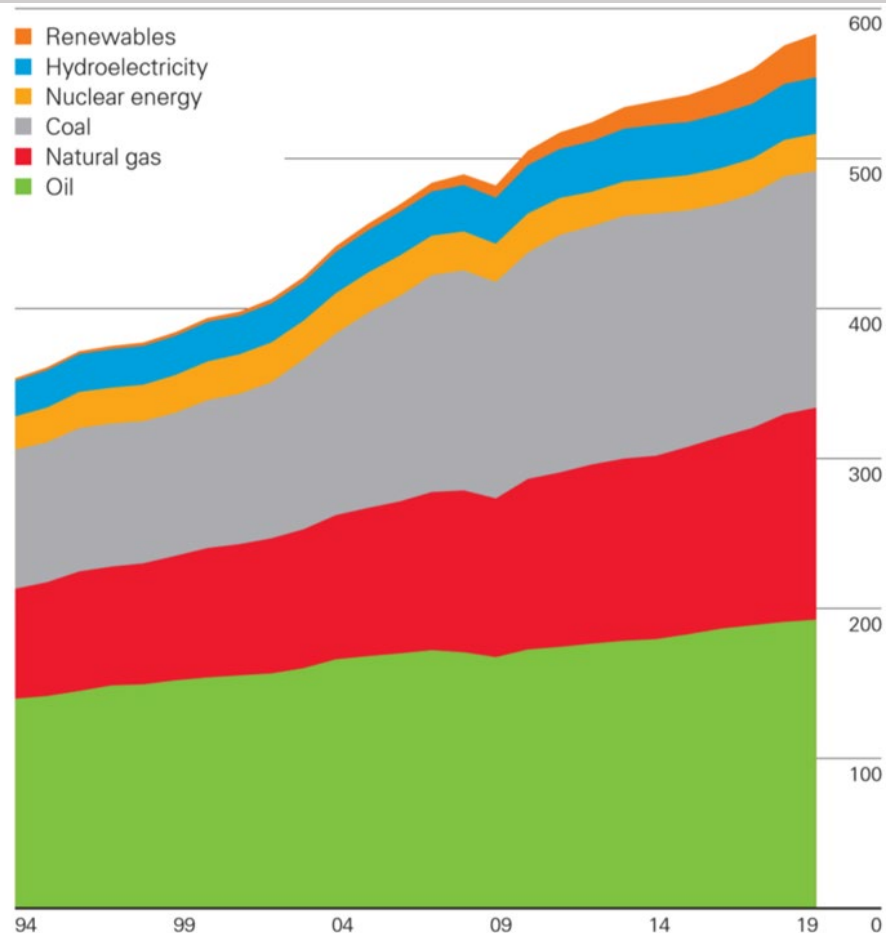
PRIMA PARTE.

Il tema energetico

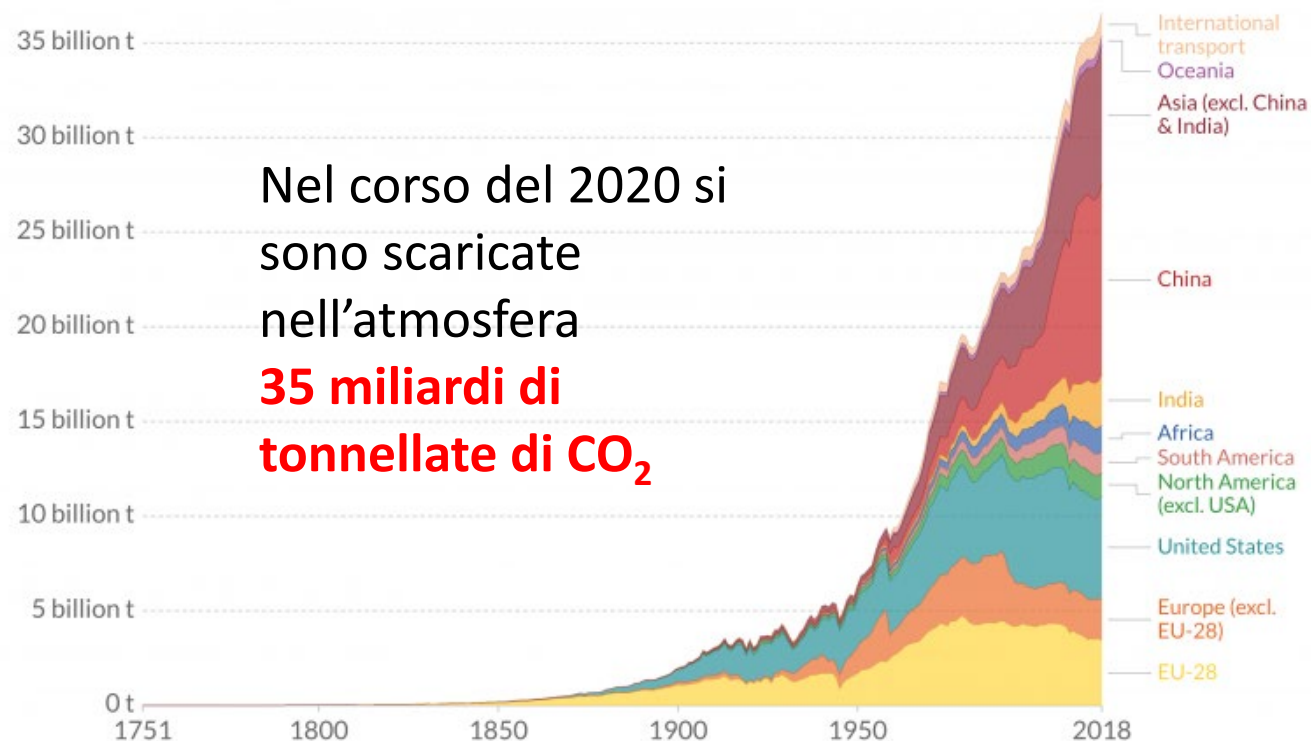


Siamo un pianeta energivoro

Il fabbisogno energetico del pianeta è stato negli ultimi anni di circa **17- 18TW** in termini di potenza (**$18 \cdot 10^{12} \text{ W}$** pari a 567EJ (E=Esajoule, **$567 \cdot 10^{18} \text{ J}$**) in un anno. Equivalenti a 100 Miliardi di barili di petrolio.



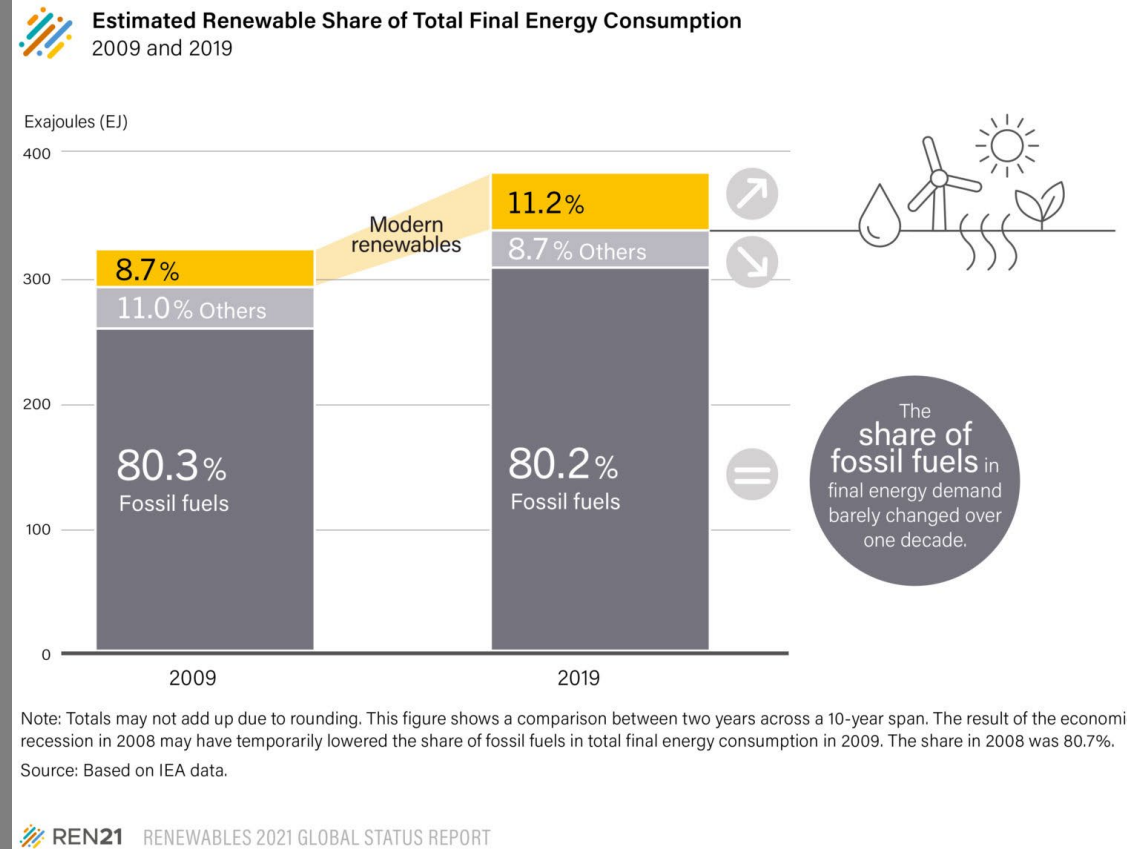
Annual total CO₂ emissions, by world region



Nel corso del 2020 si
sono scaricate
nell'atmosfera
**35 miliardi di
tonnellate di CO₂**

Source: Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC); Global Carbon Project (GCP)
Note: 'Statistical differences' included in the GCP dataset is not included here.
OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions • CC BY

Due buone notizie ed una cattiva sul fronte energetico..



La quota percentuale di energia ricavata da combustibili fossili non è cambiata!

2009-2019 La produzione di elettricità da solare (PV) e da eolico è cresciuta in modo consistente

2009-2019 I prezzi delle rinnovabili sono in picchiata

Materia, Energia e il pianeta Terra



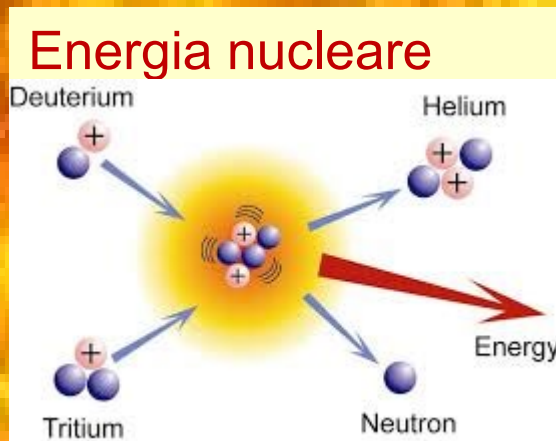
La Terra è essenzialmente un «sistema chiuso»: scambia energia con l'esterno ma non scambia materia (o quasi) con l'esterno

La Terra riceve energia dal sole e ne restituisce una quota allo spazio circostante

Nel «sistema» Terra gli elementi chimici sono oggetto (in alcuni casi) di una continua opera di riciclo (cicli bio-geochimici).

Dovrebbe esserlo in TUTTI gli altri casi

La radiazione solare (la luce) è un vettore di energia



La luce è energia
elettromagnetica



Energia chimica

Forme di energia. Tutte ricadono in due categorie

ENERGIA POTENZIALE.

E' energia IMMAGAZZINATA oppure di POSIZIONE (gravitazionale)

Energia Chimica (immagazzinata nelle molecole: il petrolio, il metano, le piante, l'idrogeno...)

Energia nucleare (nei nuclei degli atomi)

Energia gravitazionale (dipende dalla posizione: es. il bacino idrico di una diga)

Energia meccanica immagazzinata (una molla compressa, un elastico teso, due faglie continentali che tendono a spostarsi)

ENERGIA CINETICA.

E' energia di movimento (o in movimento) degli oggetti, delle onde, delle molecole

Energia di movimento (oggetti, persone ma anche vento, acqua in una condotta forzata sotto una diga)

Energia radiante (è energia elettromagnetica che viaggia sotto forma di onde, la luce....)

Energia termica (il calore, un'energia interna delle sostanze legata al movimento - vibrazioni, rotazioni, spostamenti- a livello molecolare)

Energia elettrica (legata al movimento di elettroni, la corrente elettrica)



SECONDA PARTE.

Trasformare luce in energia chimica



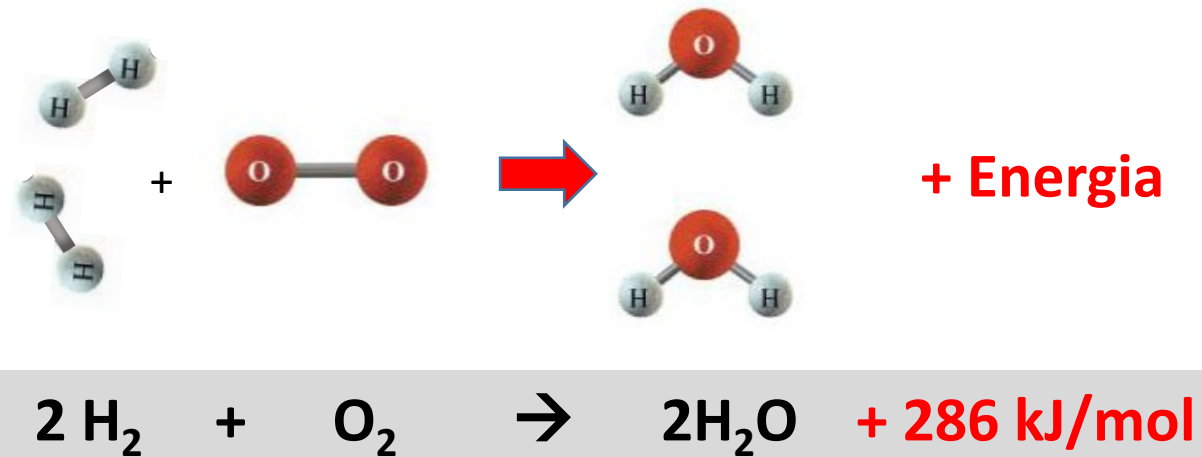
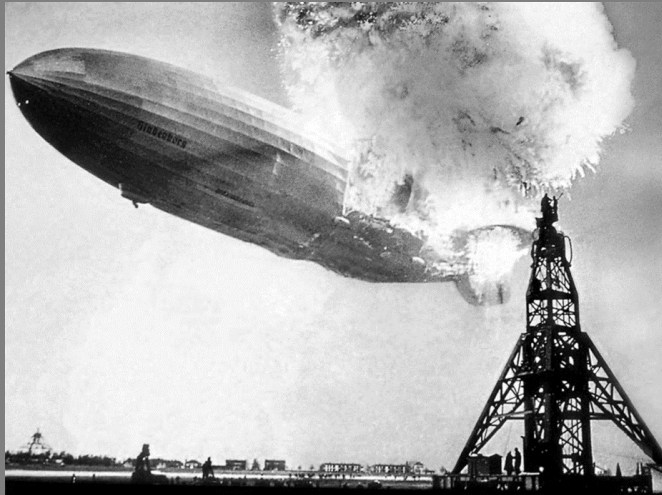
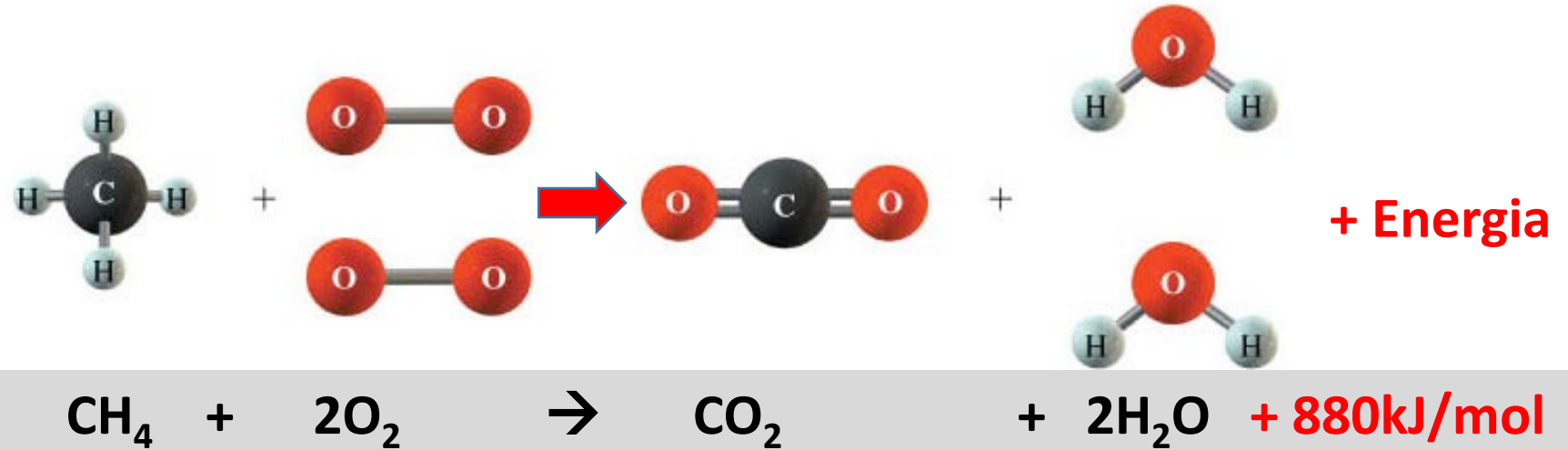
Chi sa catturare l'energia del sole?

L'avvento della fotosintesi data 2,5 Miliardi di anni.

Da allora gli organismi viventi, avendo “imparato” a catturare l'energia del sole, e ad usarla per condurre i processi metabolici, poterono prosperare su vasta scala.

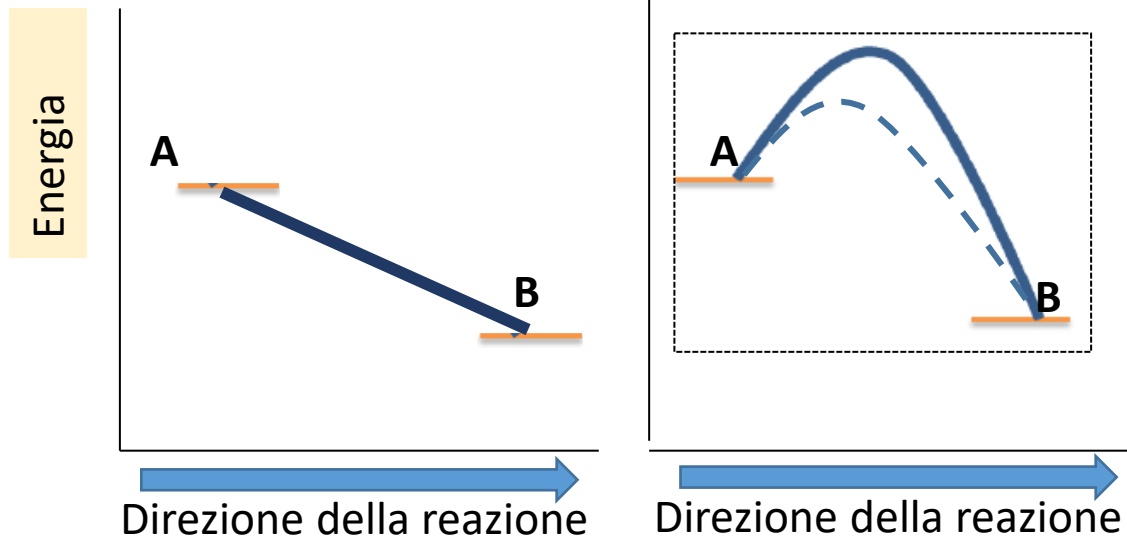
Il sole è la **fonte primaria** (e pressochè unica) dell'energia che il pianeta ha utilizzato nel tempo e che utilizza oggi (es. i combustibili fossili).

Capire la fotosintesi partendo dal suo contrario: la combustione



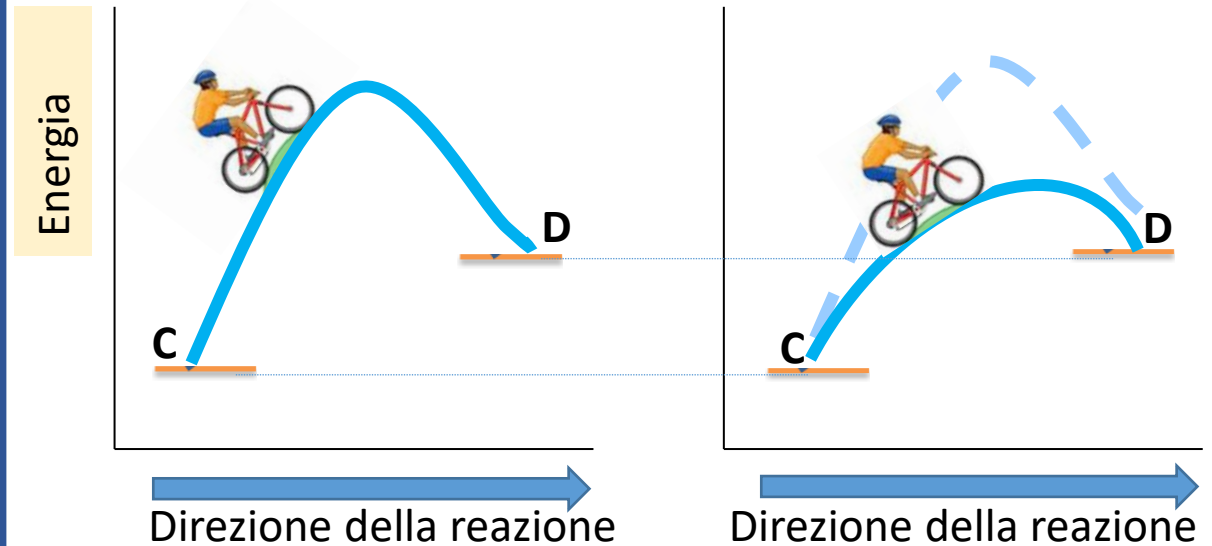
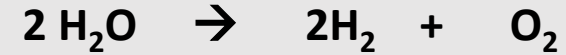
Reazioni chimiche ed energia: reazioni eso- ed endo-ergoniche

Combustioni



Reazione in discesa ("**down hill**")
Il sistema rilascia energia
(Attenzione: sul percorso si può incontrare qualche salita)

Fotosintesi oppure....

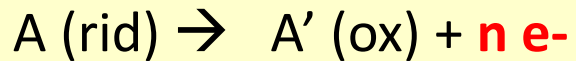


Reazione in salita ("**up hill**"). Si deve fornire energia al sistema. Es. con la luce.
La barriera energetica si può abbassare con l'aiuto di un CATALIZZATORE

Trasformare energia radiante in energia chimica: le piante lo sanno fare

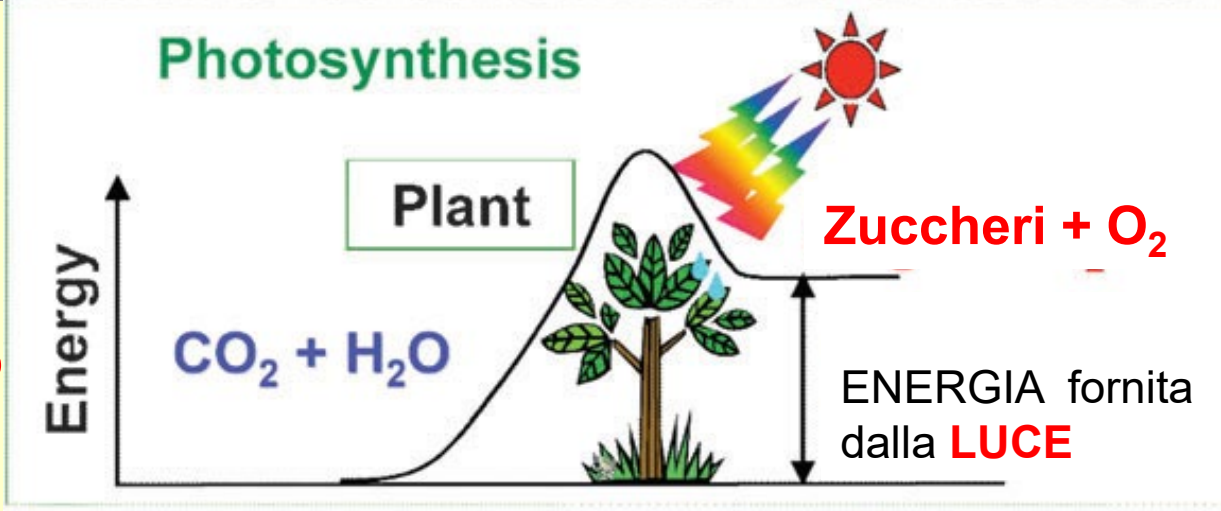


Reazioni di ossidoriduzione



CO_2 (B) riceve elettroni da H_2O e si riduce a carboidrato

Gli elettroni sono quelli di H_2O (A) che si ossida ad O_2 .



Aspetto energetico:

La luce solare fornisce energia che viene immagazzinata nei legami chimici delle molecole (zuccheri, amidi) che vengono sintetizzate.

Esiste un raffinato sistema di nanomacchine molecolari per catturare la luce (**light harvesting**) e per trasformarne il contenuto energetico in energia chimica.

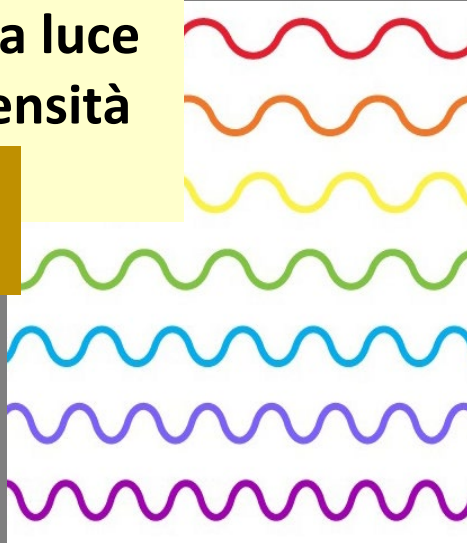
La luce: dr. Jekyll e Mr. Hyde.

Dal punto di vista macroscopico

Dal punto di vista microscopico
(atomi, molecole)

Nel mondo macroscopico
l'energia associata alla luce
dipende dalla sua intensità
(A)

$$E = kA$$



Onde

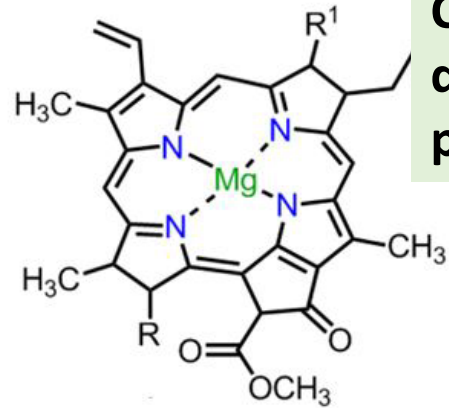


Fotoni

Nel mondo microscopico la
luce interagisce con sistemi
atomici o molecolari come
una serie di pacchetti quantici
di energia (**i fotoni**) la cui
energia è proporzionale alla
frequenza

$$E = h \nu$$

Il Fotosistema II (PSII) e la clorofilla: un antenna per catturare la luce.

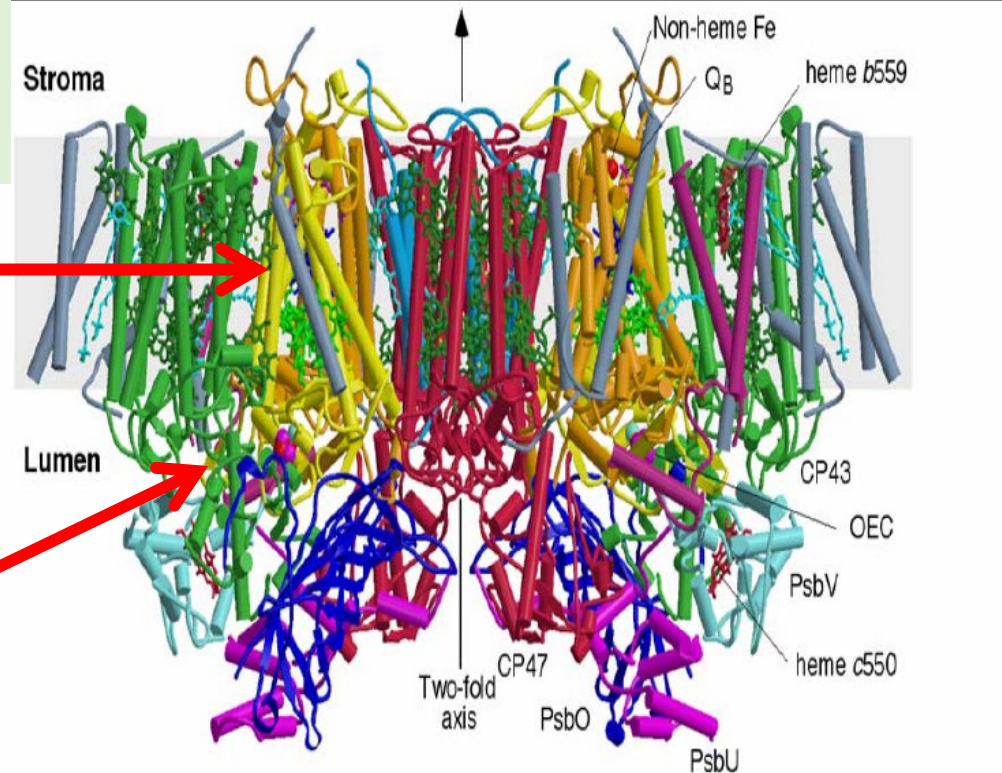


Struttura della clorofilla

Clorofilla. È l'antenna capace di intercettare la luce e di promuovere così il processo

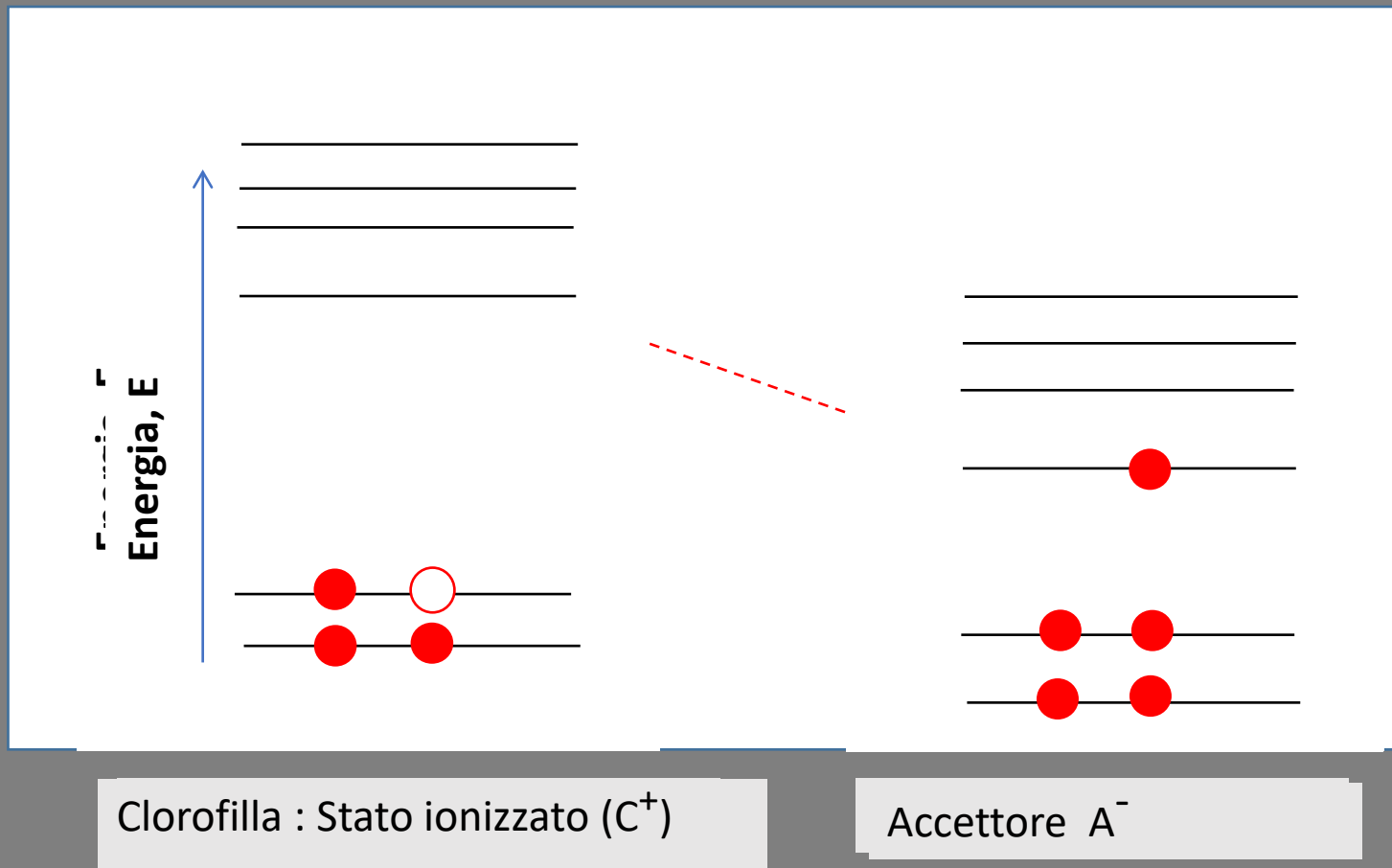
Sito per la scissione dell'acqua (il cuore del problema)

La prima parte della reazione coinvolge l'acqua (e fotoni di luce visibile assorbiti dalla clorofilla)




PSII. Un complesso proteico contenente clorofilla

L'eccitazione della clorofilla da parte di un fotone

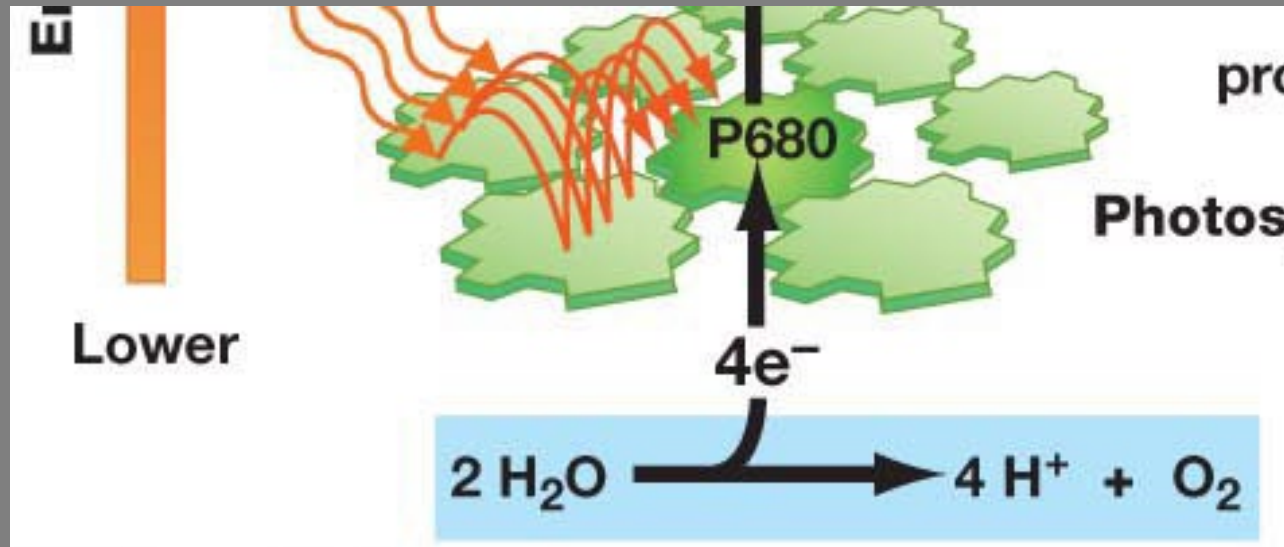


La cattura di un quanto di energia da parte dell'antenna ha provocato una separazione di carica creando una coppia elettrone – lacuna spazialmente separati.

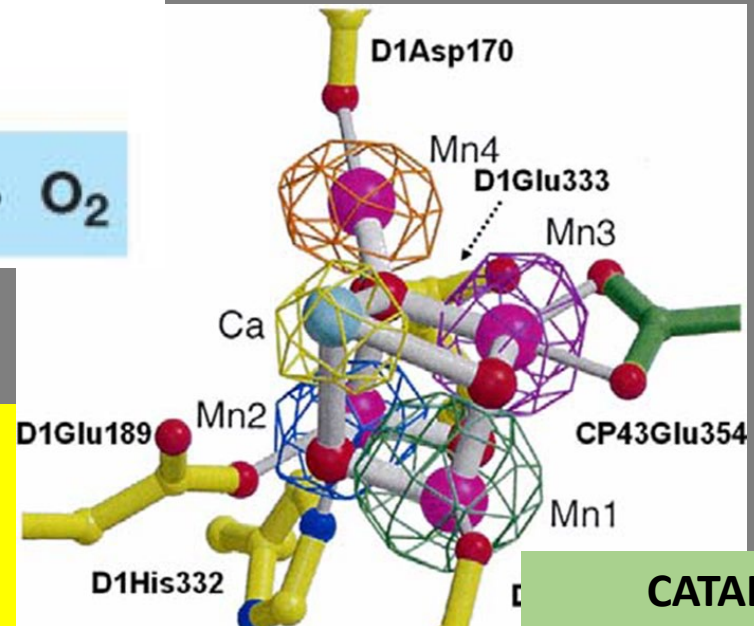
Sulla clorofilla c'è ora una *lacuna elettronica*  che è molto reattiva e tende a reagire per rimpiazzare l'elettrone mancante. **Qui entra in gioco l'acqua.**

Il ruolo dell'acqua: fornire elettroni al sistema

La lacuna che resta sulla clorofilla: ○ ha una forte capacità di acquistare elettroni. Gli elettroni vengono presi all'acqua con l'ausilio di un catalizzatore (OEC) che **catalizza l'ossidazione** di H_2O (ioni Mn). Una molecola di H_2O viene "spacchettata" in 2H^+ , 2e^- , O

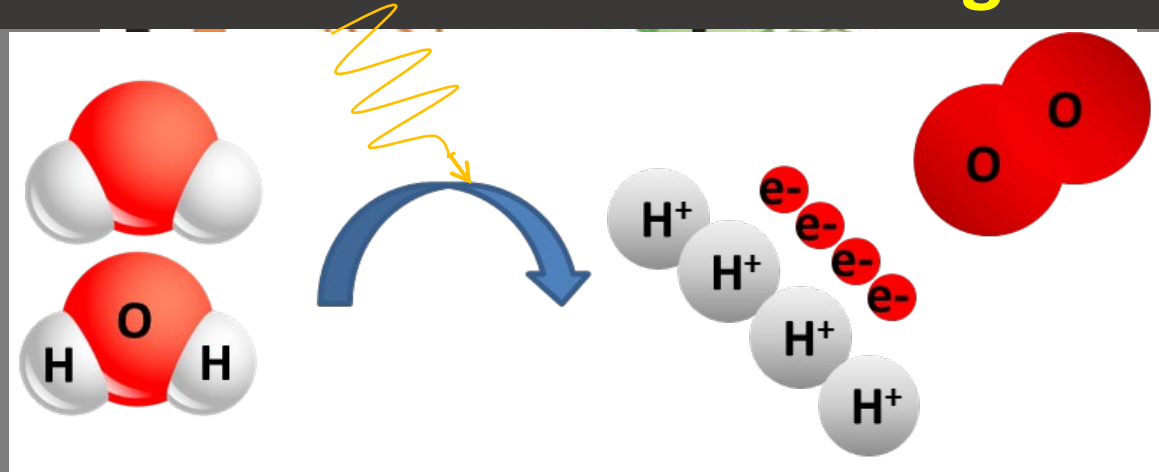


OEC: Mn_4CaO_4

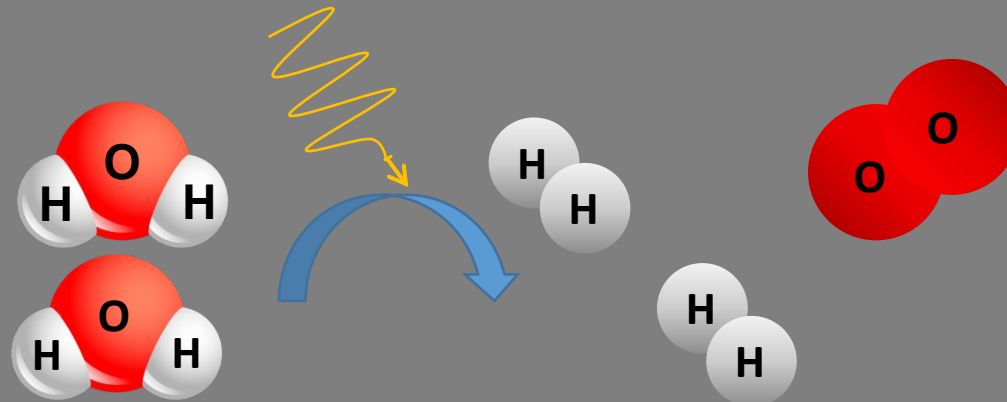


CATALIZZATORE

Come l'acqua fornisce elettroni al sistema e genera ossigeno



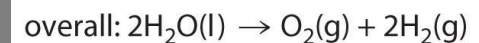
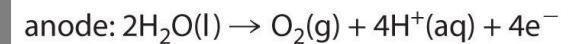
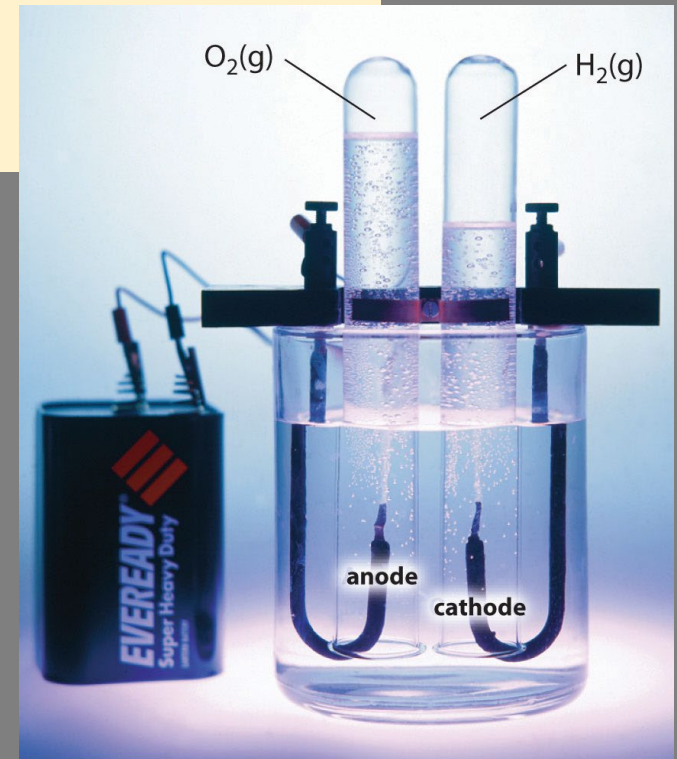
Se si bloccasse il processo a questo punto e si permettesse agli elettroni di combinarsi con gli H⁺ si avrebbe:



La fotolisi (scissione per mezzo della luce) dell'acqua : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
Realizzare in un apparato la scissione dell'acqua per mezzo della luce è considerato un caso di **FOTOSINTESI ARTIFICIALE** a tutti gli effetti.

TERZA PARTE.

Fotosintesi artificiale (fotoscissione dell'acqua)

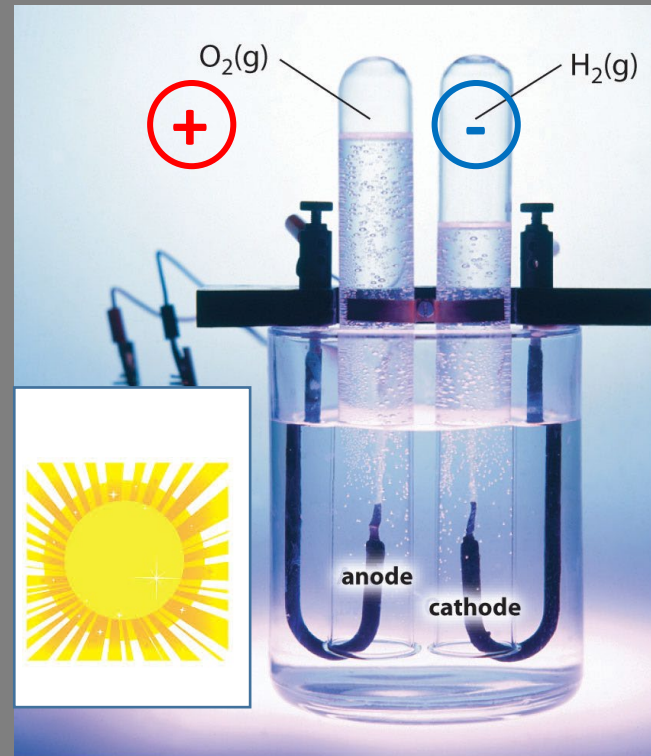


La scissione dell'acqua la conosciamo bene: l'elettrolisi degli esperimenti didattici



Questa reazione non è di difficile realizzazione (in laboratorio....) se si fornisce energia sotto forma di energia elettrica.

L'idea di Akiro Fujishima (1972): sostituire l'energia elettrica con energia luminosa.....



anode: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$

cathode: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

overall: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$



Combustibili da luce solare?

La sfida per un'energia rinnovabile di origine solare è in corso. Qualunque soluzione diventi dominante sarà necessario avere energia immagazzinata

- per compensare le fluttuazioni legate ai cicli (notte giorno, meteorologiche)
- per alimentare utilizzatori mobili (aerei, navi, grandi veicoli....)

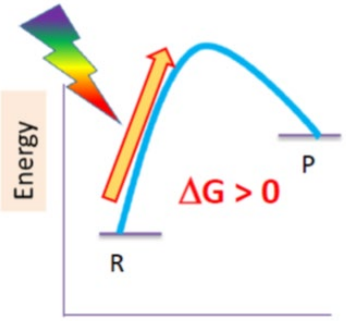
Combustibili da luce solare (solar fuels) : si tenta di riprodurre la natura trasformando energia radiante in energia chimica immagazzinata nei legami chimici di alcune molecole come l'IDROGENO.

**Emerge l'idea di
«fotosintesi artificiale»**

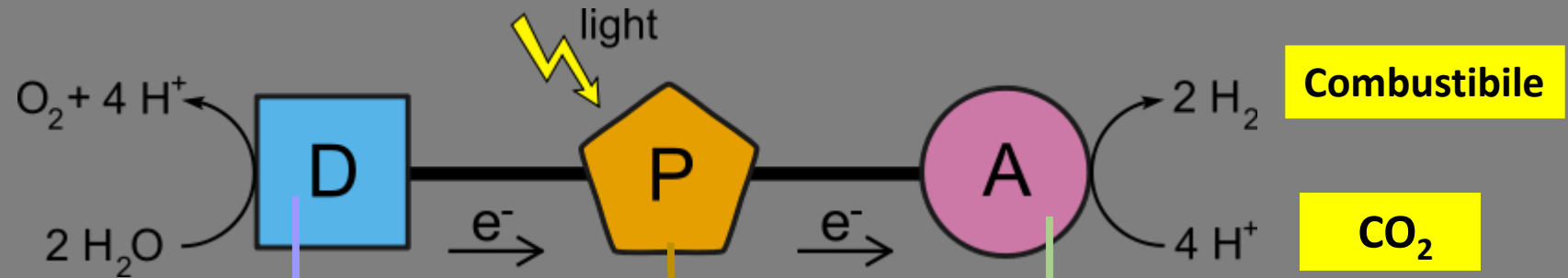


Fotosintesi artificiale: cosa occorre?

Up-Hill reactions



La **FOTOSINTESI ARTIFICIALE**. Riprodurre artificialmente almeno un pezzo del complesso processo di fotosintesi naturale



2. Catalizzatore per **l'ossidazione** di acqua (come l'OEC)
Fornisce elettroni e produce ossigeno

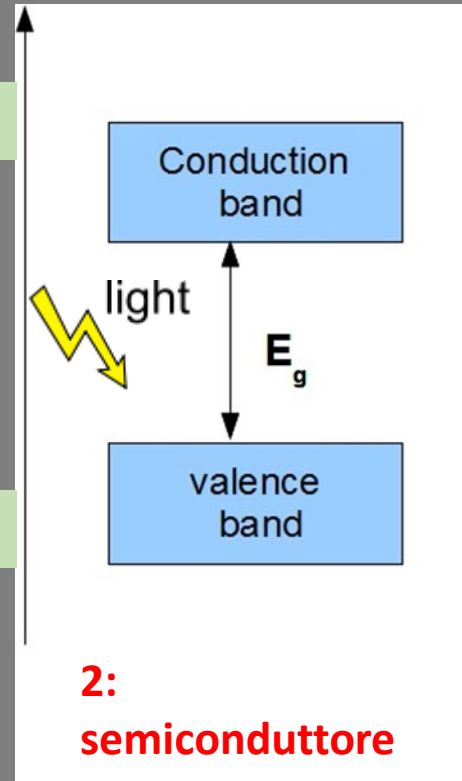
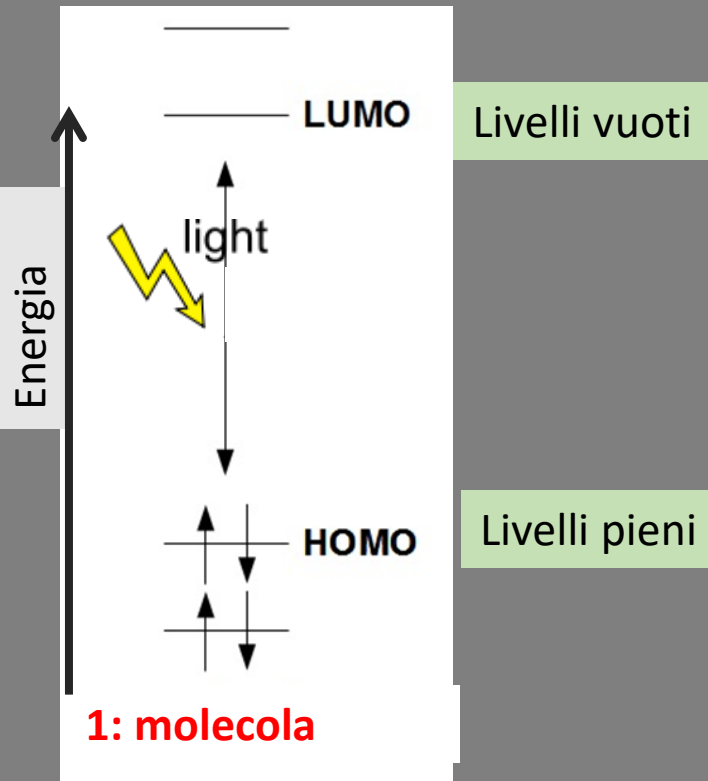
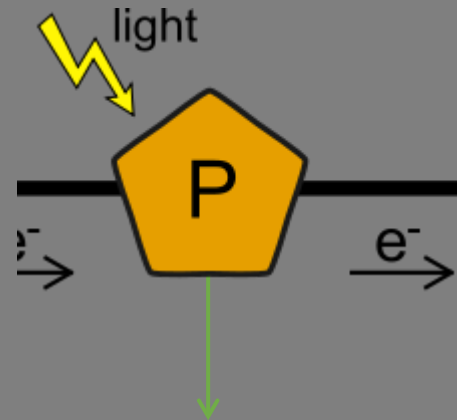
1. UN' ANTENNA: assorbe luce e genera elettroni eccitati che mette in circolo (come la clorofilla)

3. Catalizzatore per la riduzione.
 $2H^+ \rightarrow H_2$
 $CO_2 \rightarrow \text{fuels}$

4. Un sistema che garantisca il collegamento elettrico tra i vari settori

L'antenna può anche essere un semiconduttore solido

1. UN' ANTENNA: assorbe luce e genera elettroni eccitati che mette in circolo (come la clorofilla)



Un semiconduttore solido

E' organizzato in bande di energia (un insieme di livelli elettronici infinitamente vicini)

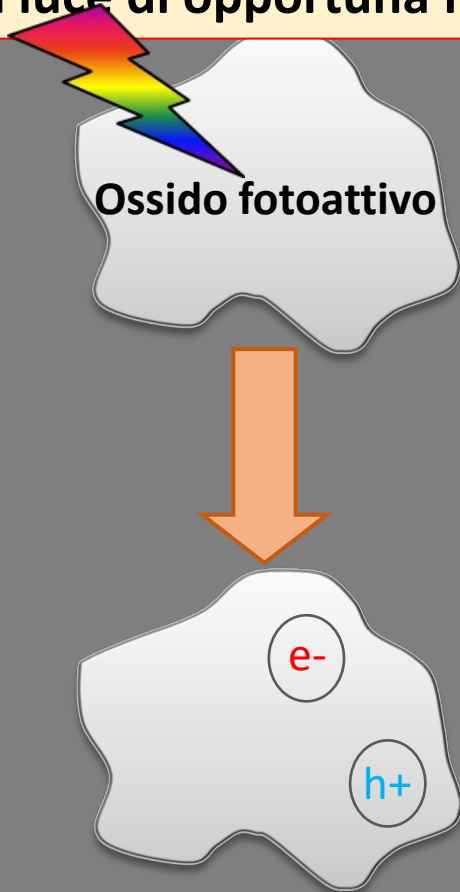
La banda inferiore (VB) è costituita da livelli «pieni» (occupati da elettroni)
La banda superiore (CB) è costituita da livelli vuoti

Tra le due bande esiste un intervallo di banda (**band gap, E_g**) in cui non ci sono livelli elettronici.

Una luce di opportuna frequenza è in grado di promuovere un elettrone da VB a CB generando la formazione di un elettrone (e^- in CB) e una lacuna (h^+ in VB) separati.

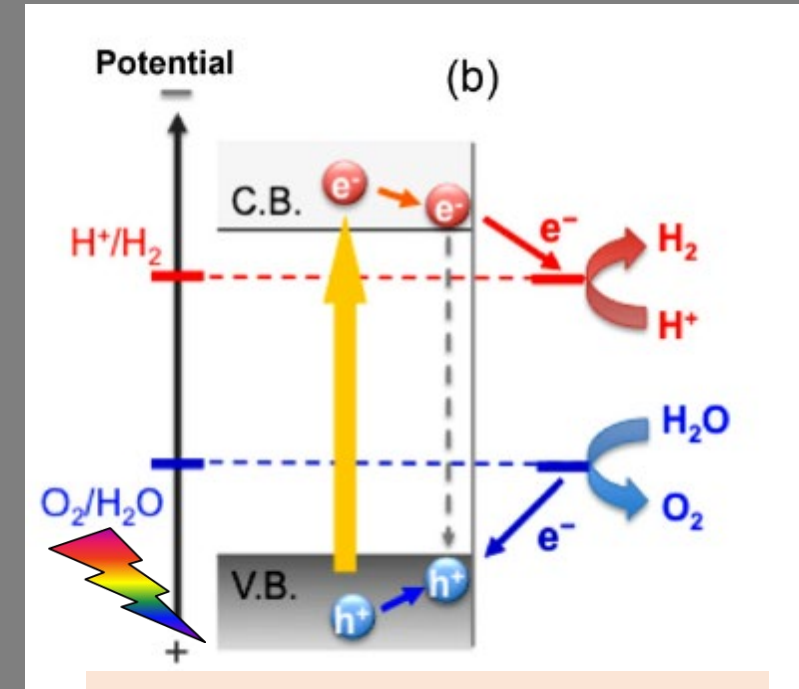
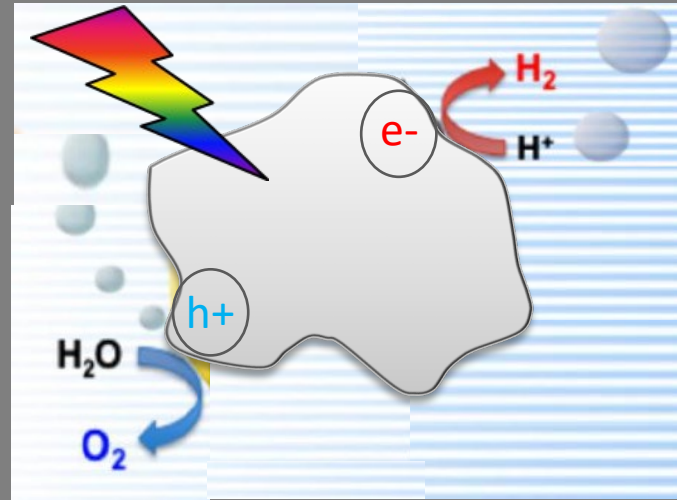
Produrre H_2 : fotocatalisi eterogenea con un semiconduttore (solido)

1. Il semiconduttore viene irraggiato con luce di opportuna frequenza



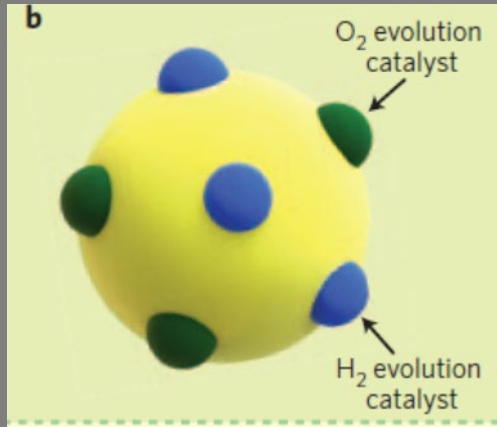
2. Il solido assorbe l'energia del fotone che causa la separazione di carica generando un **eletttrone** e una **lacuna** che migrano nel solido raggiungendo la superficie

3. L'eletttrone e^- riduce H^+ ad H_2 e la lacuna h^+ ossida l'acqua formando ossigeno

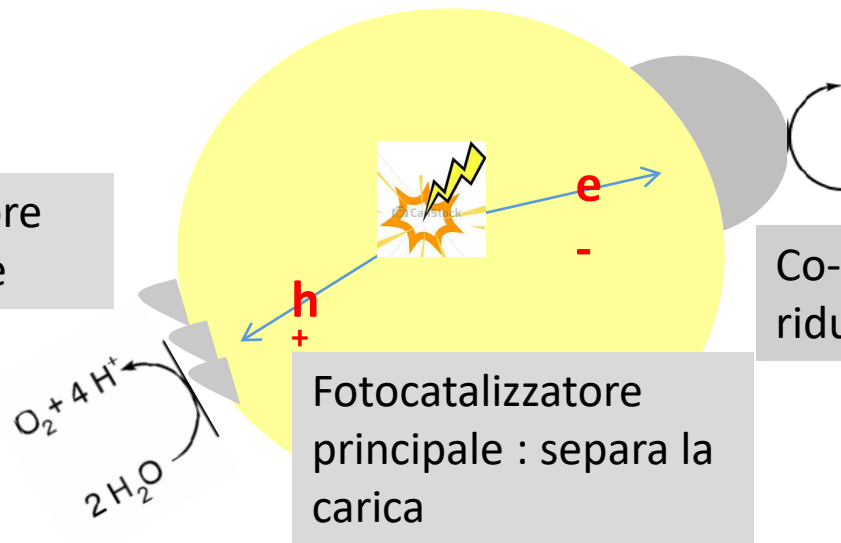


4. Ciò avviene solo se e^- ed h^+ sono in livelli energetici di energia sufficiente. Ciò dipende dalla struttura elettronica del solido (band gap etc.)

Produzione fotocatalitica di H_2 : TiO_2 con Cu_2O come cocatalizzatore



Co-catalizzatore di ossidazione

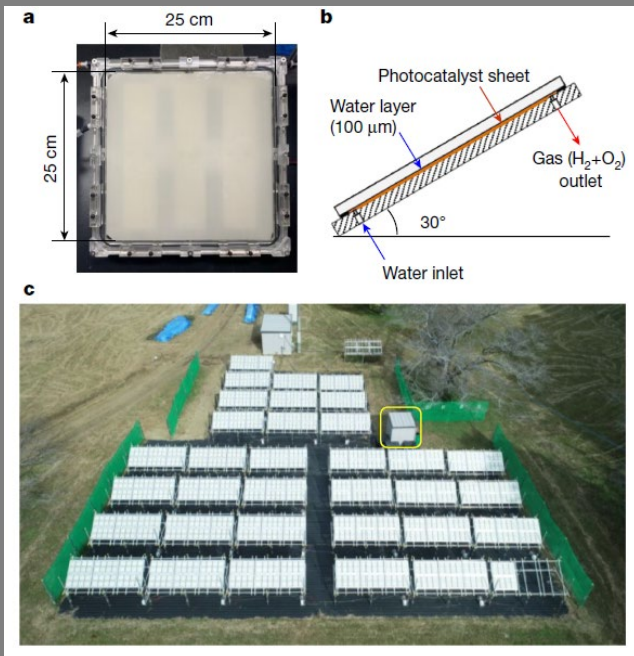
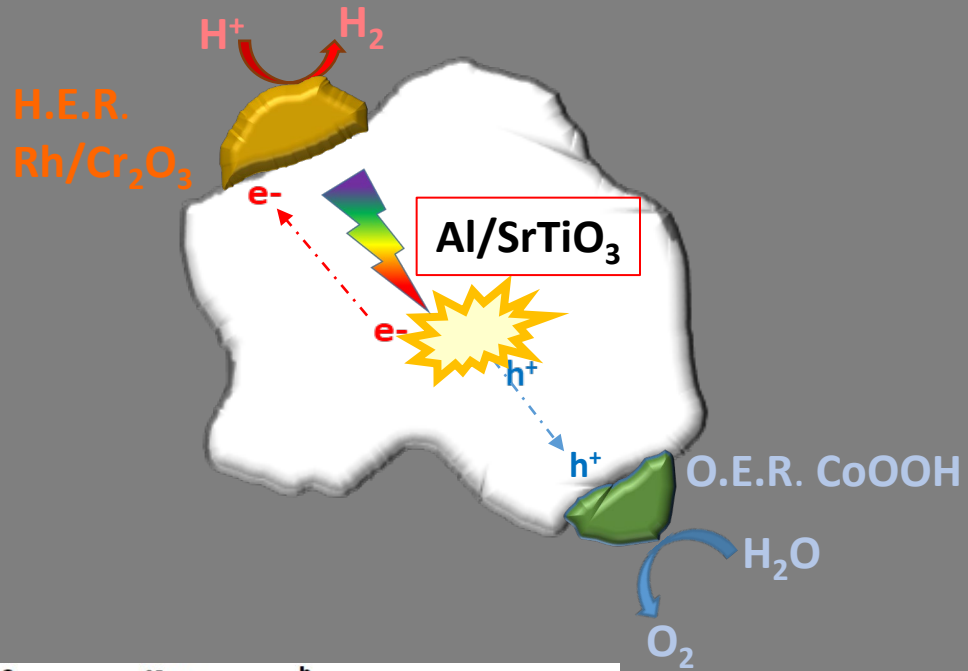


Fotocatalizzatore principale : separa la carica

Co-catalizzatore di riduzione

Fotocatalisi e Catalisi eterogenea classica coesistono in un sistema come questo

Scissione diretta dell'acqua per irraggiamento solare: uno degli approcci



Article

Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity

Tsuyoshi Takata¹, Junzhe Jiang², Yoshihisa Sakata², Mamiko Nakabayashi³, Naoya Vikas Nandal⁴, Kazuhiko Seki⁴, Takashi Hisatomi¹ & Kazunari Domen^{1,5}✉

Nature | Vol 581 | 28 May 2020



Kazunari Domen

Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale

Hiroshi Nishiyama^{1,10}, Taro Yamada^{1,10}, Mamiko Nakabayashi², Yoshiki Maehara^{3,4}, Masaharu Yamaguchi¹, Yasuko Kuromiya¹, Yoshie Nagatsuma¹, Hiromasa Tokudome^{3,5}, Seiji Akiyama^{3,6}, Tomoaki Watanabe⁷, Ryoichi Narushima¹, Sayuri Okunaka^{3,5,9}, Naoya Shibata², Tsuyoshi Takata⁸, Takashi Hisatomi⁸ & Kazunari Domen^{1,8}✉

Nature | Vol 598 | 14 October 2021

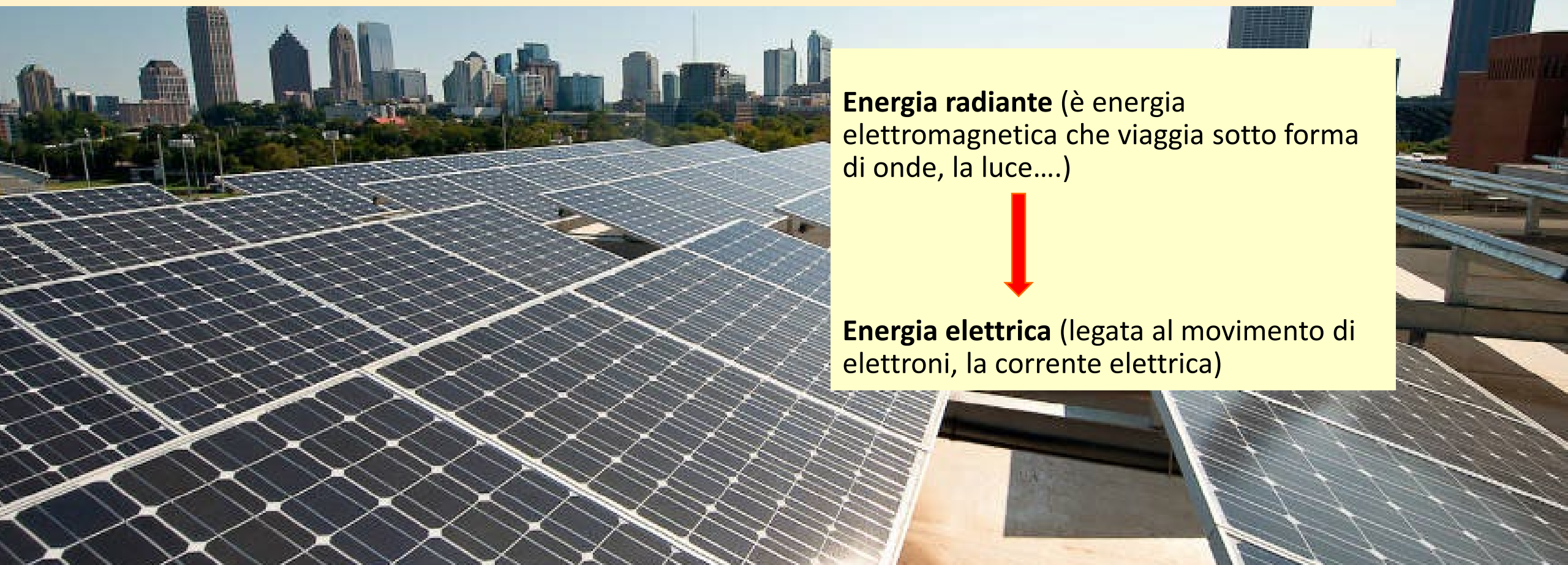
La conversione STH (Solar-To-Hydrogen) è ancora bassa (1% vs. 30% di celle solari + elettrolisi)

MA

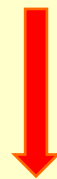
Il sistema è semplice, poco costoso e probabilmente scalabile

QUARTA PARTE.

Fotovoltaico: catturare la luce come le piante
trasformarla in energia (elettrica)

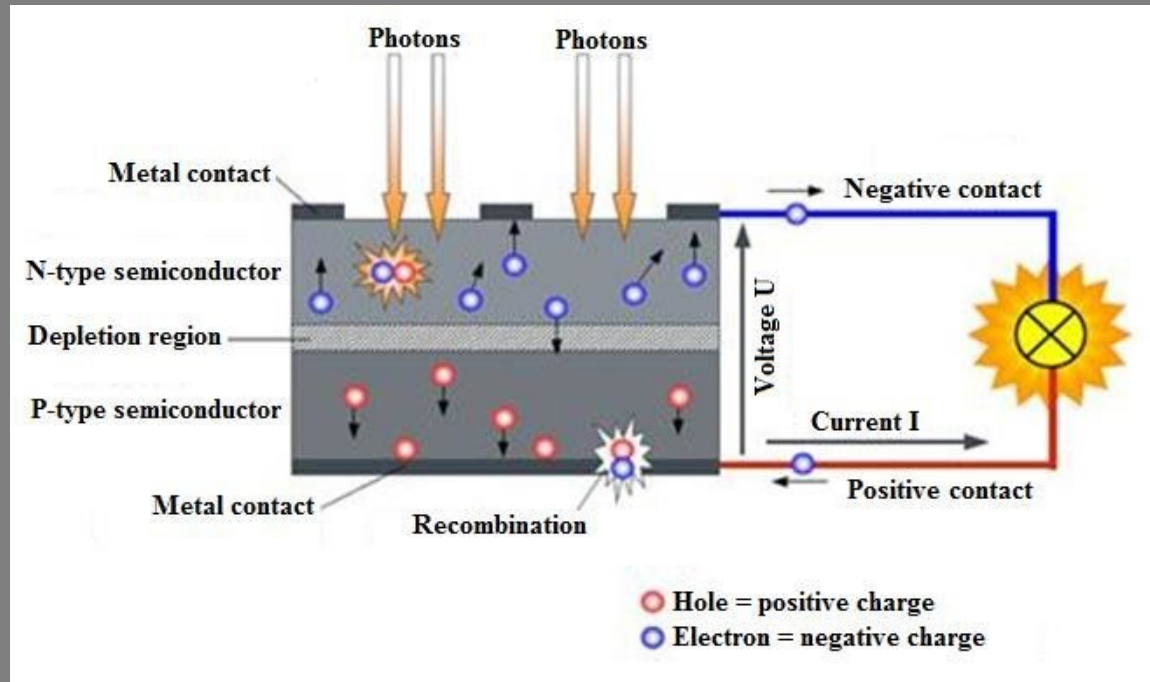


Energia radiante (è energia elettromagnetica che viaggia sotto forma di onde, la luce...)

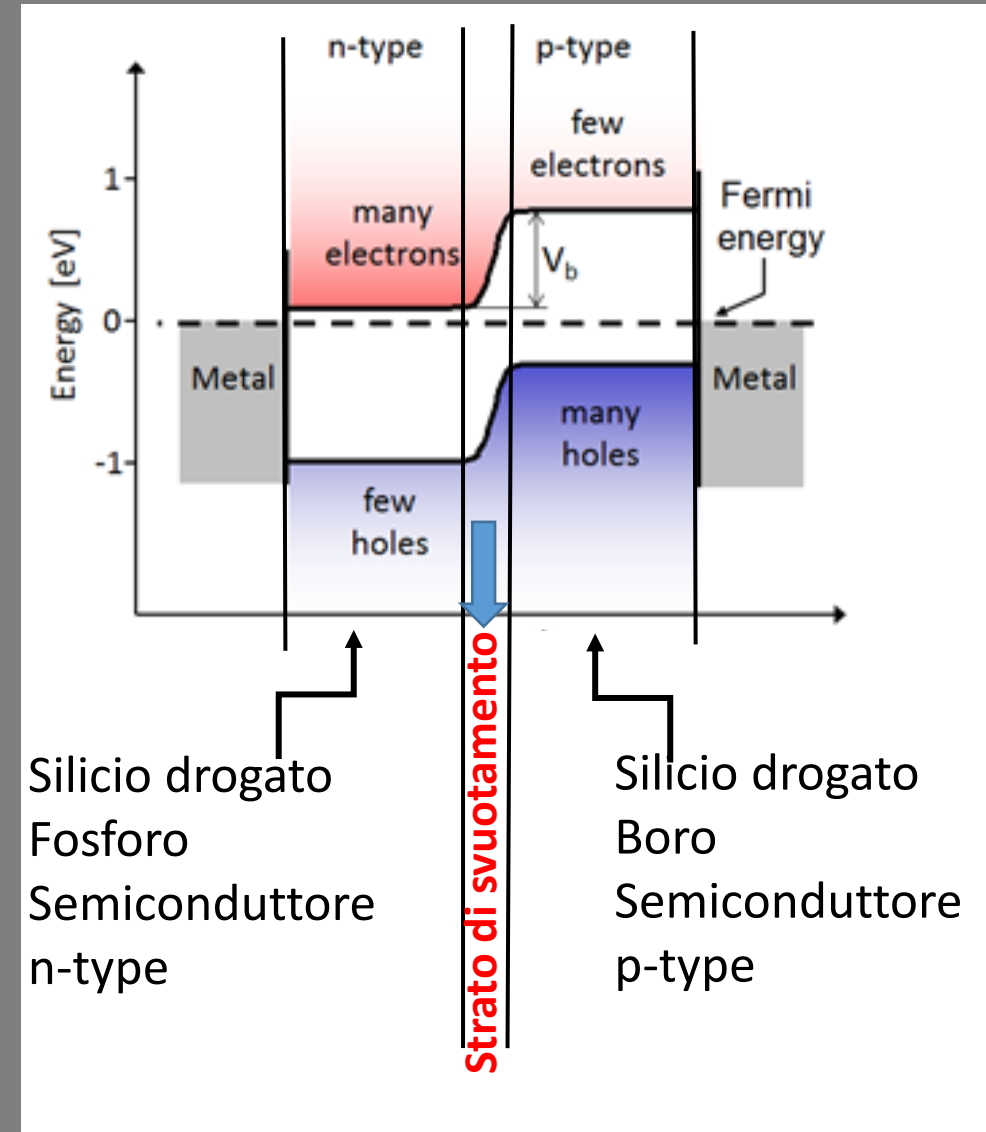


Energia elettrica (legata al movimento di elettroni, la corrente elettrica)

Il fotovoltaico di prima generazione: semiconduttore di silicio e giunzioni n-p



- La luce che incide sul silicio eccita elettroni creando una coppia elettrone-lacuna (come prima.....)
- Il contatto tra i due tipi di silicio, drogati in modo opposto, genera una barriera di potenziale che si oppone alla ricombinazione di elettrone e lacuna.
- Questi possono ricombinarsi solo viaggiando attraverso il circuito esterno: una corrente elettrica!



Le grandi "fattorie solari" cominciano a diffondersi



**Il BHADLA SOLAR PARK nel deserto del Rajasthan
(India)**

Potenza 2245 MW

Superficie 56km² (un quadrato di 7.5 km)



**Centrale termoelettrica di Scandale
(Crotone)**

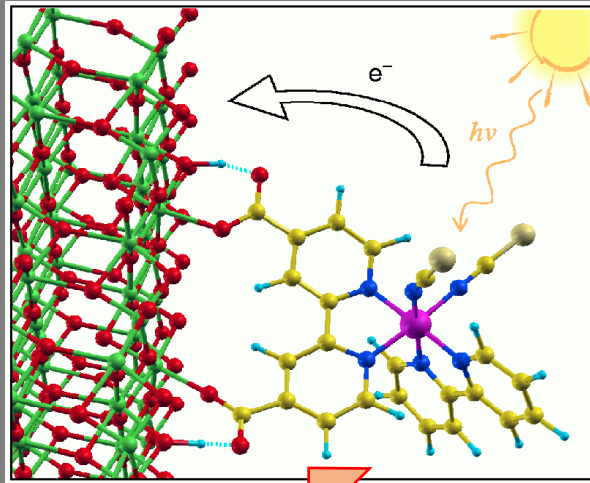
Potenza 814 MW Sup. 7.8 hr (0.078km²)



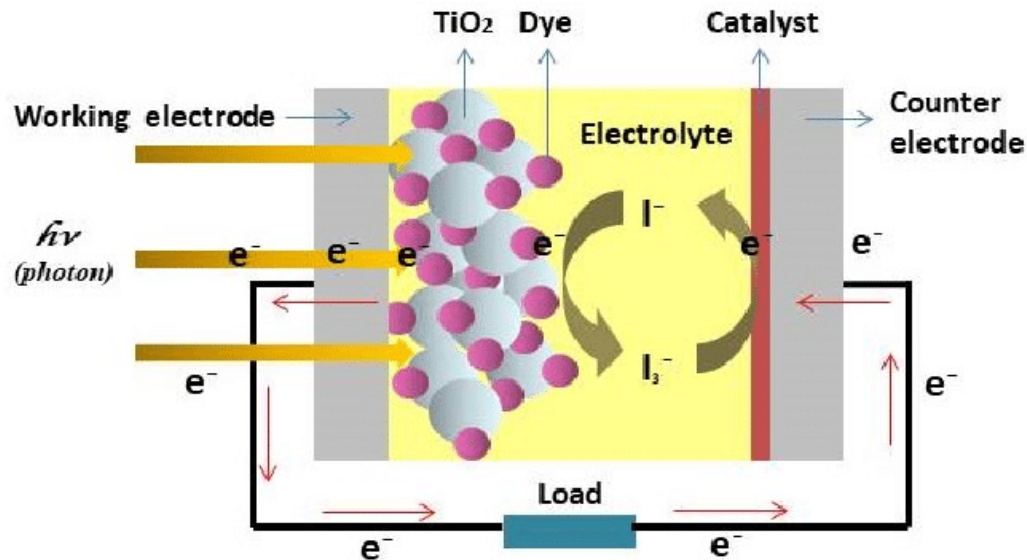
Centrale nucleare di Caorso (Piacenza)

Potenza 860 MW Sup. 2,5Km²

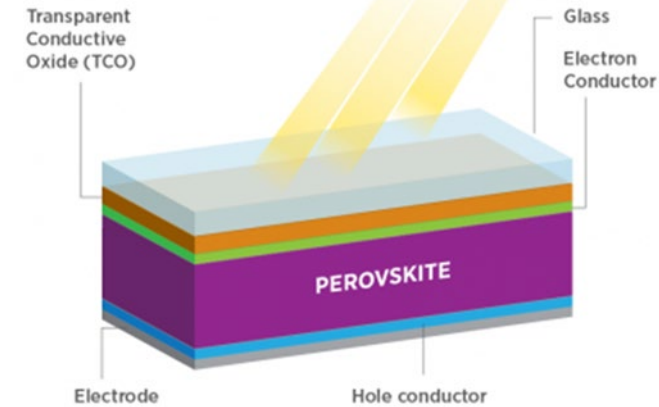
Il fotovoltaico di seconda generazione: DSSC una antenna come la clorofilla.



Il colorante organometallico è l'antenna **come la clorofilla nelle piante**



THIN FILM PEROVSKITE SOLAR CELL



- Recentemente si sono realizzate celle che sostituiscono il colorante organometallico con composti ibridi organico-inorganico di struttura perovskitica $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{PbBr}_3$ che hanno raggiunto alta efficienza.

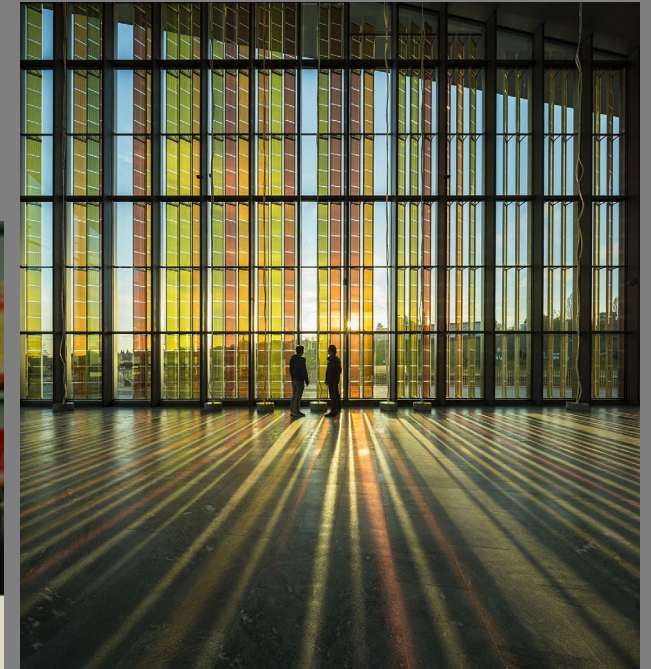
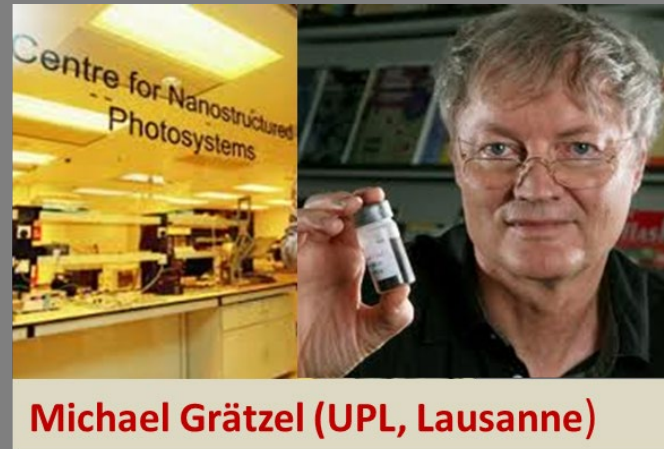
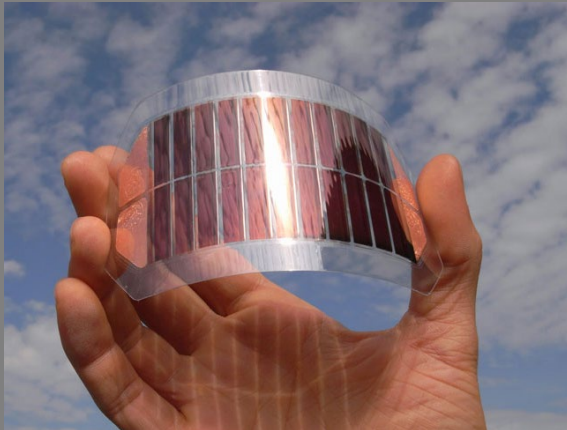
Caratteristiche dei vari sistemi fotovoltaici

Celle al Silicio (e simili)

- Alta efficienza con buona illuminazione, stabilità della performance.
- Adatte per produzioni su larga scala
- Bassa performance con scarsa illuminazione
- Fabbricazione energivora (alte T, 3 anni)

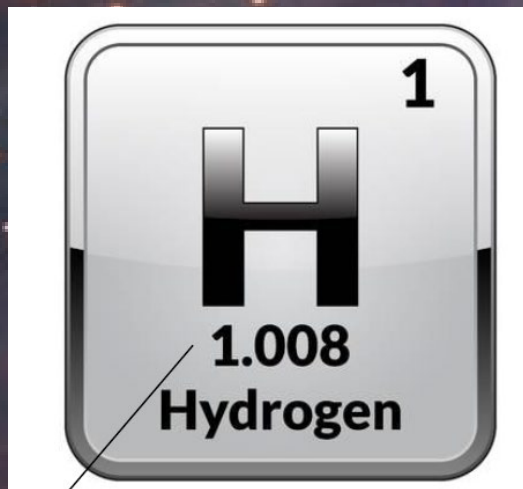
Celle di tipo DSSC

- Materiali a basso costo ma ancora tendenti al degrado con il tempo
- Sensibili ed efficienti con luce ambientale meno adatte all'esterno
- Sottili, flessibili adatte all'applicazione indoor e all'internet delle cose



QUINTA PARTE.

L'idrogeno come combustibile solare



Due o tre cose sull'idrogeno. L'idrogeno verde

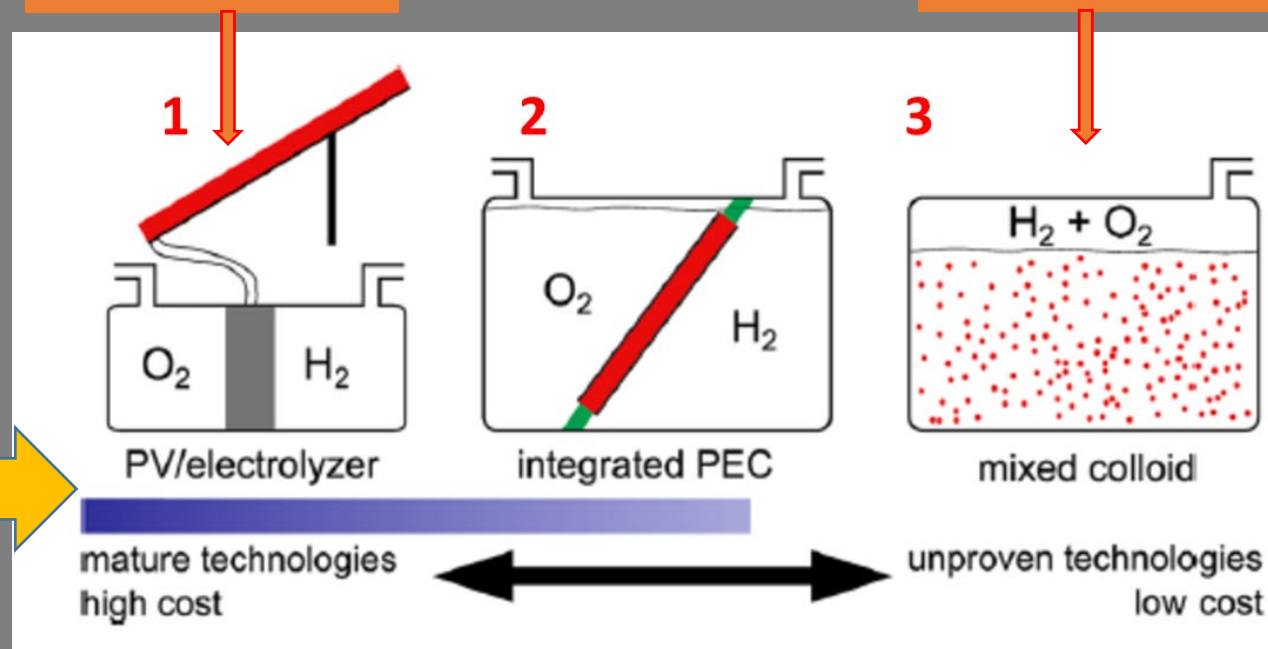
- L'idrogeno **NON** è una **fonte** bensì un **vettore di energia**
- Non esiste idrogeno libero per cui lo si cerca nei suoi composti (idrocarburi – C_xH_{2x} , acqua – H_2O)
- Già oggi si producono circa **70 Milioni** di tonnellate di idrogeno all'anno per usi industriali (petrolchimica, sintesi di ammoniaca, lavorazione dei metalli)
- I metodi che abbiamo visto possono portare alla produzione di **idrogeno verde** (cioè senza formare CO_2 o gas climalteranti)

Fotovoltaico + elettrolisi

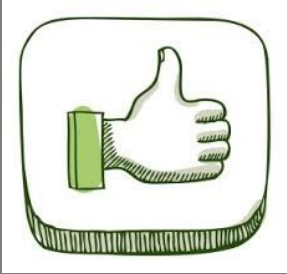
E' il metodo a resa maggiore ma con alti costi e due tecnologie

Fotosintesi artificiale

E' un metodo a resa ancora bassa ma con bassi costi e forse scalabile

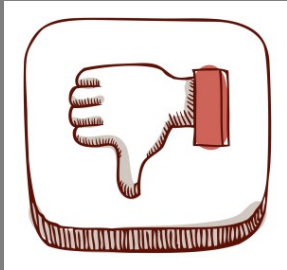


L'idrogeno come vettore energetico (combustibile).



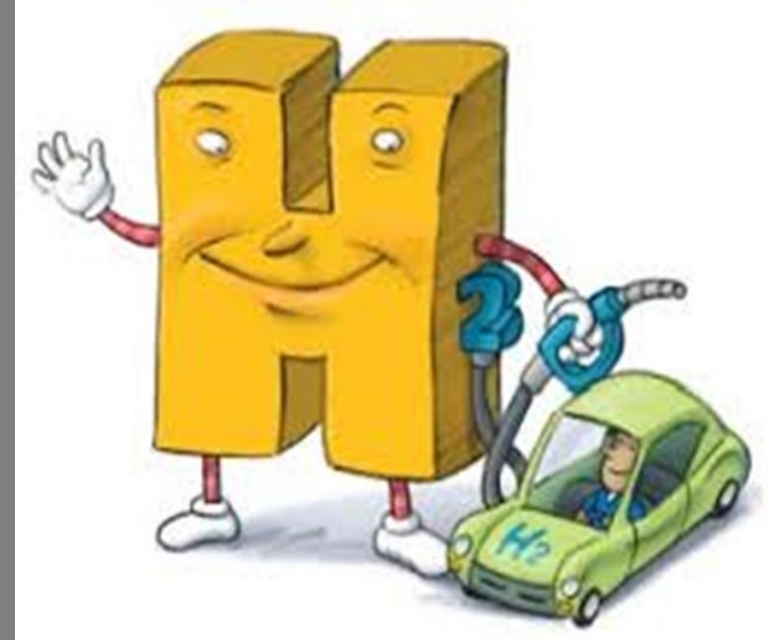
Bruciando idrogeno si ottiene energia e si **emette vapor d'acqua**.

L'idrogeno è un combustibile pulito e con alto potere calorifico ((rispetto al peso, 2,5 volte il metano)



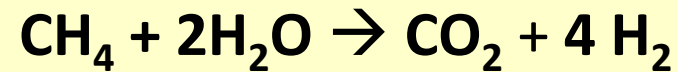
Ha bassa densità energetica , necessita di compressione o di stoccaggio.

Al momento è prodotto con metodi più o meno «sporchi»



I colori dell'idrogeno (quelli principali).

L'idrogeno **GRIGIO**. Lo si ricava da idrocarburi come il metano



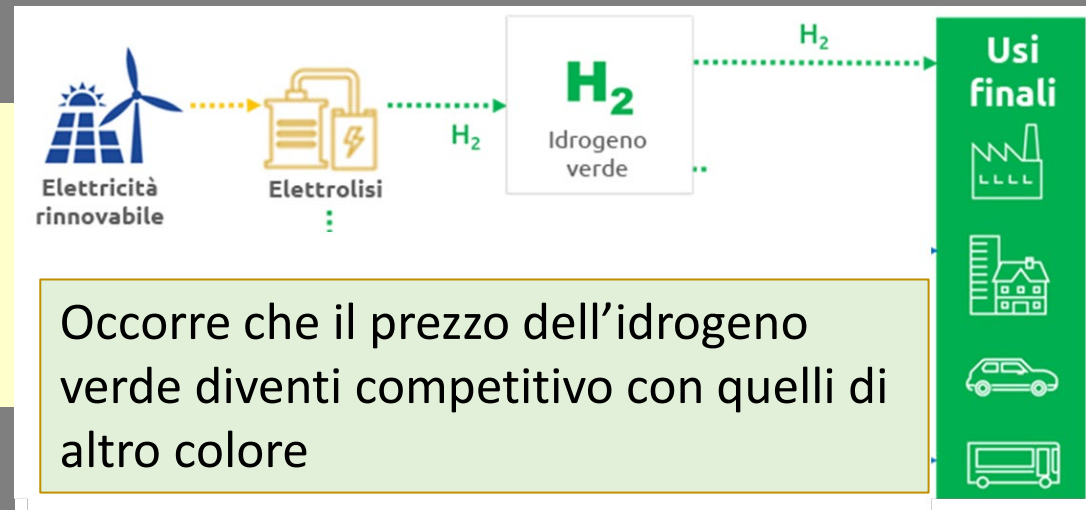
Si producono 10 tonnellate di anidride carbonica ogni tonnellata di idrogeno

L'idrogeno **BLU**. E' idrogeno grigio ma si sequestra l'anidride carbonica prodotta. In realtà il sequestro non è mai totale e può essere anche solo del 50%.

Quindi si produce ancora anidride carbonica

L'idrogeno **VERDE**. Si fa da fotovoltaico + elettrolisi (e forse un giorno da fotoscissione diretta)

NON produce anidride carbonica

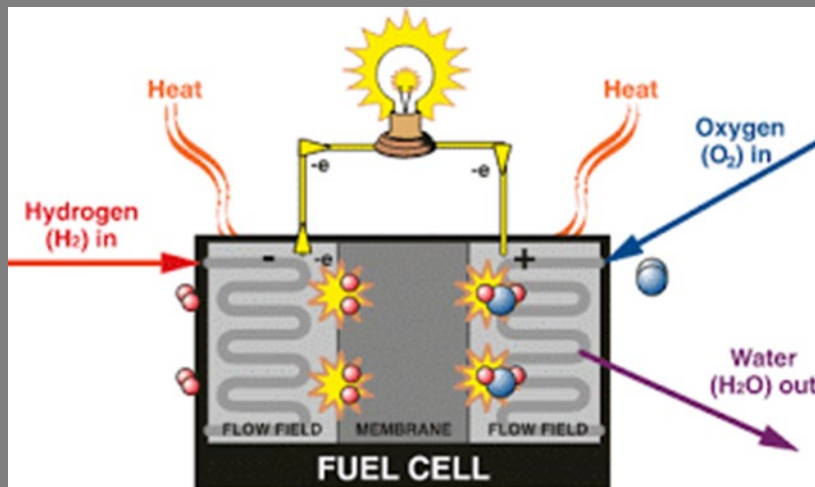


Che fare con l'idrogeno? Perché H_2 è un vettore energetico?

Immagazzinare **energia chimica** e usarla quando necessario. Il solare e l'eolico sono soggetti a fluttuazioni stagionali e giornaliere. Immagazzinare energia serve a dare continuità al sistema.

Usarlo nei mezzi di trasporto come combustibile totalmente verde (emette solo acqua). La tecnologia delle **batterie a ioni litio** è indicata per automobili non lo è per mezzi pesanti, navi, treni ed aerei.

Un'auto a idrogeno è in realtà un'auto elettrica (FCEV) perché usa celle a combustibile (Batterie alimentate in continuo)



Toyota MIRAI: «zero emissioni solo gocce d'acqua»

Un'auto a idrogeno è un'auto elettrica. Vantaggi e svantaggi di un FCEV



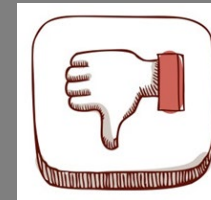
Campionessa di nuoto in allenamento in una bolla collegata allo scappamento di una vettura (FCEV)



Autobus alimentato a idrogeno a Bolzano



- E' un mezzo totalmente non inquinante se alimentato con idrogeno da fonti rinnovabili. Non emette in ogni caso gas inquinanti.
- Si ricarica rapidamente (5 minuti)
- Ha una resa superiore ai motori a combustione (ma inferiore alle batterie al litio, LIB)



- Non competitivo con le LIB per vetture piccole e medie. La tecnologia delle **batterie a ioni litio non** è indicata per mezzi pesanti, navi, treni ed aerei.
- Praticamente non esiste una rete di rifornimento

Giacomo Ciamician: guardare lontano nel 1913.



G. Ciamician

Giacomo Ciamician
1857 – 1922

SCIENCE

FRIDAY, SEPTEMBER 27, 1912

CONTENTS

<i>The Photochemistry of the Future:</i> PROFESSOR GIACOMO CIAMICIAN	385
<i>The First International Eugenics Congress:</i> PROFESSOR RAYMOND PEARL	395
<i>Industrial Education in the Philippines</i>	396
<i>Graduates from American Colleges and Uni- versities</i>	397
<i>The Harpswell Laboratory</i>	397
<i>Scientific Notes and News</i>	398

THE PHOTOCHEMISTRY OF THE FUTURE¹

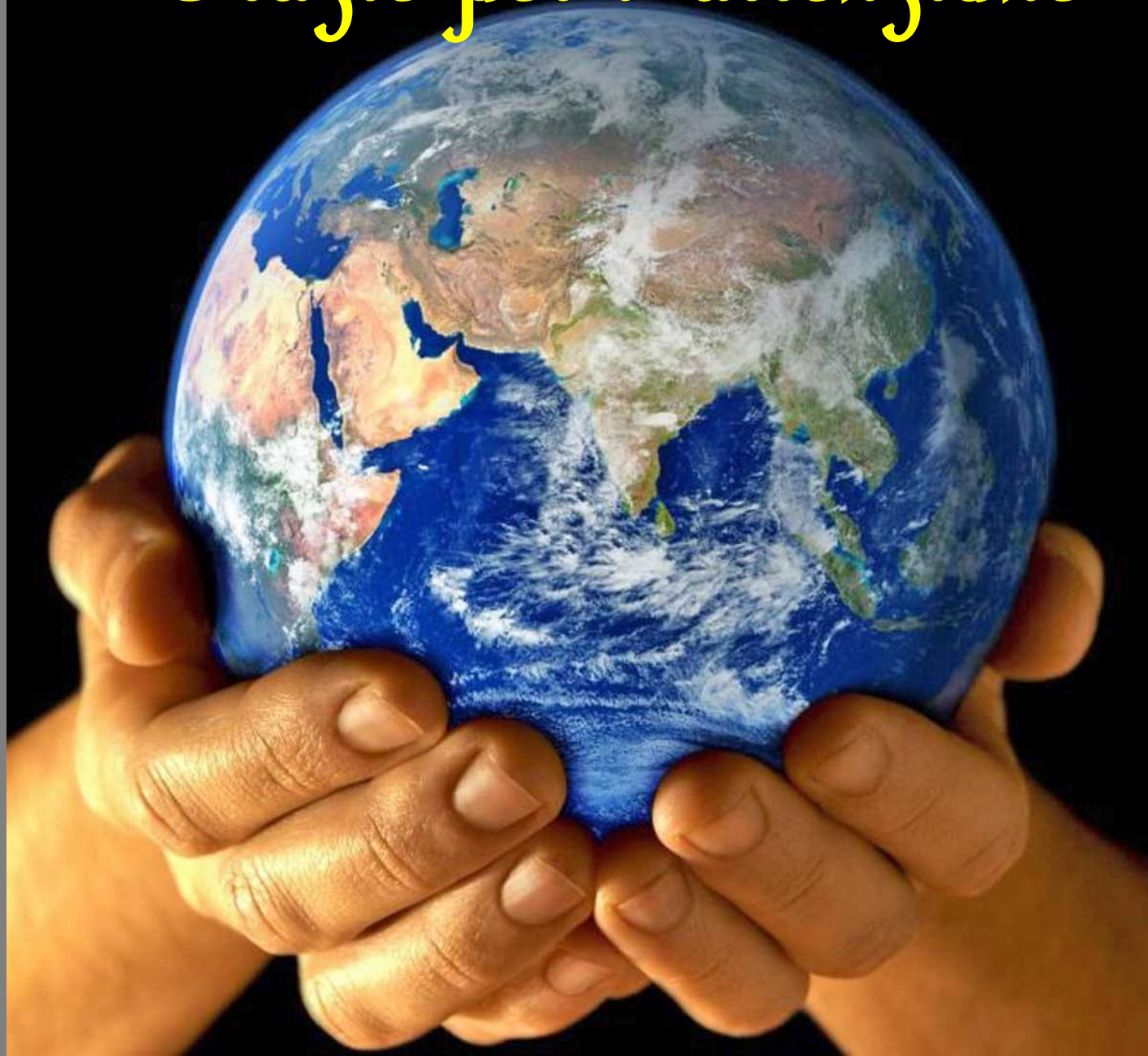
MODERN civilization is the daughter of coal, for this offers to mankind the solar energy in its most concentrated form; that is, in a form in which it has been accumulated in a long series of centuries. Modern man uses it with increasing eagerness and thoughtless prodigality for the conquest of the world and, like the mythical gold of the Rhine, coal is to-day the greatest source of energy and wealth.

The earth still holds enormous quantities of it, but coal is not inexhaustible. The

..... And if in a distant future the supply of coal becomes completely exhausted,
.....civilization, based on coal, shall be followed by a **quieter civilization based on the utilization of solar energy**, that will not be harmful to progress and to human happiness.....

.....to fix the solar energy through suitable photochemical reactions with **new compounds that master the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants.**

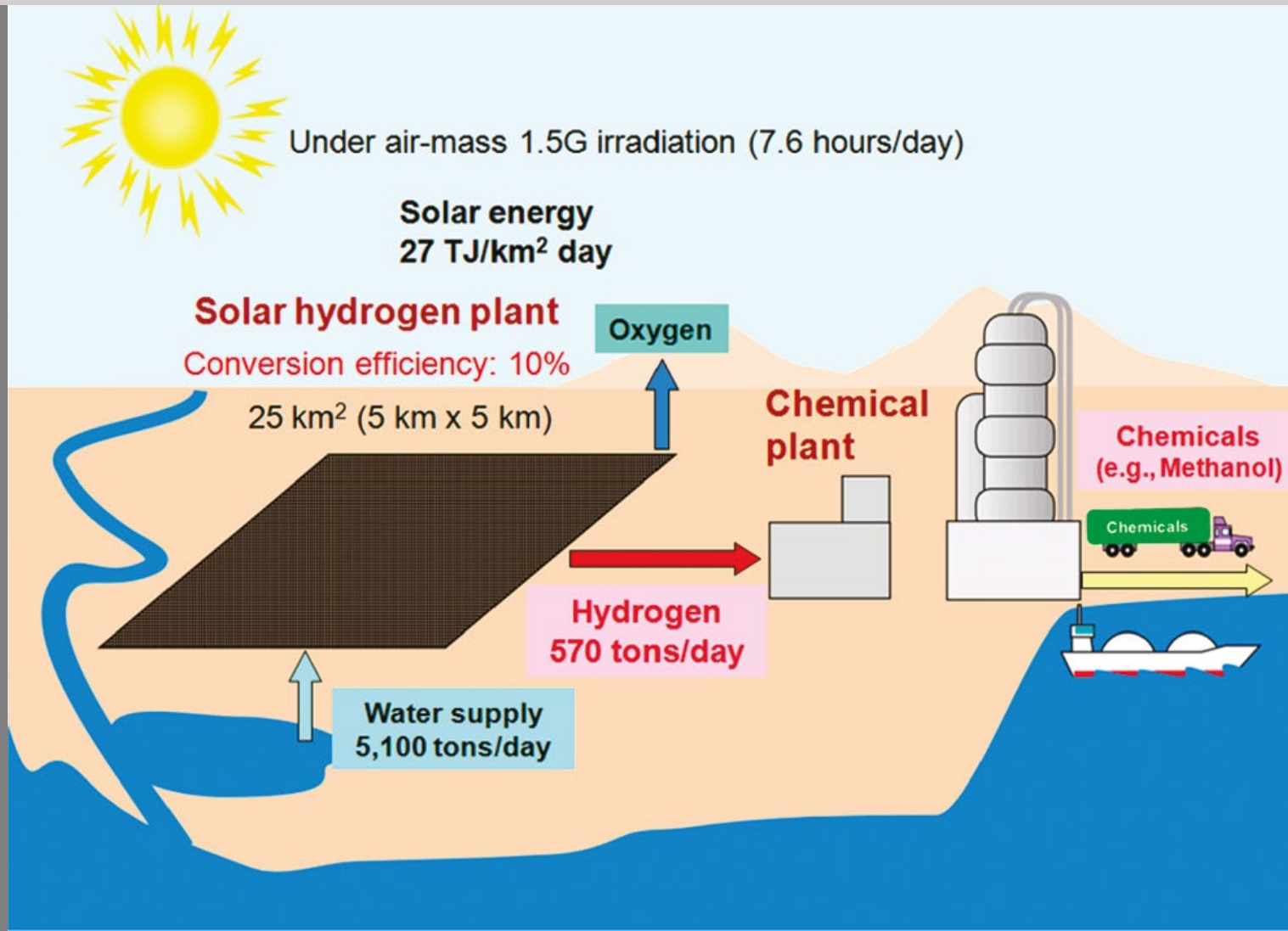
Grazie per l'attenzione



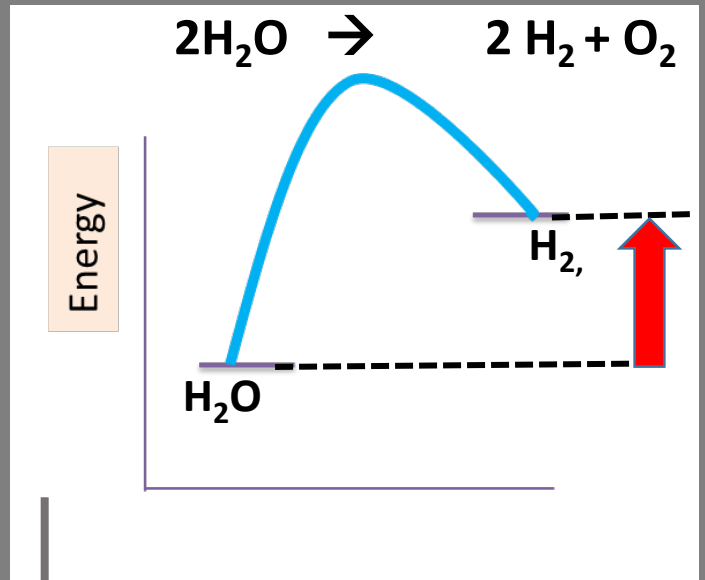
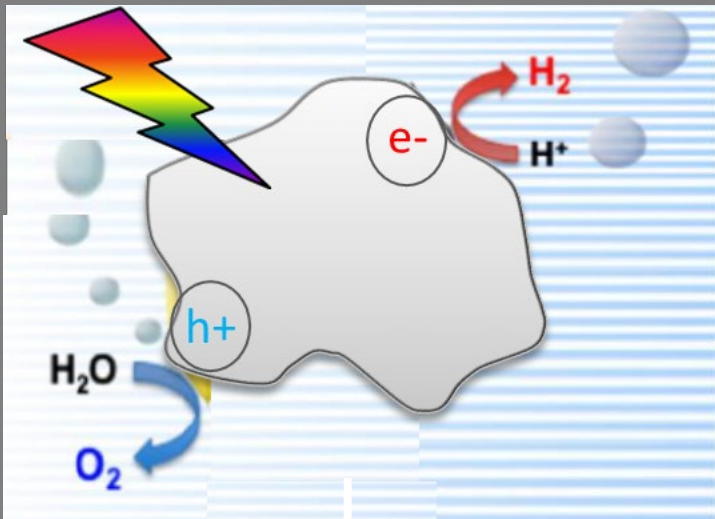
elio.giamello@unito.it

Guardare lontano oggi: la «fabbrica solare»

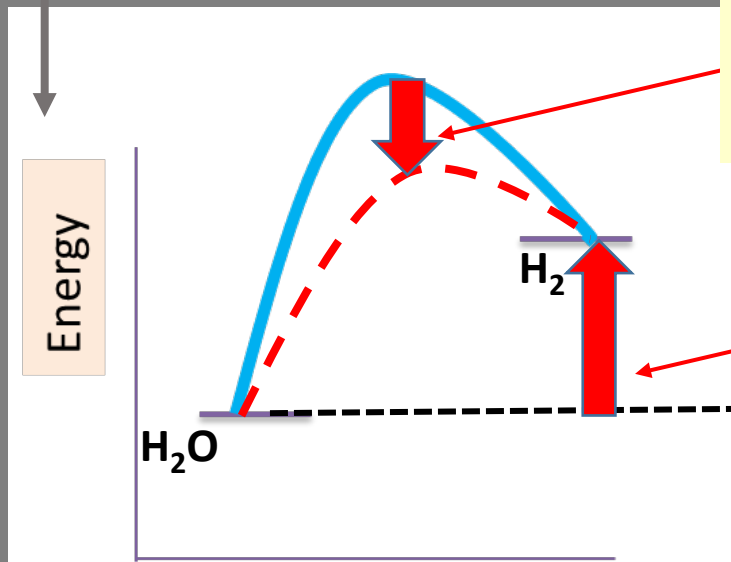
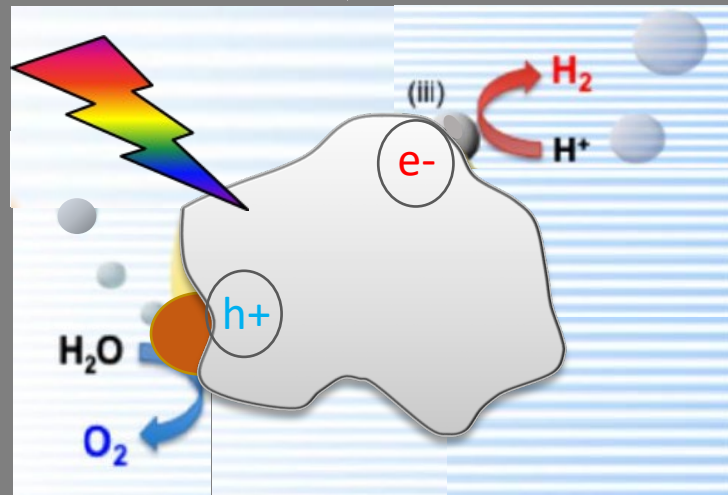
Calcoli: per ottenere 1/3 dell'energia necessaria nel 2050 servono 10.000 impianti come questo di 5x5 km che occupano 250.000 km² (corrispondente all' 1% delle aree desertiche del pianeta) e producono 570 ton di idrogeno per giorno



Come nella fotosintesi serve un co-catalizzatore per favorire lo sviluppo di H_2 e O_2



La riduzione della barriera di attivazione favorisce il processo (azione del **co-catalizzatore**)



E' l'energia fornita dalla luce attraverso l'azione del **fotocatalizzatore**