

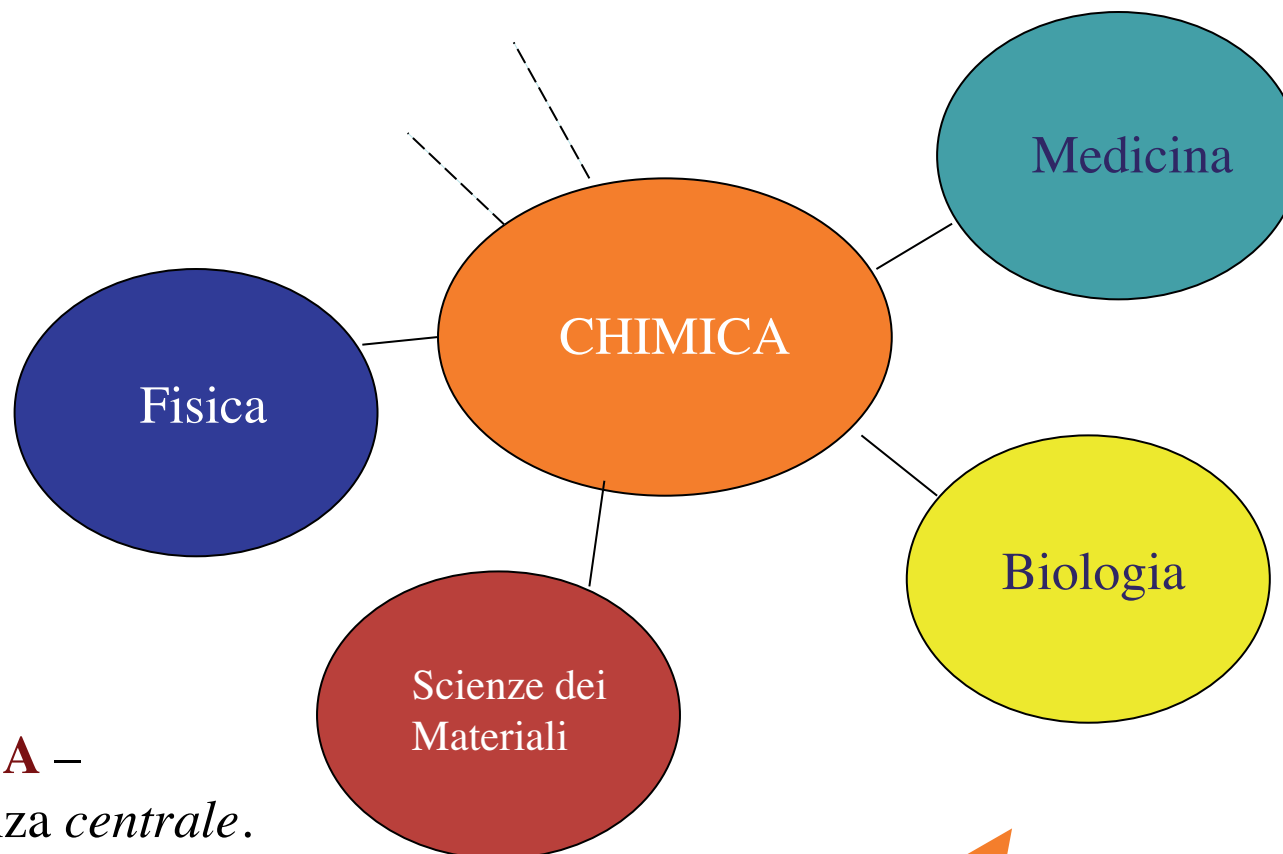
*XVI Congresso Nazionale dei Chimici
La Chimica al servizio dello sviluppo - Le Nuove Tecnologie
Reggio Calabria 29-31 maggio 2014*

The Shining Perspectives of Artificial Photosynthesis



Sebastiano Campagna

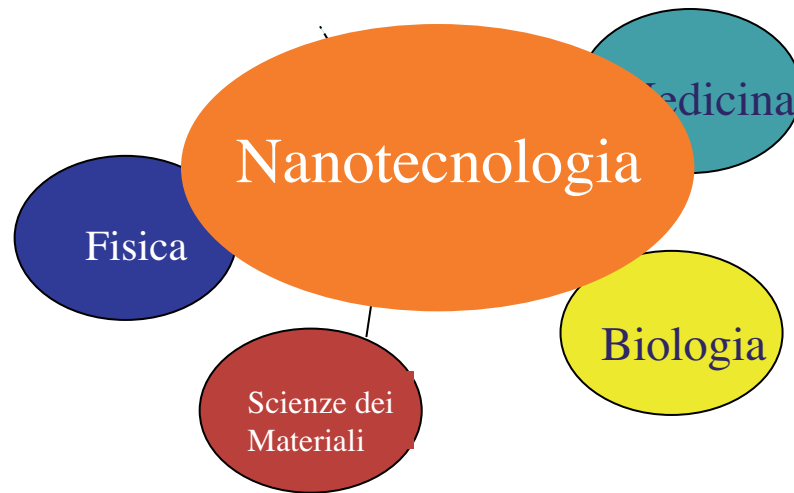
*Department of Chemical Sciences, Università di Messina, and
Interuniversity Research Center for Artificial Photosynthesis
(SOLAR-CHEM); Messina, Italy
e-mail: campagna@unime.it*



CHIMICA –
Una scienza *centrale*.

Visione Unitaria:
la **MOLECOLA**

le proprietà della materia, e le leggi che regolano le
interazioni tra materia, energia ed informazione sono
regolate da ***proprietà molecolari***



I recenti sviluppi della scienza e della tecnologia sono sempre più legati al **controllo dei sistemi a livello molecolare** -
ovvero allo sviluppo di una sorta di ***ingegneria molecolare***

Ingegneria molecolare:** Progettazione e sintesi di sistemi molecolari complessi opportunamente organizzati nello spazio e capaci di svolgere singoli atti in sequenze opportune (quindi organizzate nel tempo), tali che l'insieme dei singoli **atti** si risolva nella realizzazione di **funzioni utili

Nanotecnologie = tecnologie basate sulle proprietà di sistemi di dimensioni nanometriche, ovvero *molecolari*

(Nano) Biotecnologie: proprietà biologiche studiate (o progettate) a livello molecolare

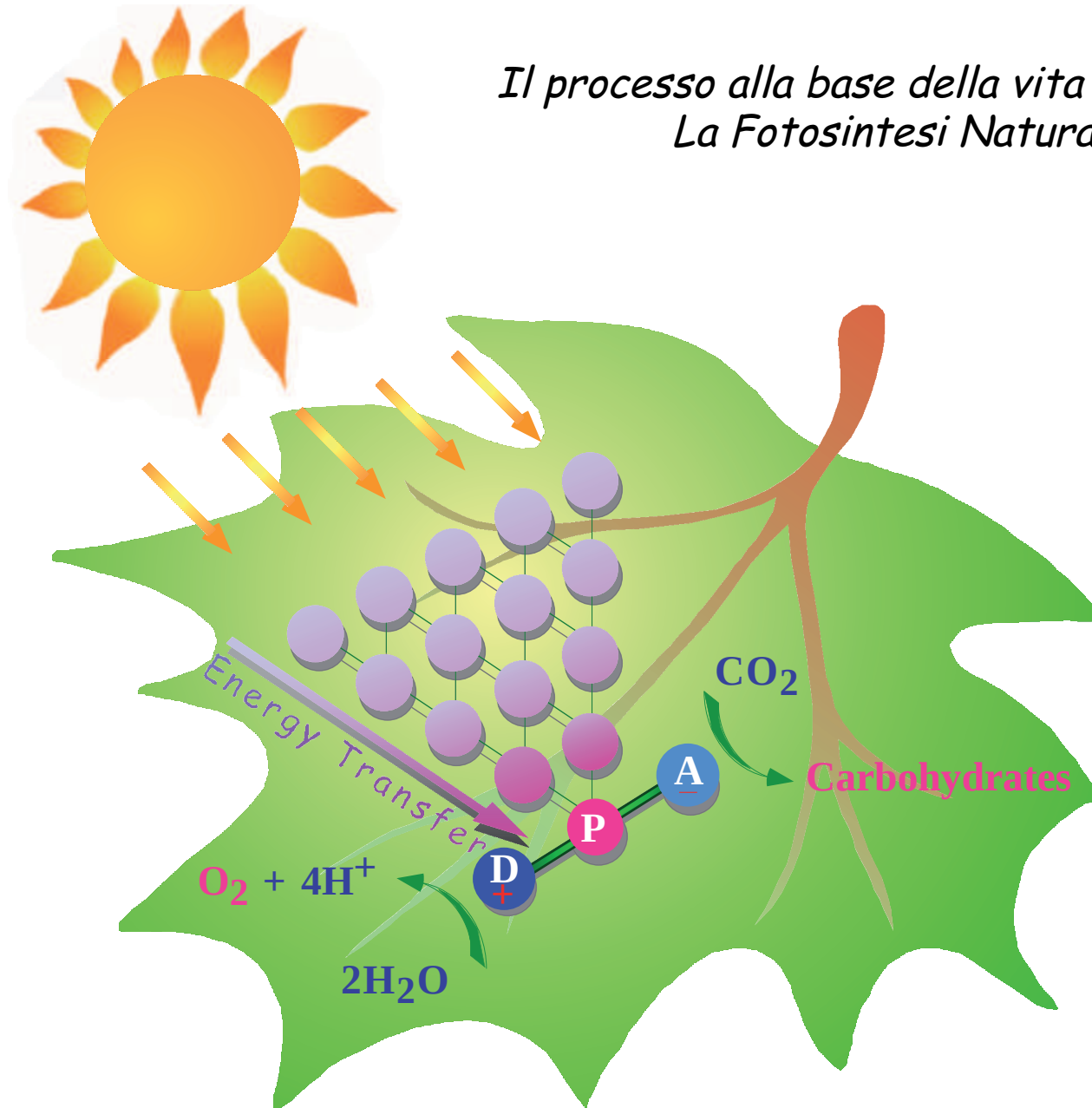
Macchine e dispositivi molecolari - Sistemi naturali

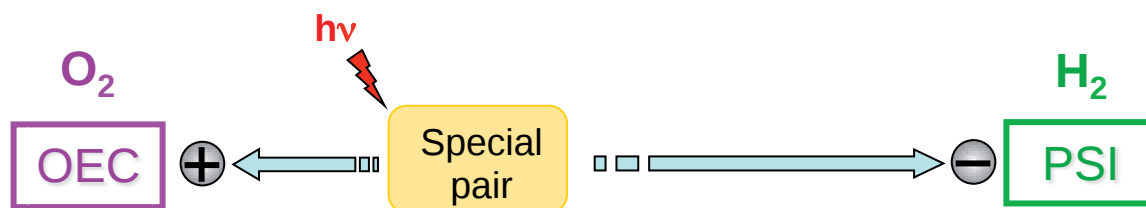
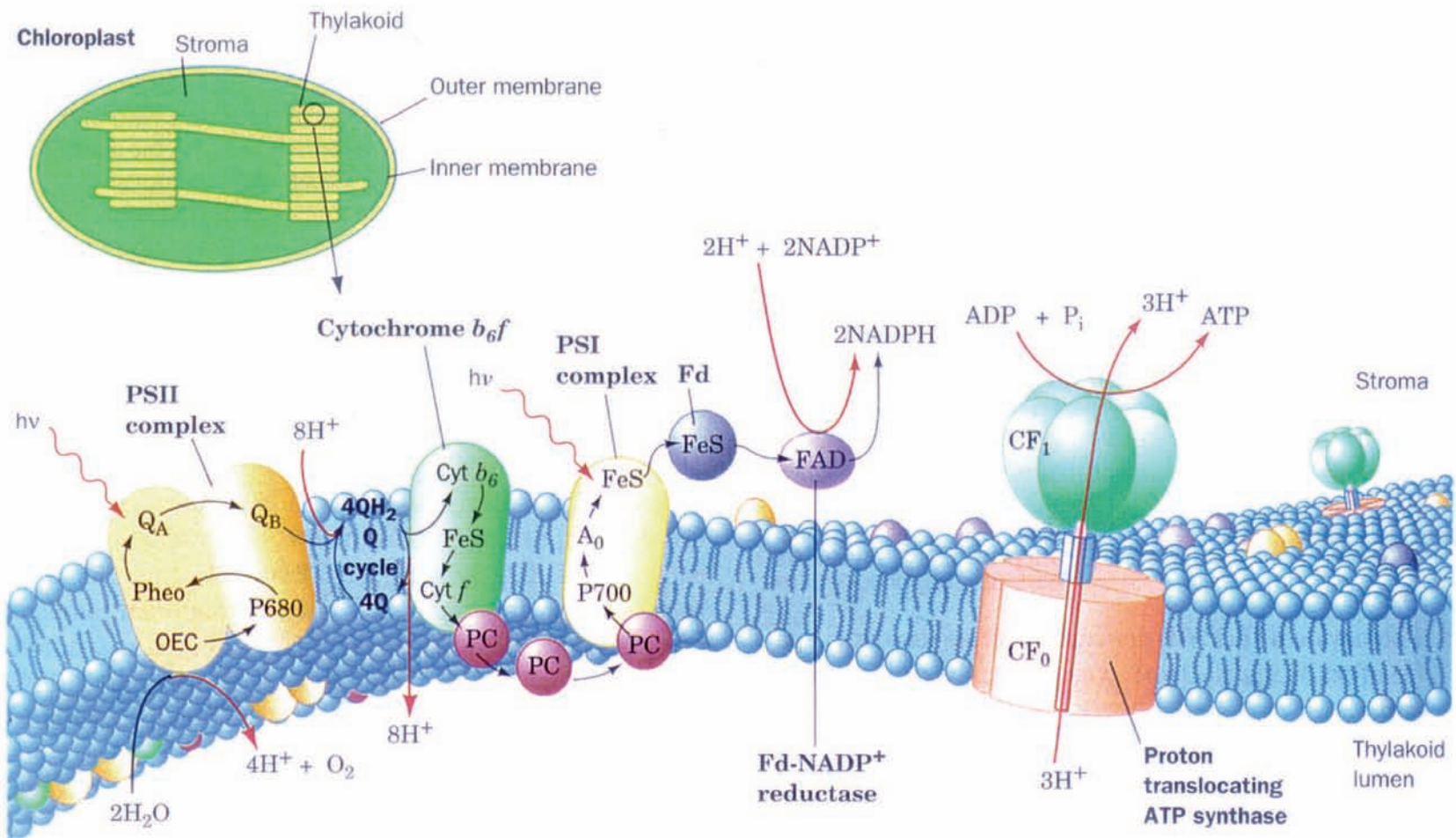
Fotosintesi naturale: Conversione di energia solare in energia chimica (ovvero carburanti)



Per capire come avviene il **processo fotosintetico naturale**, cioè il fenomeno che permette a un albero di utilizzare la luce solare per produrre fiori e frutti, bisogna scendere giù nel piccolo, come in una «zoomata», dall'albero (dimensioni dell'ordine del metro) alle foglie (centimetri), alle cellule (centesimi di millimetro), ai cloroplasti (millesimi di millimetro), ai grani (decimillesimi di millimetro), fino ad arrivare alle molecole che hanno dimensioni dell'ordine del milionesimo di millimetro (la milionesima parte del millimetro, cioè la miliardesima parte del metro, che viene usualmente chiamata nanometro). Arrivati a questo livello, ci si accorge che nelle piante ci sono *sistemi formati da un certo numero di molecole, opportunamente assemblate e integrate tanto da costituire dei veri e propri dispositivi di dimensioni nanometriche*. Il processo di conversione dell'energia solare in energia chimica viene compiuto da questi congegni (chiamati «centri di reazione») che sono capaci di utilizzare l'energia della luce solare per provocare una reazione chimica chiamata «trasferimento di carica». A questa reazione ne fanno seguito molte altre che, alla fine, producono le molecole profumate e nutrienti che costituiscono i fiori e i frutti.

*Il processo alla base della vita sulla Terra
La Fotosintesi Naturale*



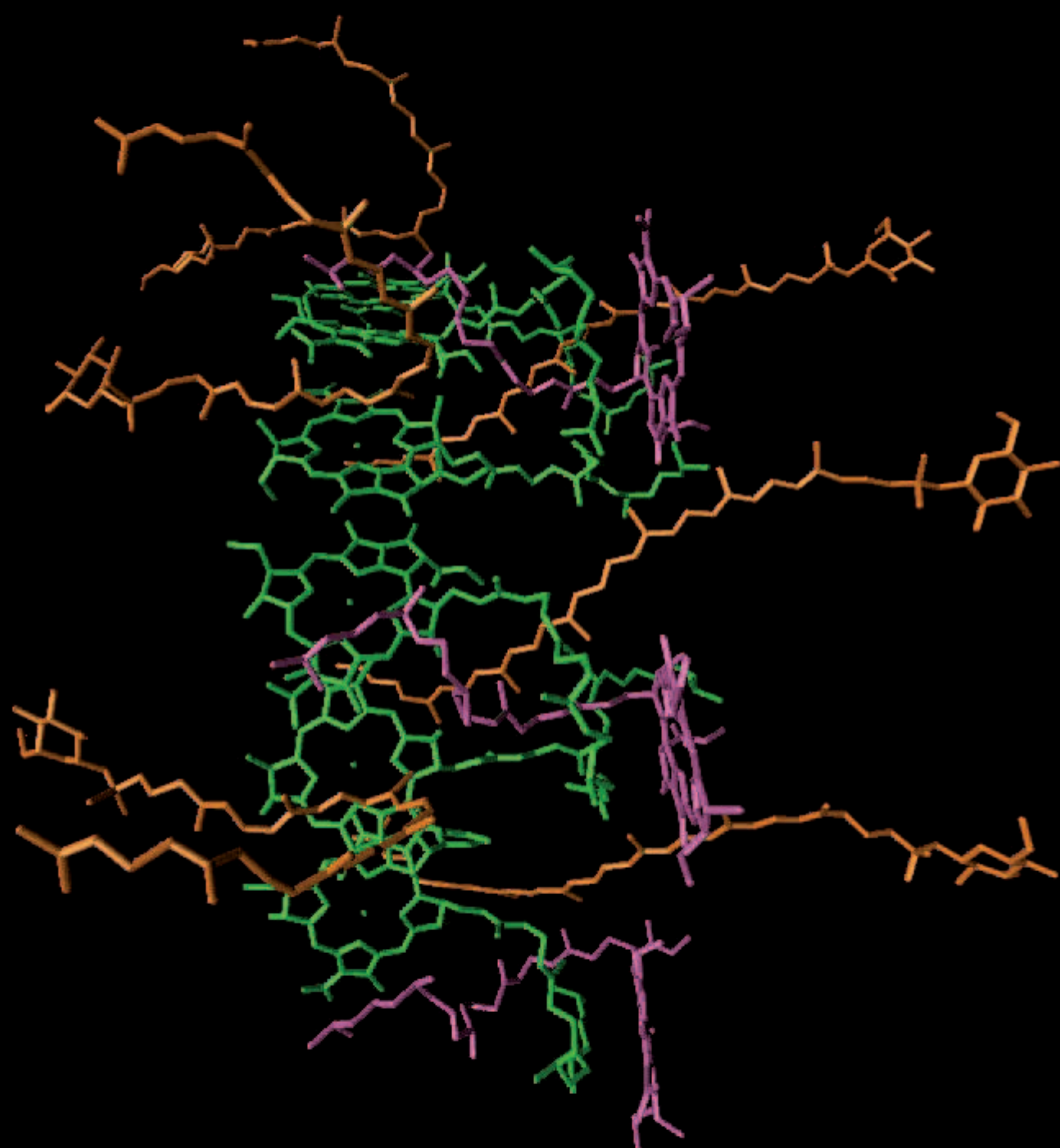


A photon sets up an electrical current within the leaf
electrons make H_2 , holes make O_2

FOTOSINTESI:

La conoscenza della struttura e la comprensione del funzionamento dettagliato del sistema di componenti molecolari (le **macchine molecolari**) che la rendono possibile è molto recente.

- Le **strutture** di componenti fondamentali sono del **1984 - 1995 - 2004 - 2011**
- La strumentazione spettroscopica che ha maggiormente contribuito a capirne il funzionamento (***femtosecond laser pump-probe transient absorption spectroscopy***) è stata messa a punto intorno al 1985-1990 e solo dal **2000** è diventata di uso "comune".
- La **chimica supramolecolare**, affermatosi alla fine degli anni 80, sta solo adesso raggiungendo la maturità per assemblare sistemi artificiali organizzati capaci di compiere le varie funzioni necessarie per realizzare una **fotosintesi artificiale**. I progressi più "brillanti" sono stati ottenuti a partire dal **2000**.



Altra "credenza" da superare: Energia solare = Fotovoltaico

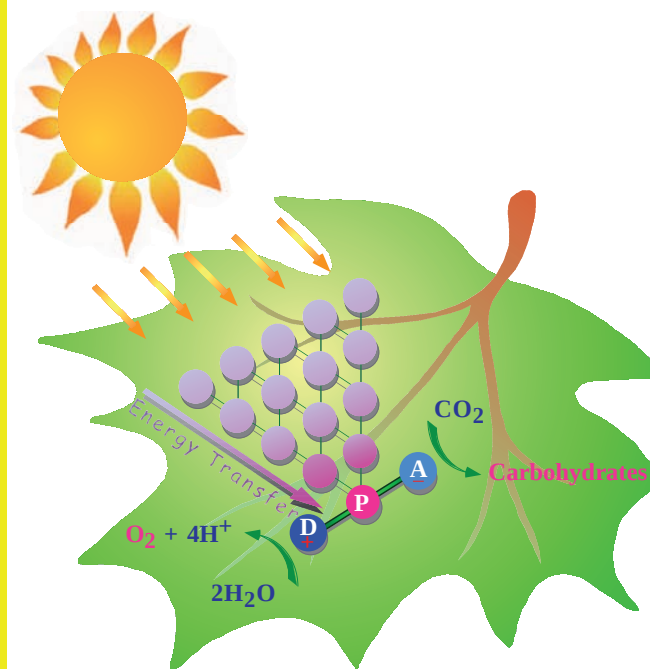
FOTOVOLTAICO: *conversione di energia solare in energia elettrica*

FOTOSINTESI: *conversione di energia solare (in energia elettrica e infine) in energia chimica*

Energia elettrica: non è immagazzinabile di per sé, ma va utilizzata subito o trasformata in energia chimica a costo energetico non nullo

Energia chimica: è immagazzinabile, concentrata, trasportabile, conservabile (es. petrolio, H_2 , metano; tutte specie chimiche ad alto contenuto energetico) – **superati i problemi di intermittenza e diluizione della luce solare**

È soprattutto di energia chimica (carburanti) che abbiamo e avremo bisogno



Nel 2050 il consumo di energia globale (27 TW) raddoppierà l'attuale (13 TW)

L'energia solare che colpisce la Terra in **1 ora** è equivalente al consumo globale di energia di **1 anno!**

Rapporto delle Nazioni Unite sulla situazione energetica mondiale

Consumo energetico mondiale nel 2000: 12.3 Terawatts

Consumo energetico mondiale nel 2050: > 27 TW

Prospettive massime di utilizzo di fonti energetiche alternative

Biomassa 7-10 TW (tutte le zone coltivabili del pianeta. 20% della Terre emerse)

Nucleare 8 TW (una centrale ogni 20 km su tutte le coste)

Vento 5 TW (tutte le zone sfruttabili)

Hydro 1-4 TW

Stime di durata di riserve energetiche non rinnovabili (attuale velocità di consumo):

Petrolio: 35-40 anni Metano: 200 anni Carbone: 1700 anni

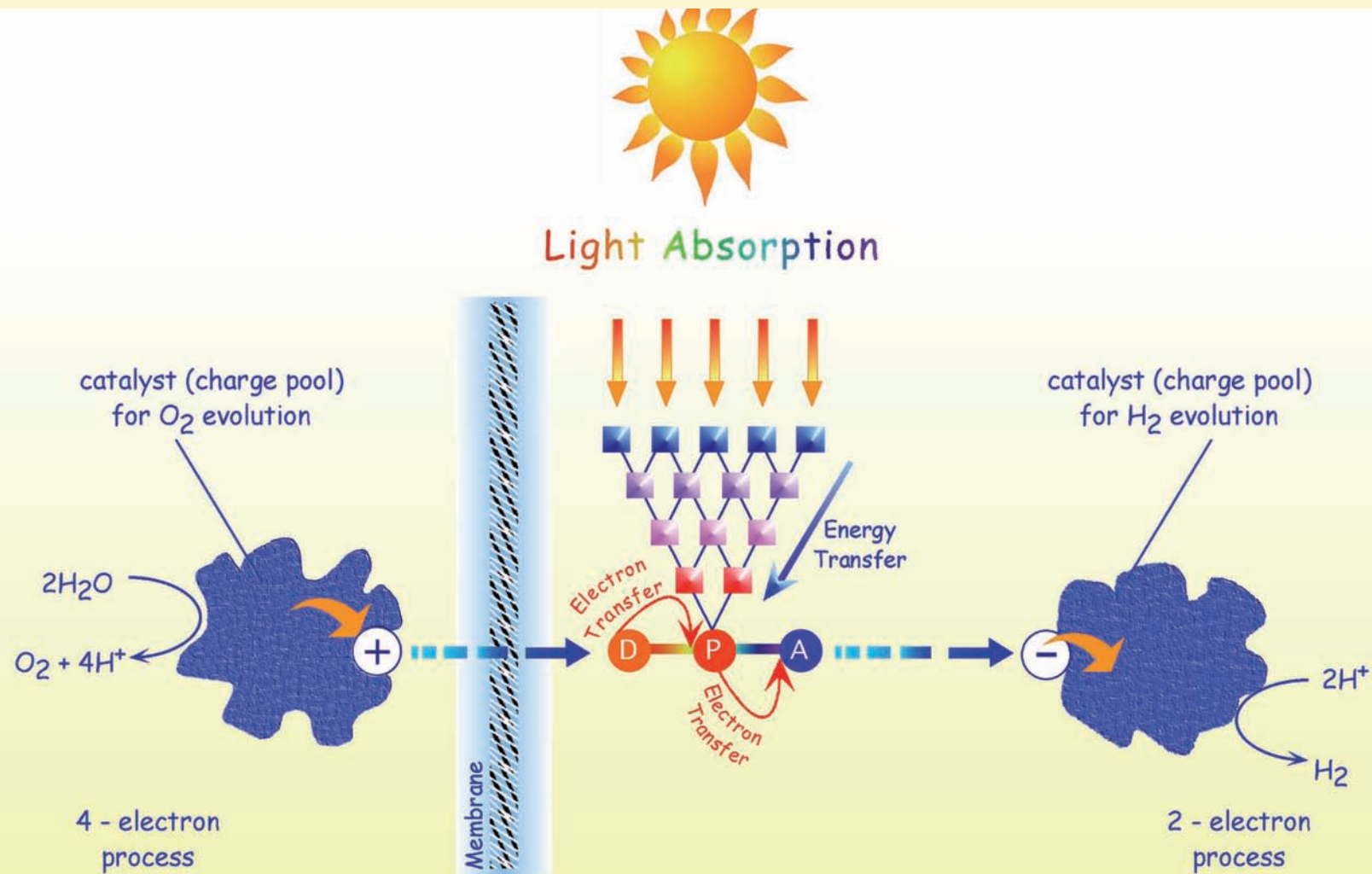
Unica soluzione “pulita”: energia solare (120000 TW sulla Terra all’anno)

La quantità di energia solare che colpisce la Terra in un’ora è pari al consumo energetico globale annuo!! 24 TW all’anno cadono su 4 stati medi degli USA.

Dati da: World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability

ISBN: 9211261260, Publications of United Nations, New York, 2000

Artificial Photosynthesis by Photochemical Water Splitting



The Global Solar Fuels Project



*A road-map to artificial photosynthesis,
Campagna, et al. La Chimica e l'Industria, 2012, Luglio-Agosto, pp. 88-93.*



“We’re issuing a challenge. We’re telling America’s scientists and engineers that if they assemble teams of the best minds in their fields and focus on the hardest problems in clean energy, we’ll fund the Apollo projects of our time... At the California Institute of Technology, they’re developing a way to turn sunlight and water into fuel for our cars... We need to get behind this innovation.”

—President Barack Obama,
State of the Union address,
January 26, 2011



JOINT CENTER FOR
ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

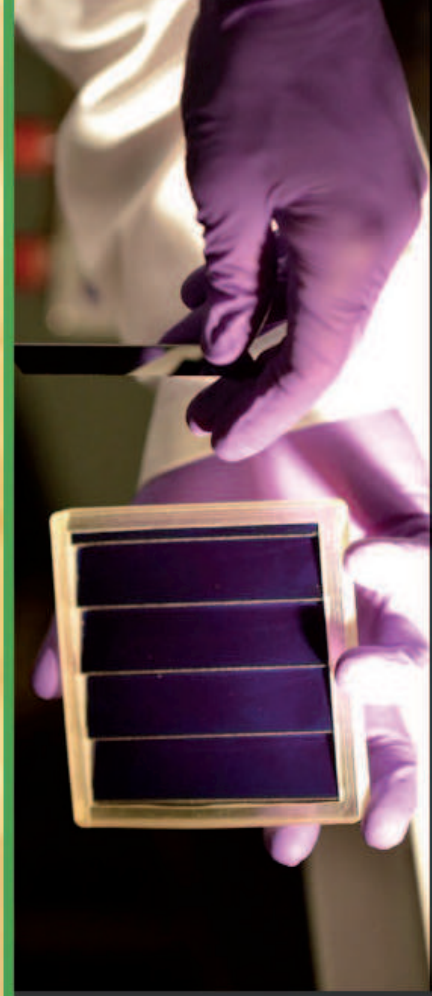
About JCAP

Research

News and Events

Careers

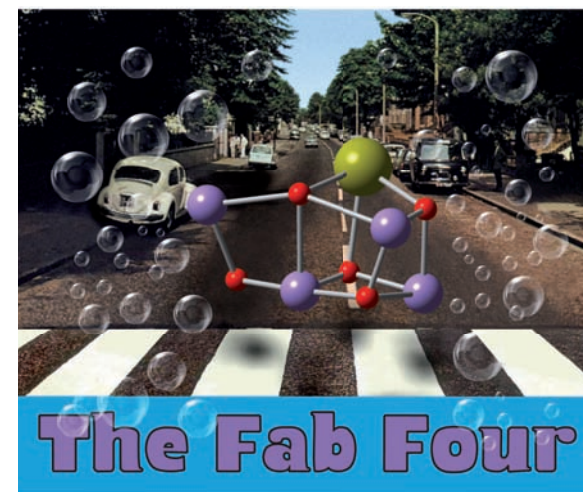
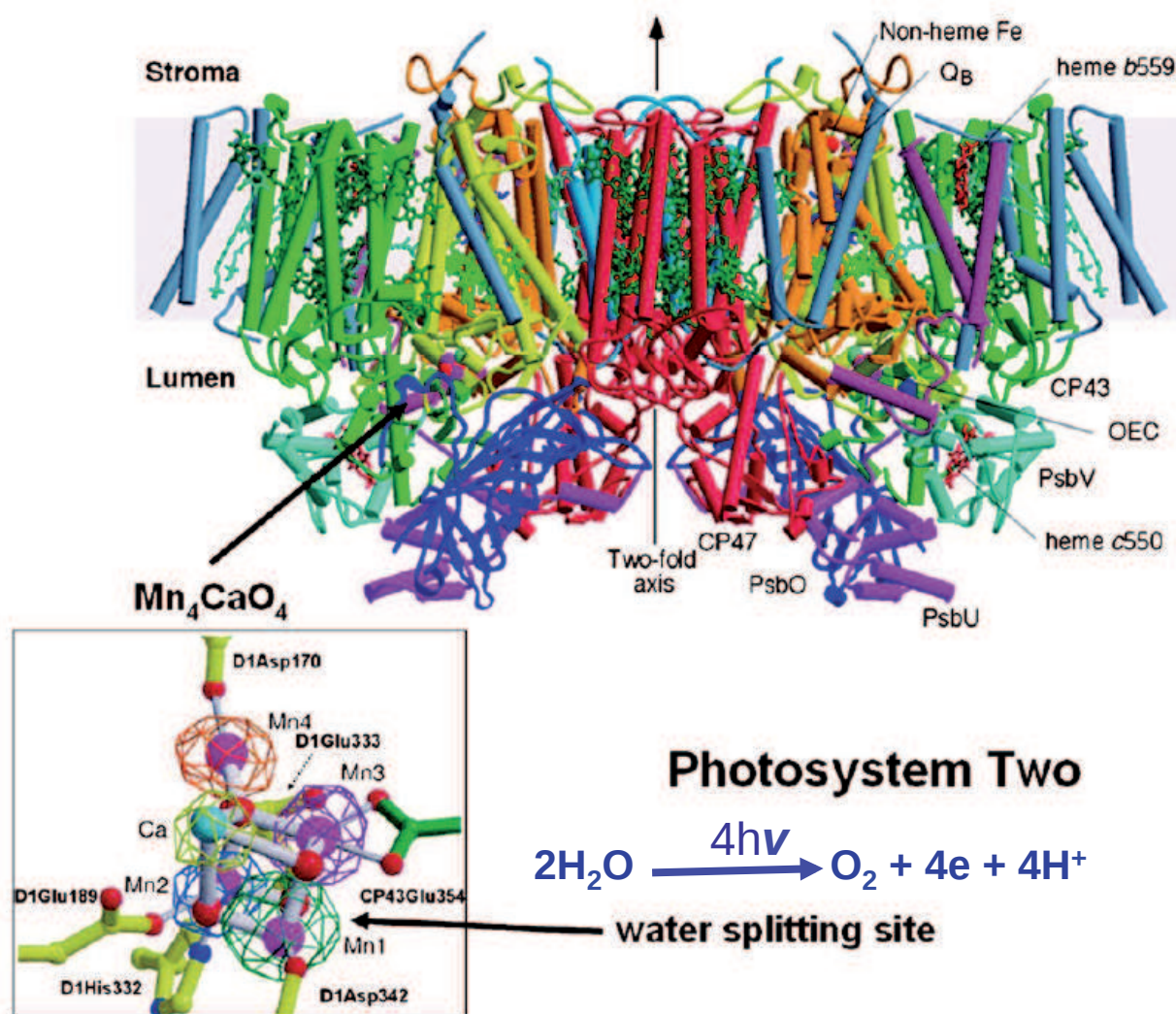
The Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) is the nation's largest research program dedicated to the development of an artificial solar-fuel generation technology. Established in 2010 as a U.S. Department of Energy (DOE) Energy Innovation Hub, JCAP aims to find a cost-effective method to produce fuels using only sunlight, water, and carbon dioxide as inputs.



A first generation JCAP prototype of a tileable solar-fuel generating module.

Water oxidation: a bottleneck for artificial photosynthesis

4-electron transfer process; orchestrating bond breaking and O-O formation



Campagna, Bonchio, Sartorel,
Scandola, Chem Soc Rev 2013

Umena et al. Nature 2011

A mixed supramolecular-material approach to
Artificial Photosynthesis:
a Photoelectrosynthetic cell (PEC)

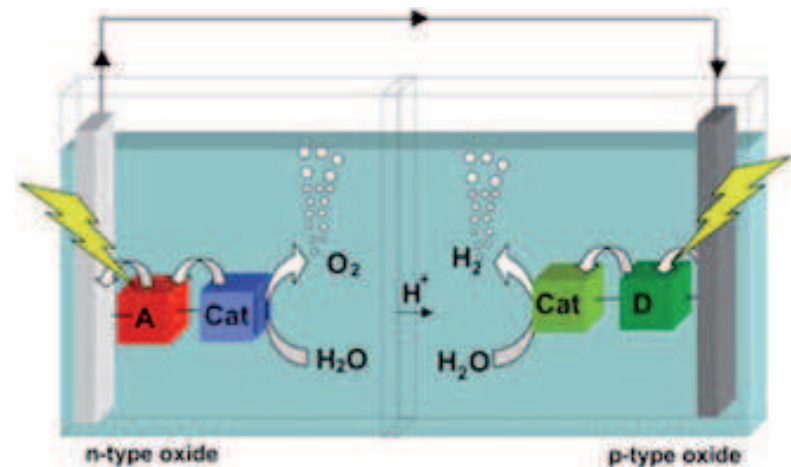
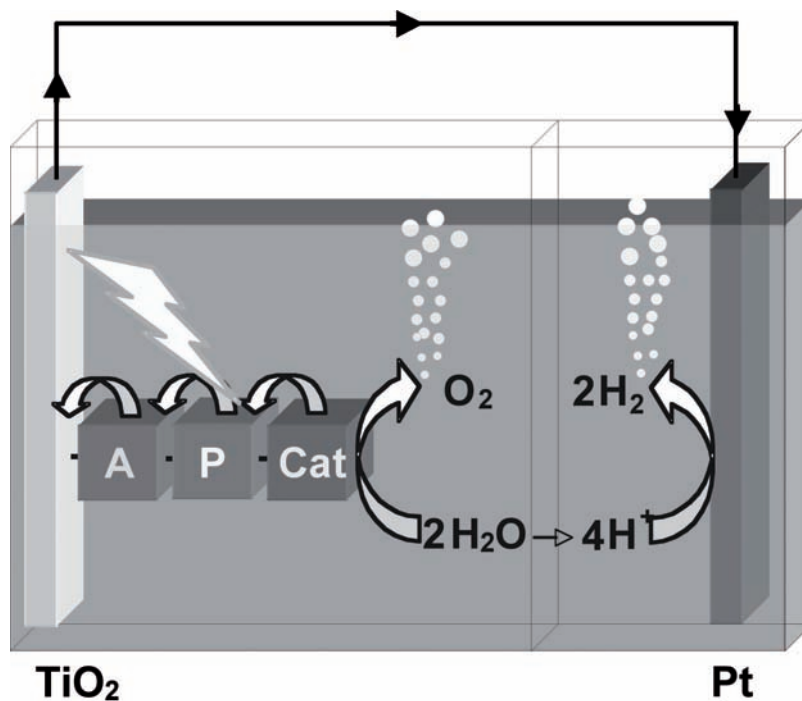


Figura 1.1 - Schematizzazione della cella per la fotosintesi artificiale di NANOSOLAR.

Artificial photosynthesis : photochemical water splitting a dye-sensitized photoelectrochemical cell

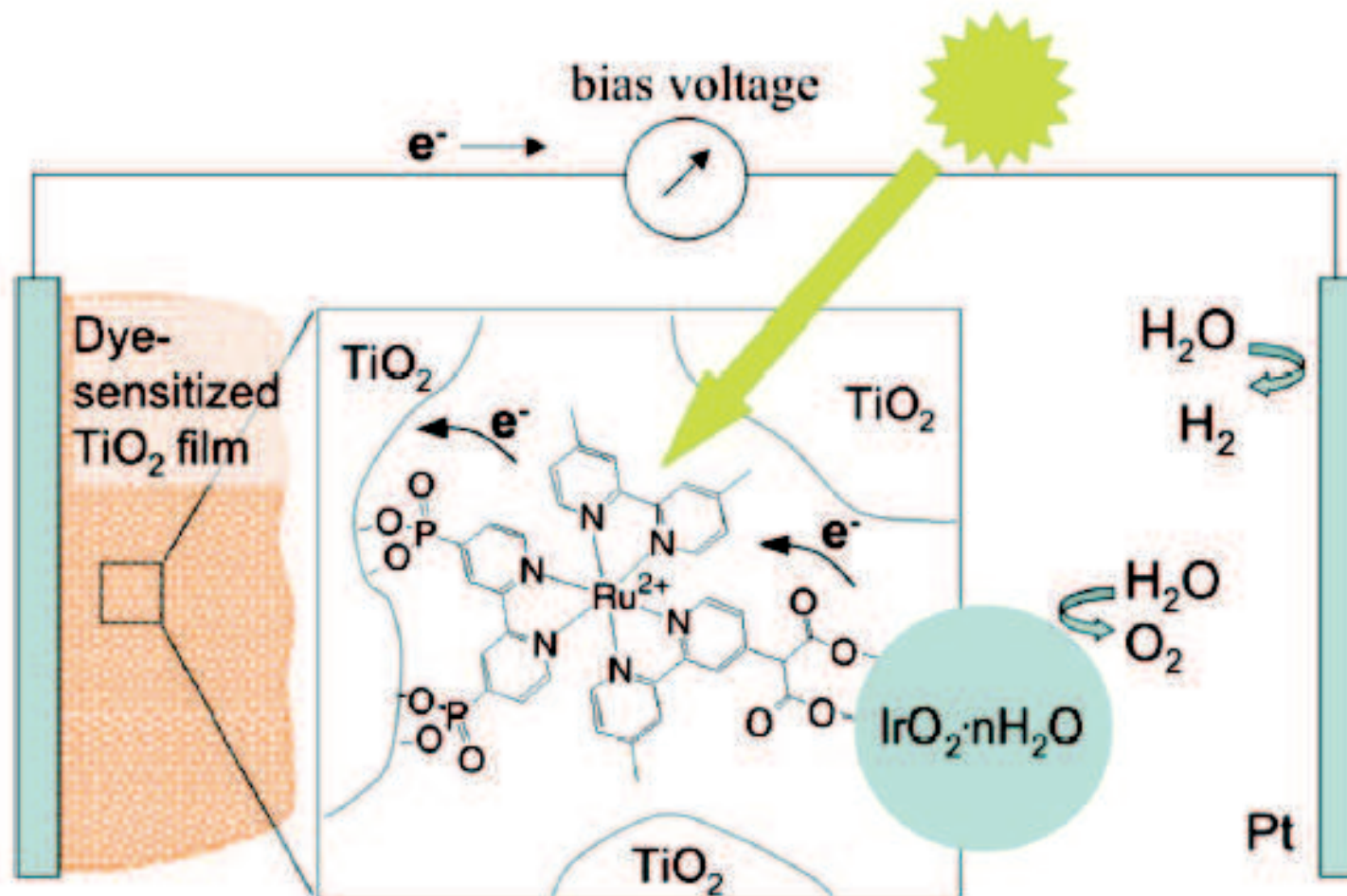


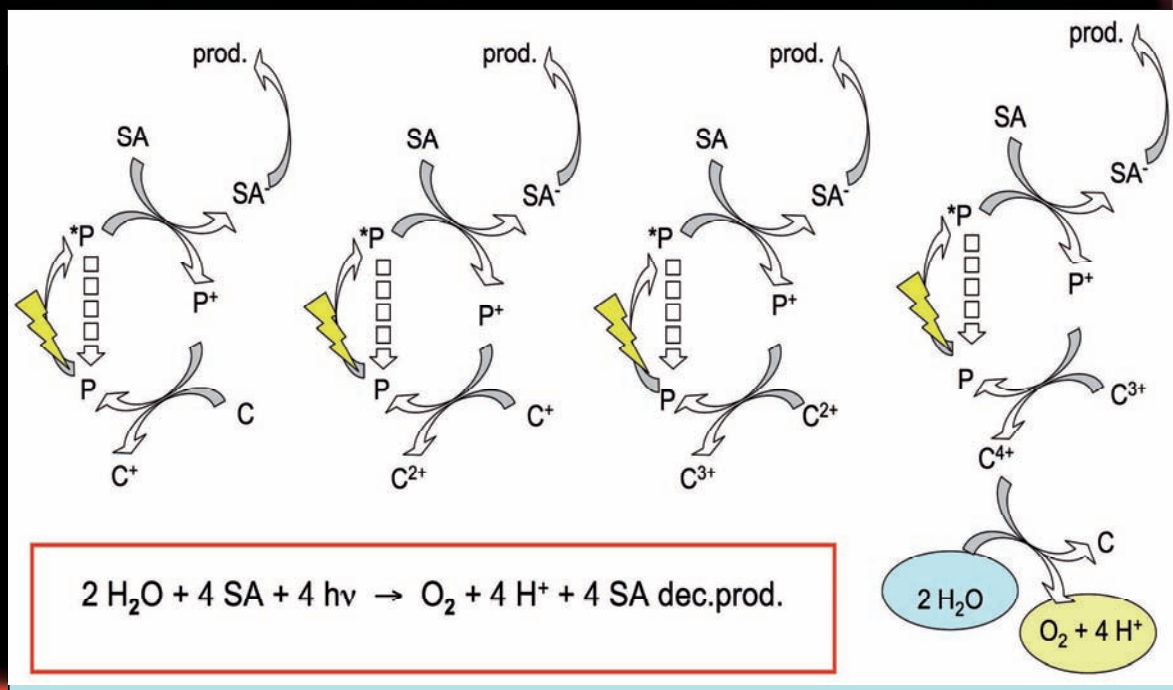
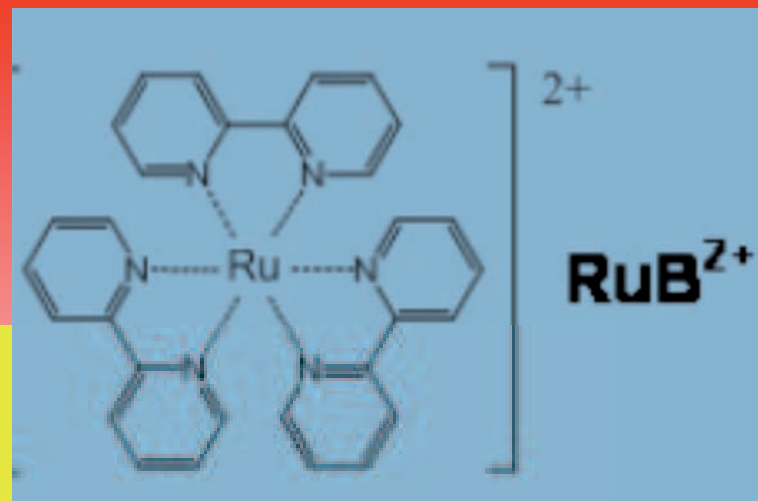
Figure 2. Schematic of the water splitting dye sensitized solar cell.

Mallouk, Moore, Gust, *JACS* 2009.

Photosensitizers: $Ru(bpy)_3^{2+}$ -type species

- Relatively intense visible absorption
- Stability of ground and excited states
- Long excited-state lifetime

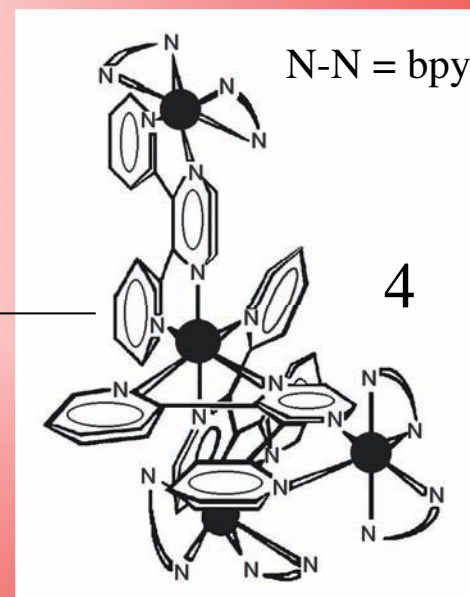
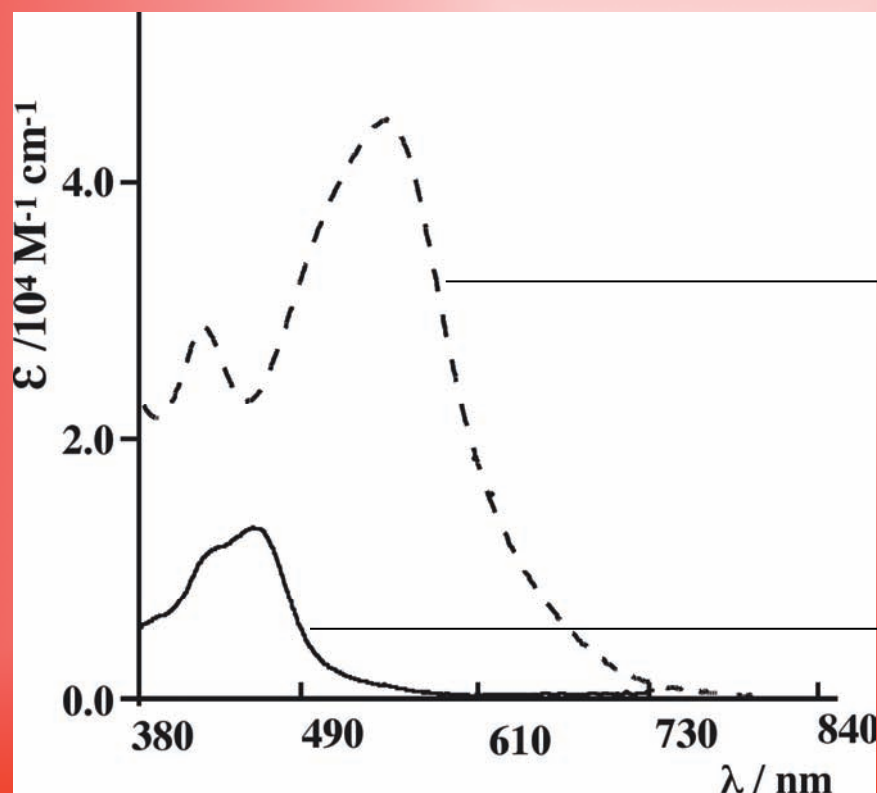
$-E_{ox}(P^+/P) > 1.23 \text{ V}$ (for $Ru(bpy)_3^{2+}$, 1.28 V vs NHE)



Photochemical Water Oxidation

The first event: *LIGHT ABSORPTION*

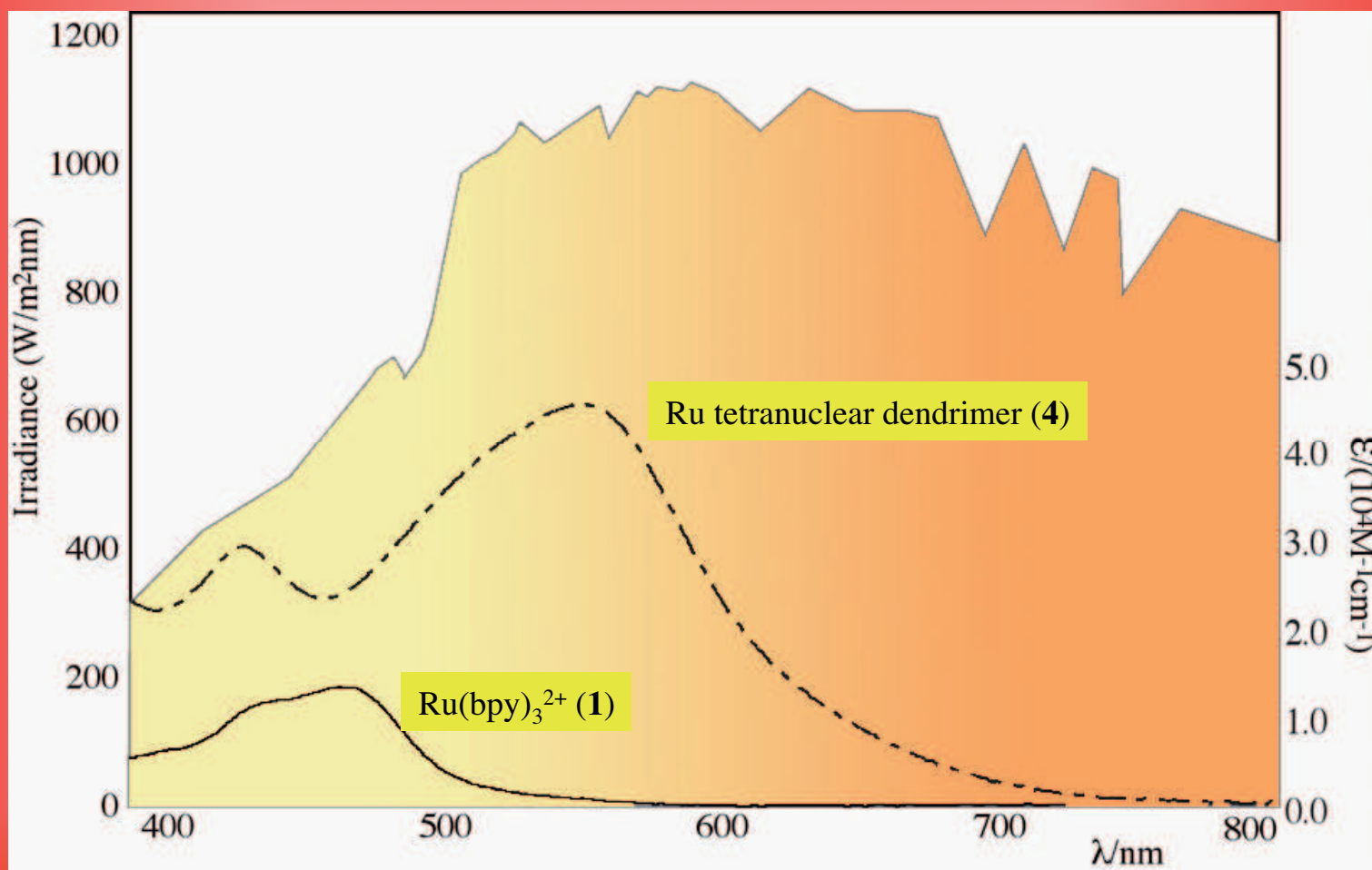
Catching Light with metal dendrimers



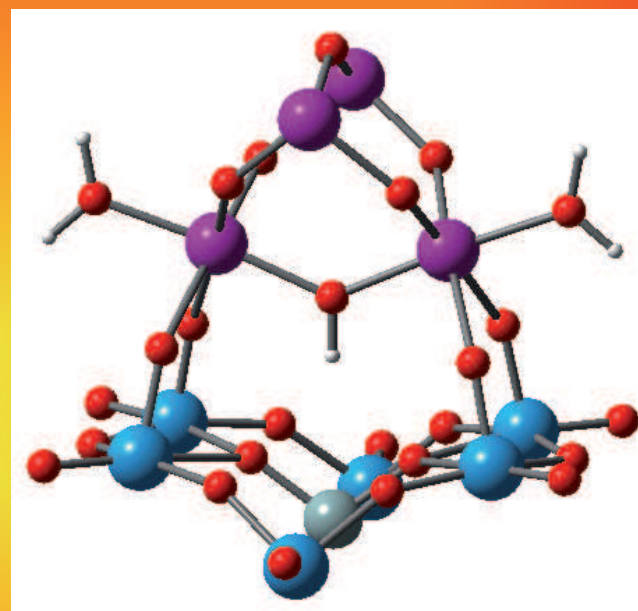
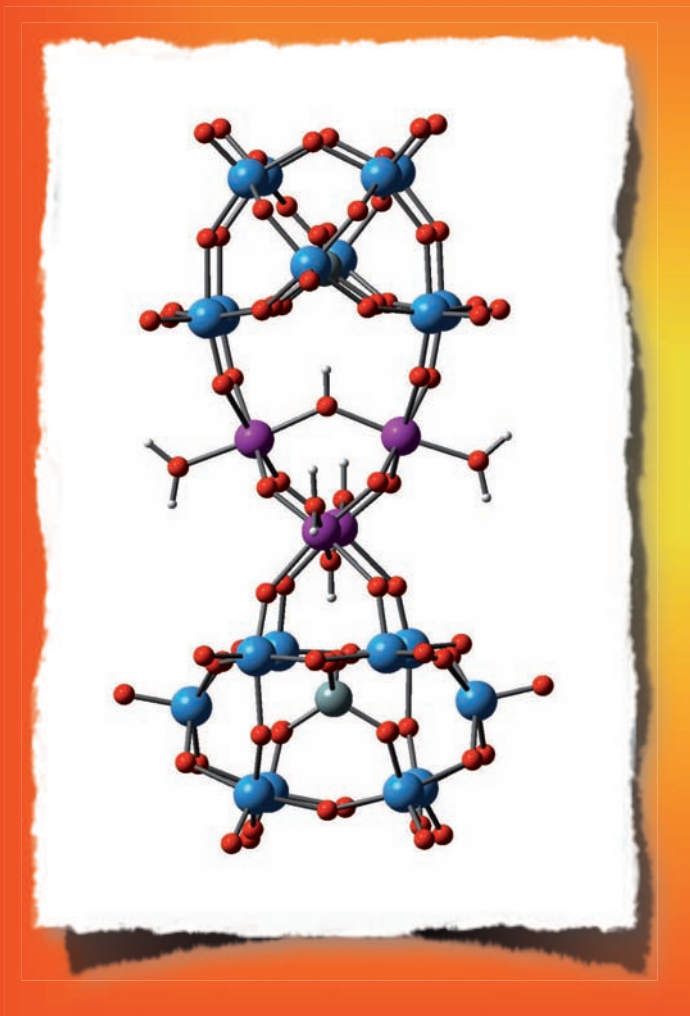
Ru(bpy)_3^{2+} (1)

Catching Light with metal dendrimers

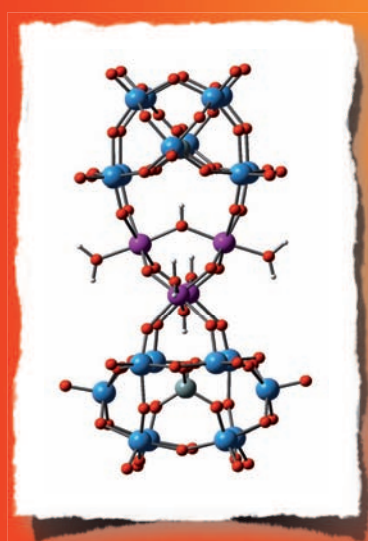
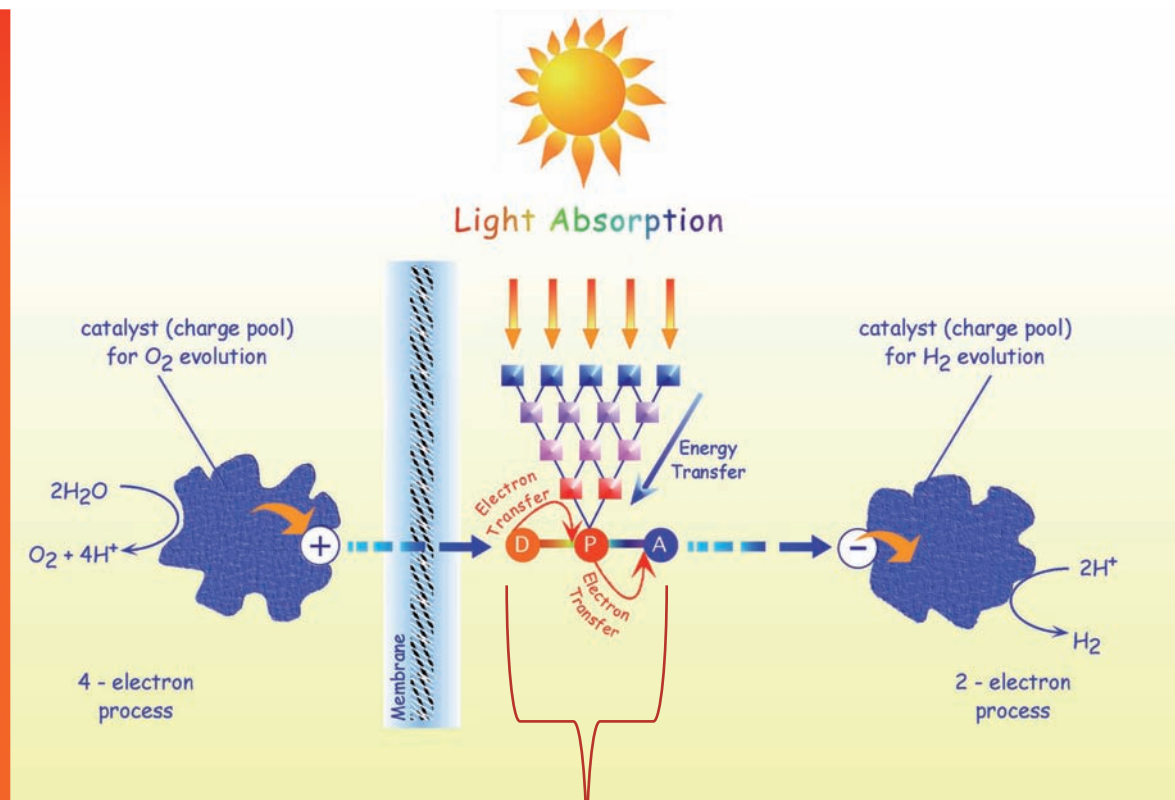
overlap of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and the tetranuclear dendrimer abs spectra with the solar spectrum at the sea level



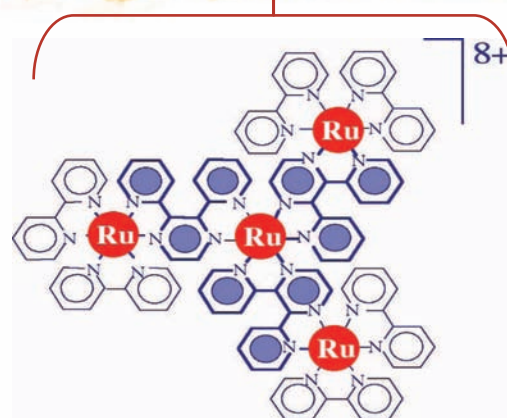
Let's go to molecular catalysts



- ruthenium
- oxygen
- tungsten
- silicon



Cat

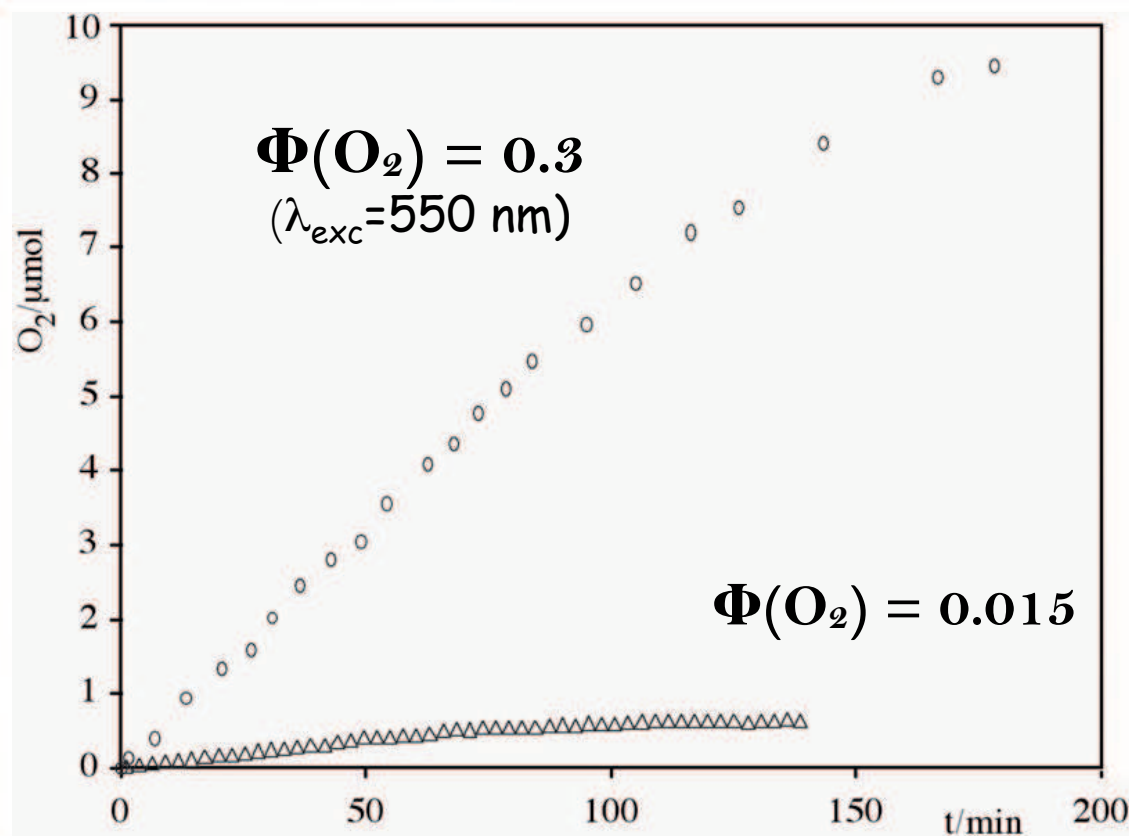


P

The tetranuclear Ru(II) dendrimer plays the role of antenna system and takes part in the charge separation device, at the same time.

Tetranuclear Ru Dendrimer and POMRu₄ - a 4x4 interplay

Photocatalytic oxygen evolution as a function of time



$\lambda > 550 \text{ nm}$
At the same
experimental conditions

Deoxygenated and buffered aqueous
solution (2 mL), 298 K
Buffer: KH_2PO_4 , $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; pH = 7.2
[P] = $1 \times 10^{-4} \text{ M}$
[POM Ru₄] = $6 \times 10^{-5} \text{ M}$
[Na₂S₂O₈] = $1 \times 10^{-2} \text{ M}$

Oxygen production is
quantitative with respect to the
amount of SA used

Puntoriero, Campagna, La Ganga, Sartorel,
Bonchio et al. Chem. Commun. 2010, 46, 4725

○ POM Ru₄ as catalyst

△ citrate-stabilized IrO₂ nanoparticles as catalyst
with malonate-stabilized nanoparticles, $\Phi = 0.055$

PHOTOINDUCED WATER OXIDATION BY USING Ru(II) DENDRITIC CHROMOPHORES

Combining ruthenium dendrimers as photosensitizers and POMRu4 as catalyst, very efficient photoinduced water oxidation takes place. oxygen evolution occurs with a remarkable and unprecedented high

photon to oxygen quantum yield, $\Phi = 30\%$

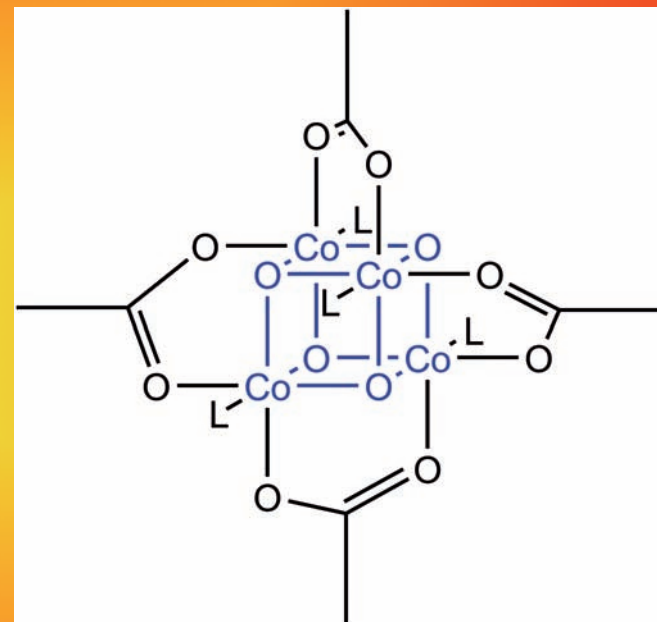
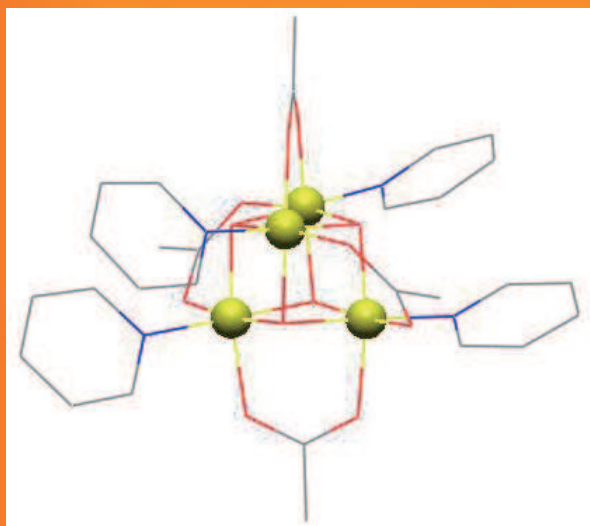
at an excitation wavelength of 550 nm.

60% of absorbed photons are used to produce O_2

In search of molecular water oxidation catalysts made of earth-abundant metals

Lightinduced water oxidation with a molecular Co(III) cubane cluster

The molecular catalyst: $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{py})_4]$ (*py* = pyridine)



The photosensitizer: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

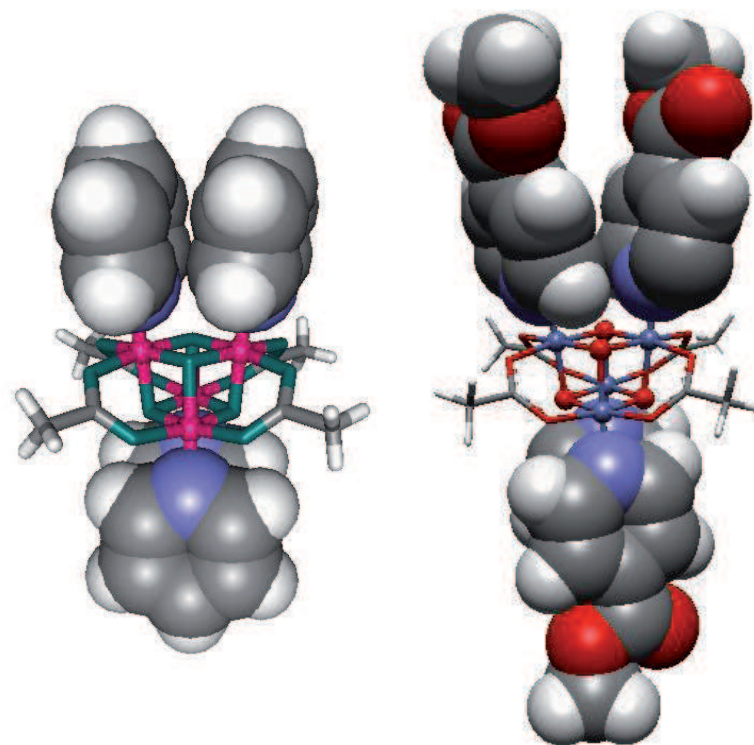
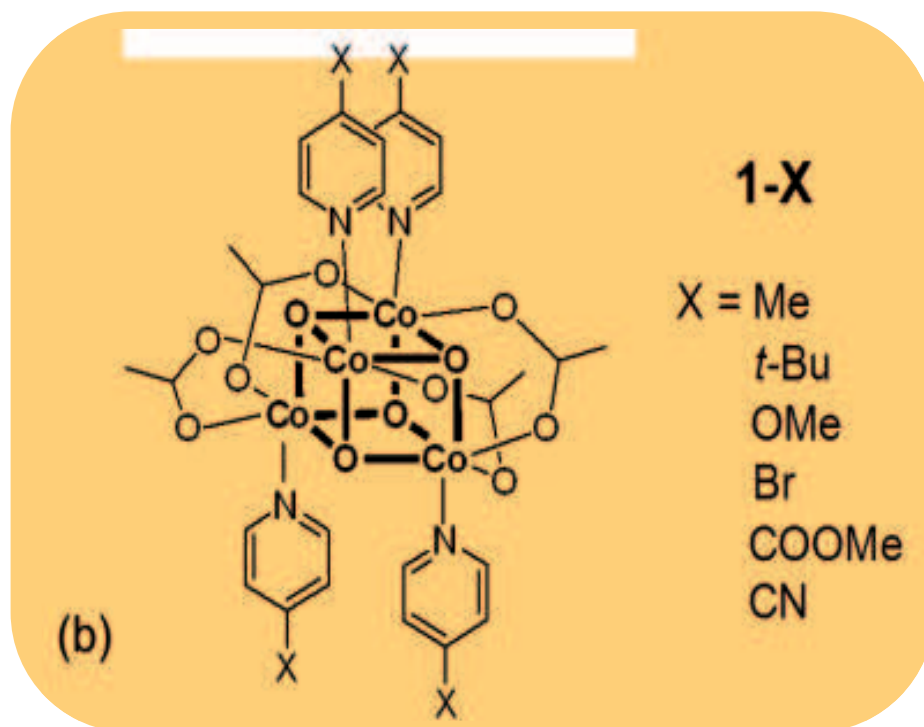
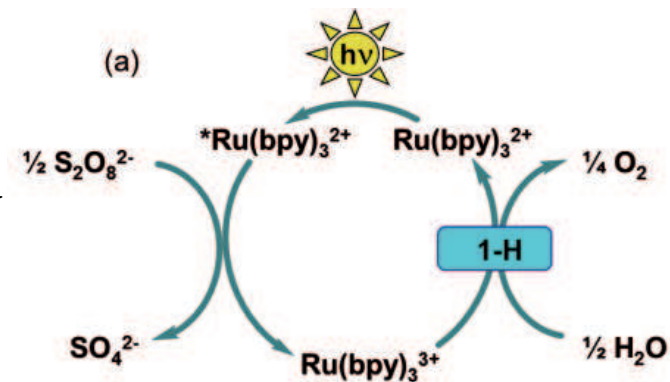
The sacrificial electron acceptor: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Buffer conditions:

phosphate buffer, pH 7

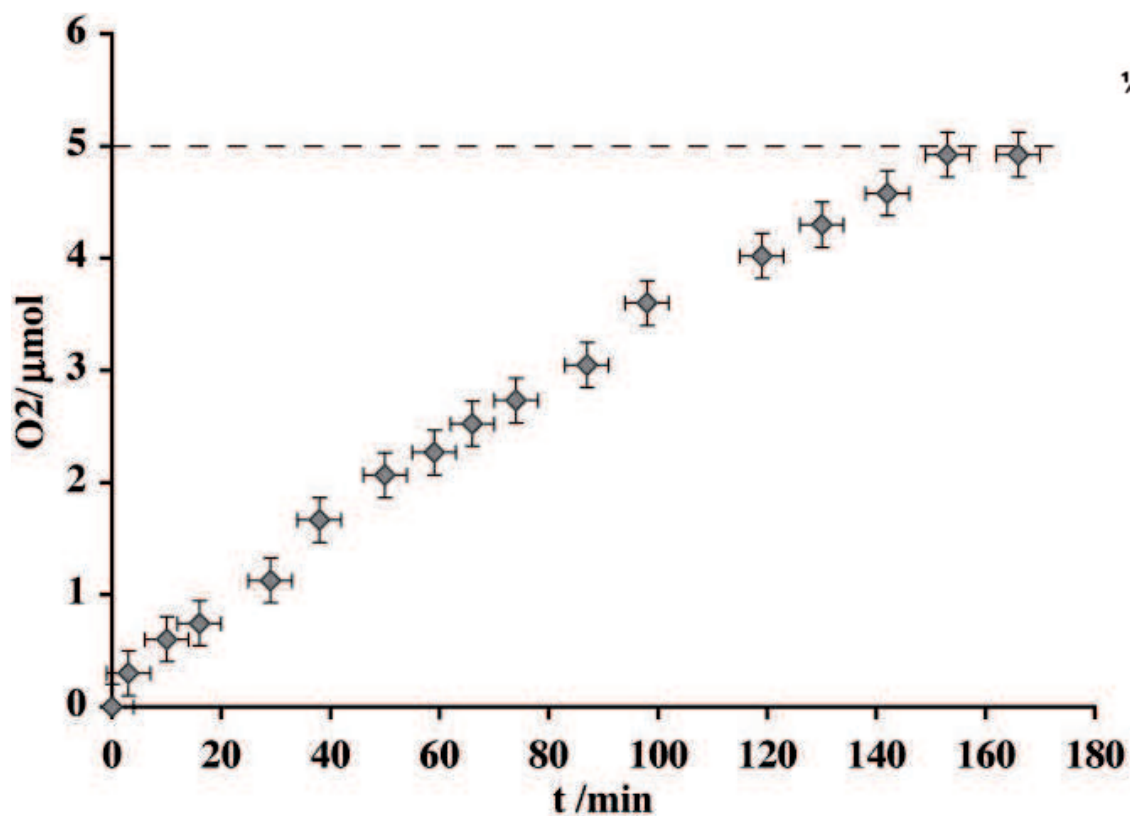
borate buffer, pH 8

Variously substituted pyridines:
**Tuning light-induced Electron Transfer by
Molecular Co_4O_4 cores**

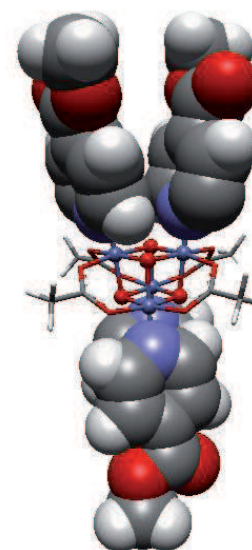
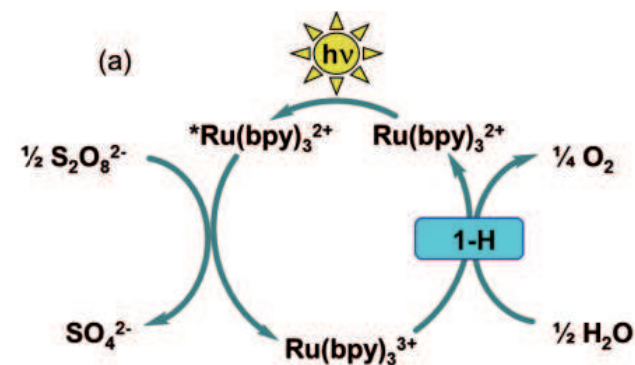


J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 11104–11107

a joint Messina- Padova- Ferrara result by the SolarChem network: the Nanosolar Italian Project

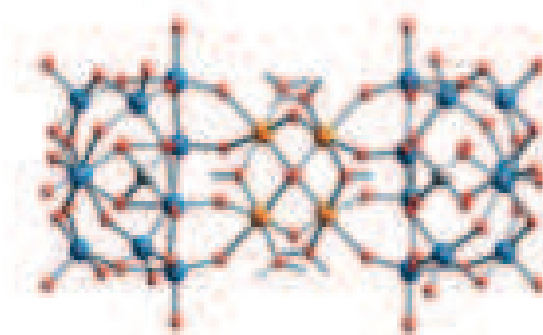
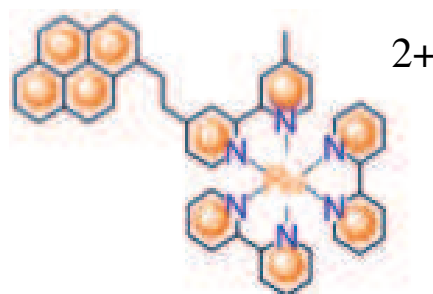


Oxygen production kinetics by **[1-COOMe]** = 18 μM,
[Ru(bpy)₃]²⁺ = 1 mM, **[S₂O₈²⁻]** = 5 mM in 50:50 acetonitrile: 10
 mM borate buffer (2 ml, pH=8), λ_{exc} > 400 nm.

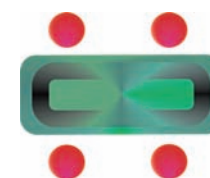


Chemical yield of O₂ with respect to persulfate almost quantitative in AN/H₂O

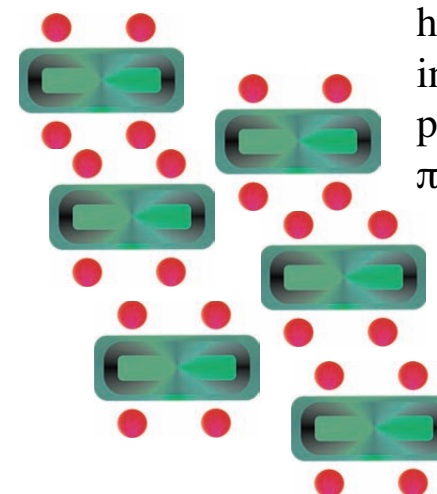
10-



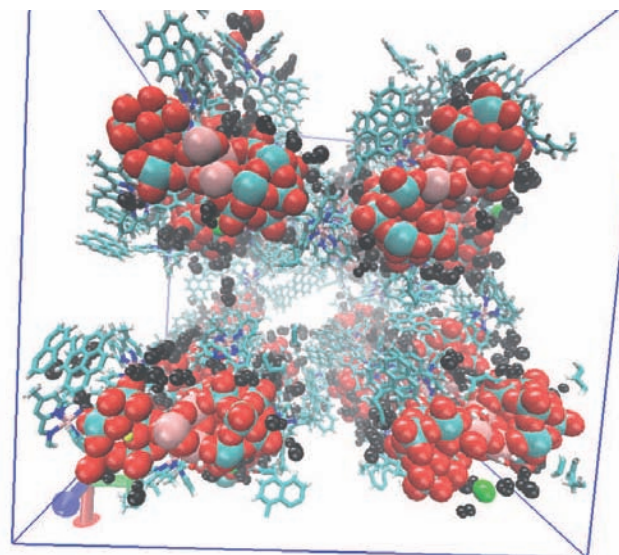
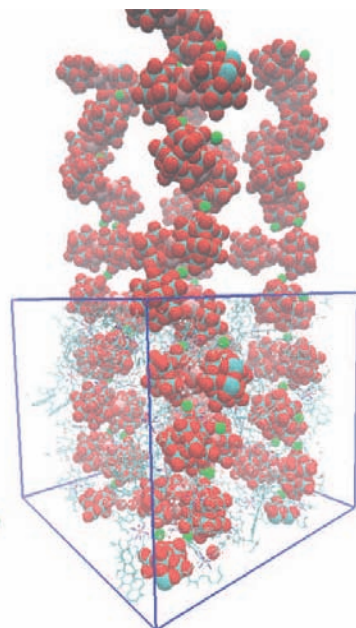
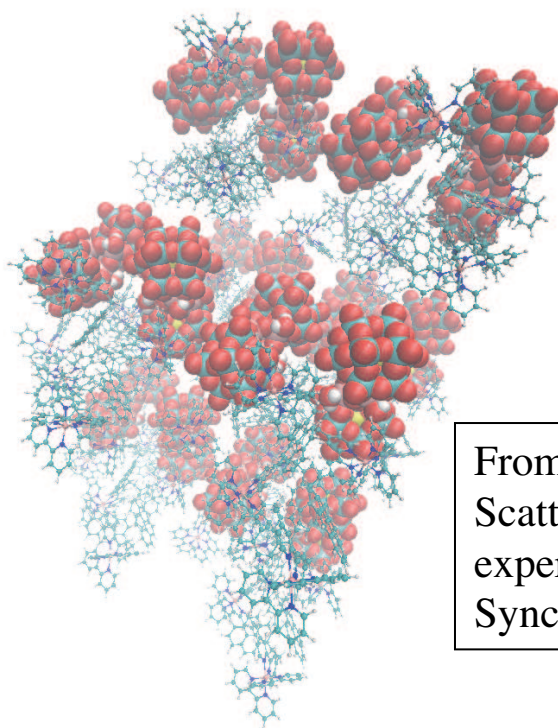
From Small Angle X-ray
Scattering (SAXS)
experiments, Elettra
Synchrotrone, Trieste



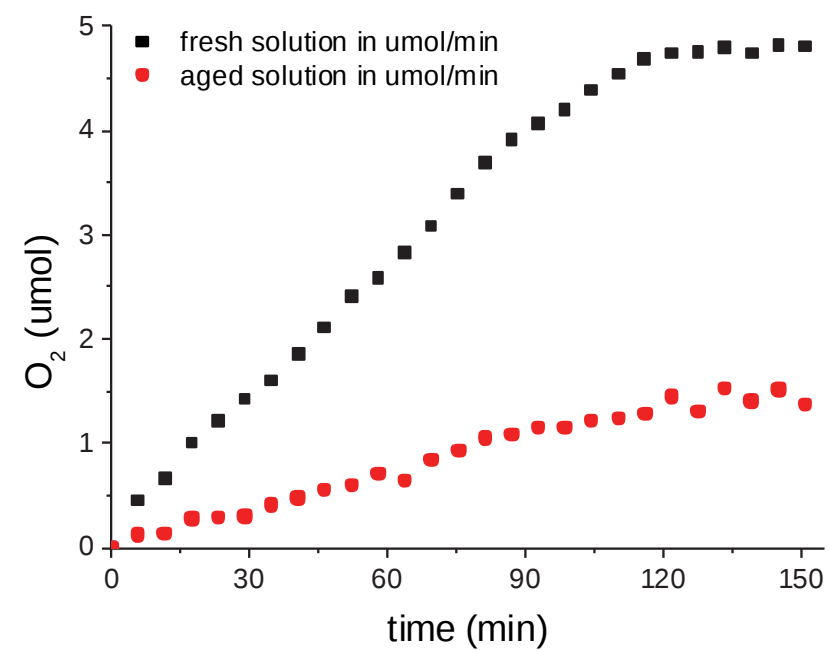
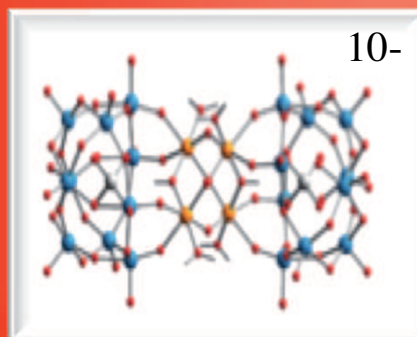
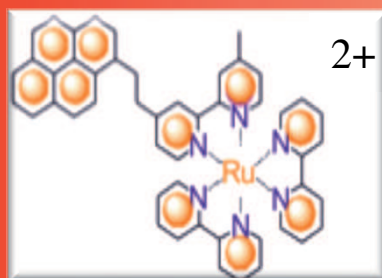
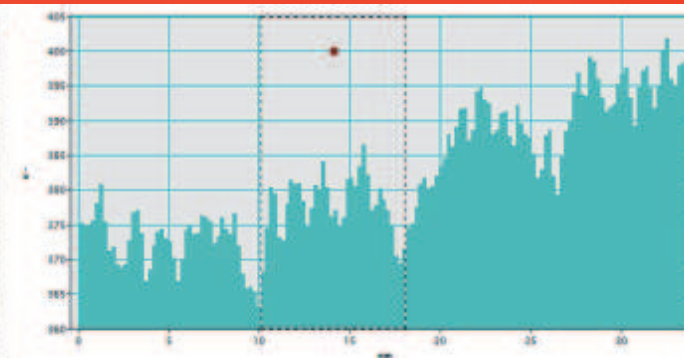
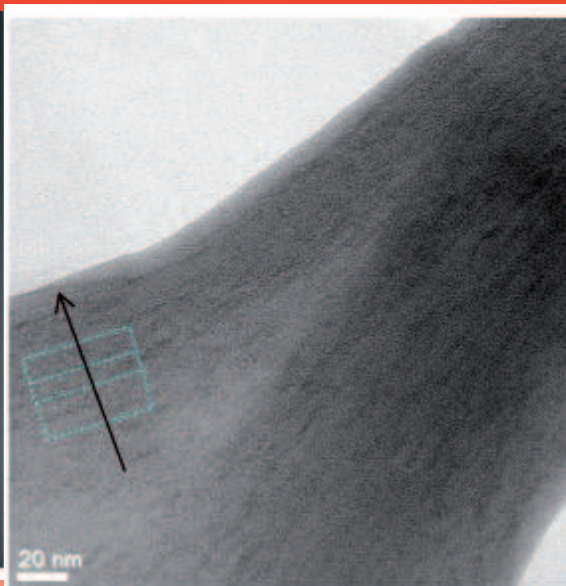
ion pairing



hydrophobic
interactions
pyrene-based
 π - π stacking



High-resolution TEM



Università di Messina

Dipartimento di Scienze Chimiche - Fotochimica Supramolecolare Lab.

Fausto Puntoriero

Francesco Nastasi

Scolastica (Lella) Serroni

Giuseppina La Ganga

Antonino Arrigo

Antonio Santoro

Maurilio Galletta

Photoinduced water oxidation

University of Ferrara
Franco Scandola

University of Padova
Marcella Bonchio



FIRB-MIUR Project on NANOSOLAR:
Nanostructures for Artificial photosynthesis

*Some other collaborations in the
supramolecular chemistry / solar energy sector:*

Garry Hanan (University of Montreal)

Philippe Lainé/Ilaria Ciofini (Université Diderot and ENSC– Paris)

Jean-Marie Lehn (ISIS – Université de Strasbourg)

Randolph Thummel (University of Houston)

Maurizio Prato (Trieste)

Antonino Licciardello (Catania)

Vincenzo Balzani/Margherita Venturi (Bologna)

Carlo Alberto Bignozzi (Ferrara)



