



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea
Scienze biologiche

Dalla fotosintesi naturale a quella artificiale
From natural to artificial photosynthesis

Tesi di Laurea di:

Francesco Nicola Gentili

Docente Referente
Chiar.ma Prof.ssa:

Alessandra Norici

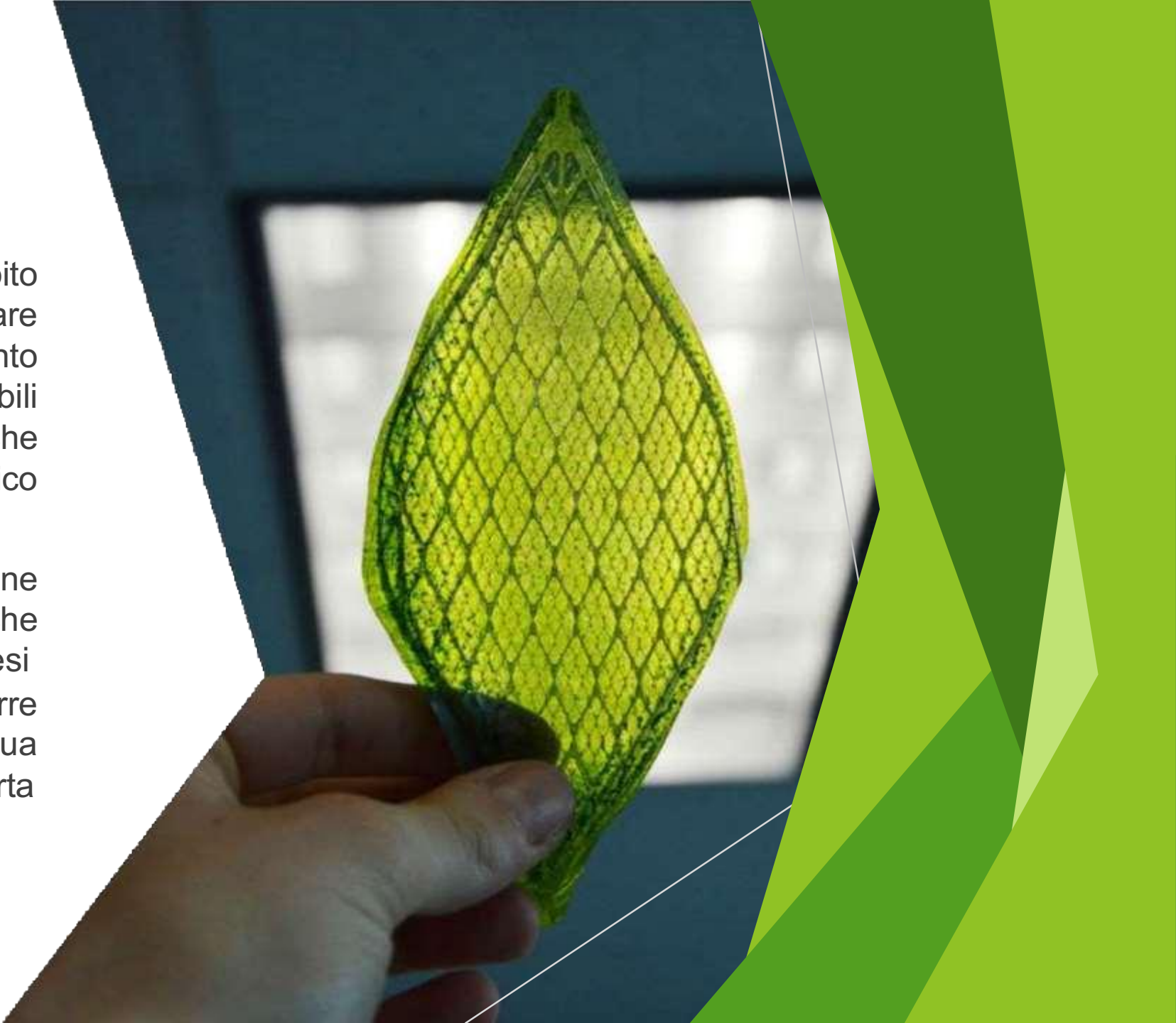
Sessione Estiva

Anno Accademico 2021/2022

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, la ricerca in ambito energetico, ha dovuto affrontare problemi riguardanti l'inquinamento derivato dall'utilizzo di combustibili fossili come gas e petrolio, oltre che l'aumento del fabbisogno energetico della popolazione globale.

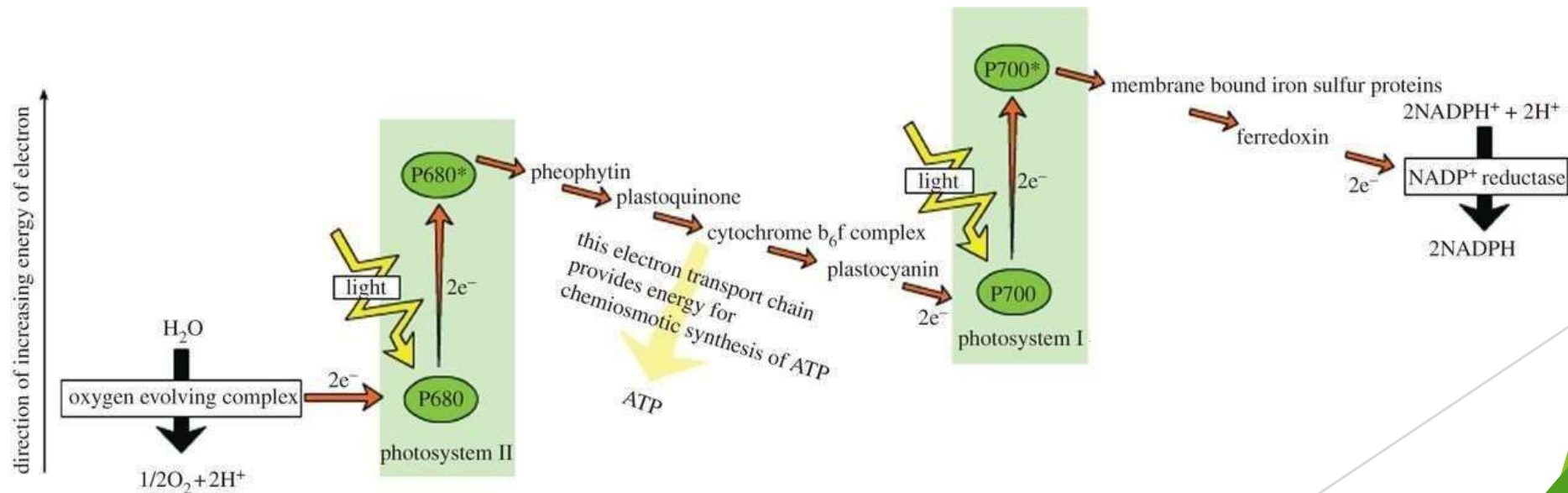
Questo ha portato alla progettazione di modelli di «foglie artificiali», che sfruttando i principi della fotosintesi naturale, riescono ad estrarre ossigeno molecolare dall'acqua grazie all'energia luminosa offerta dal sole.



FOTOSINTESI NATURALE

Per stimare l'efficienza del processo fotosintetico, devono essere apprezzati due fattori principali:

- Dissipazione a calore degli elettroni mediante conversione interna
- L'estrazione di ogni elettrone/protone dall'acqua, utilizzato per ridurre la CO_2 , richiede l'energia di due fotoni «rossi». Ciò si ottiene collegando in serie due diversi fotosistemi con una configurazione «Z»

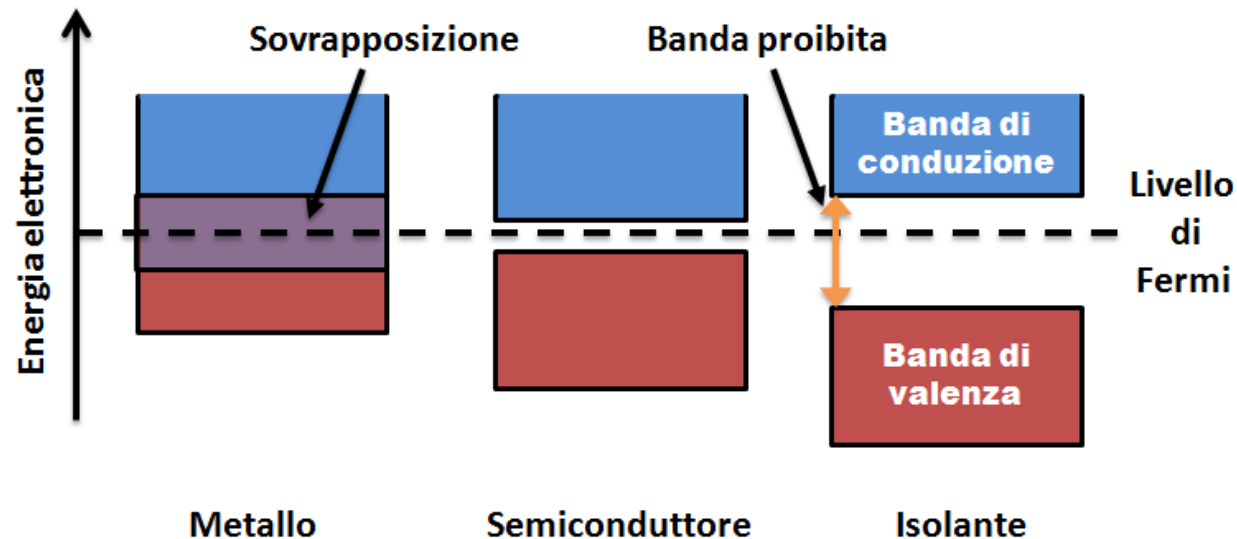


FOTOSINTESI ARTIFICIALE

Ad oggi l'obiettivo principale è stato quello di progettare e sintetizzare elettrocatalizzatori che possono essere collegati a un sistema di separazione di carica guidato dalla luce.

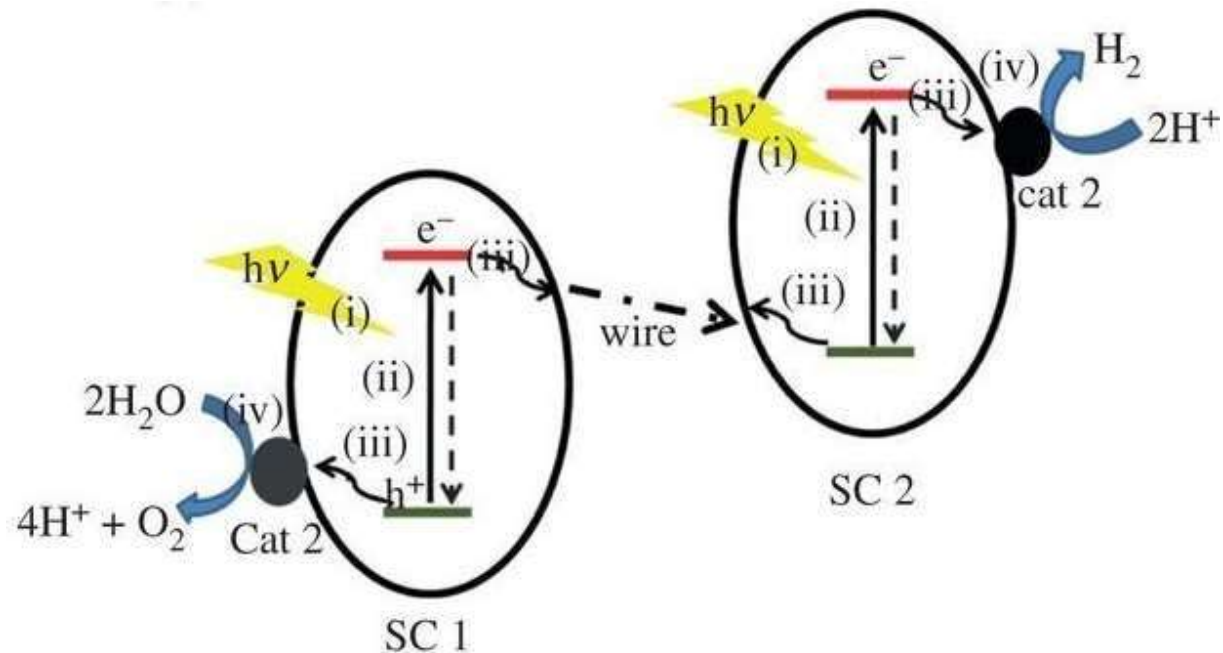
In questo ambito sono stati utilizzati semiconduttori inorganici che forniscono i potenziali ossidanti e/o riducenti necessari per dividere l'acqua e alimentare la chimica riduttiva.

I semiconduttori con le proprietà elettroniche appropriate possono catturare i fotoni solari, separando la carica tra la loro banda di valenza e quella di conduzione e generando così la potenza necessaria per guidare le reazioni chimiche sulle loro superfici.



I materiali a banda stretta “proibita” come Fe_2O_3 e Cu_2O si adattano bene all’assorbimento della luce visibile. Tuttavia, le energie delle loro bande di valenza e di conduzione di solito non sono appropriate per guidare l’intero processo di scissione dell’acqua per generare sia O_2 molecolare che H_2 .

Di conseguenza questi materiali possono essere utilizzati solo per la semireazione: ossidazione dell’acqua fotoguidata o evoluzione dell’idrogeno. Per costruire un sistema completo per l’intero processo di scissione dell’acqua, i due materiali a banda stretta corrispondenti devono essere cablati in una configurazione in tandem (in serie) simile a PSII e PSI nello schema Z.

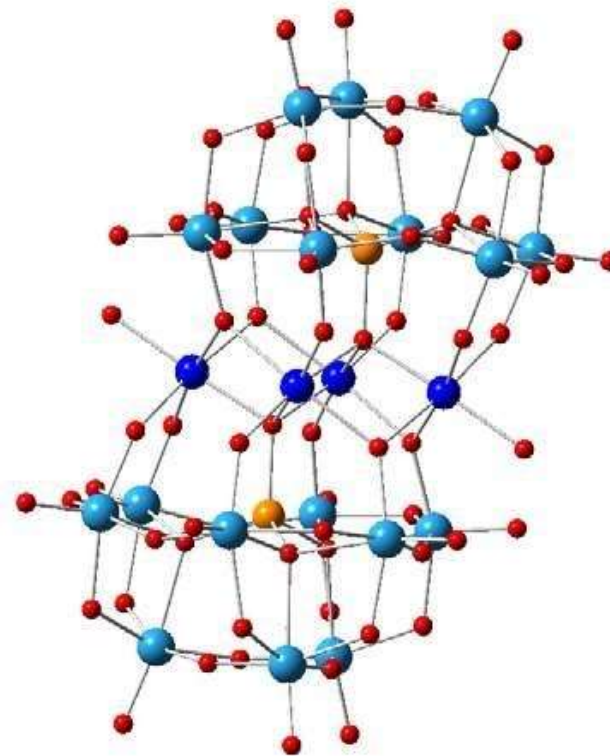


FOTOCATALIZZATORI IBRIDI PER L'EVOLUZIONE DELL'OSSIGENO (OEC)

Per accelerare le reazioni chimiche sulla superficie del semiconduttore è spesso utile caricare un catalizzatore a evoluzione di ossigeno (OEC) e un catalizzatore per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER).

Un complesso di rutenio binucleare è stato il primo esempio di catalizzatore molecolare in grado di scindere elettrochimicamente l'acqua in O_2 , protoni ed elettroni.

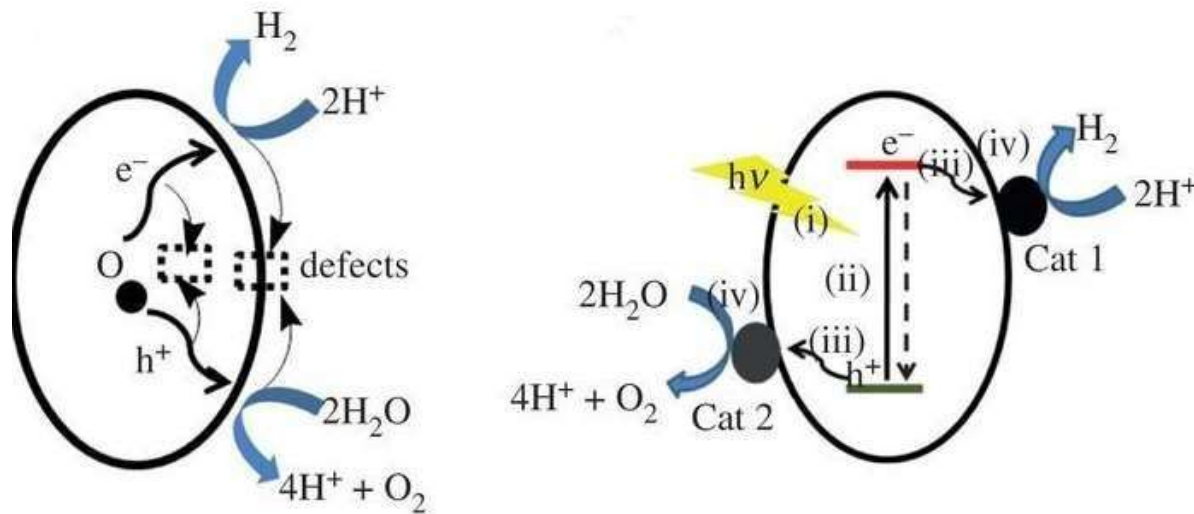
Più recentemente, sistemi a base di cobalto e nichel si sono dimostrati catalizzatori molto efficaci per l'ossidazione dell'acqua come il catalizzatore cobalto-ossido-fosfato (CoPi).



SISTEMI FOTOCATALITICI PER OTTENERE OSSIGENO E IDROGENO DALL'ACQUA

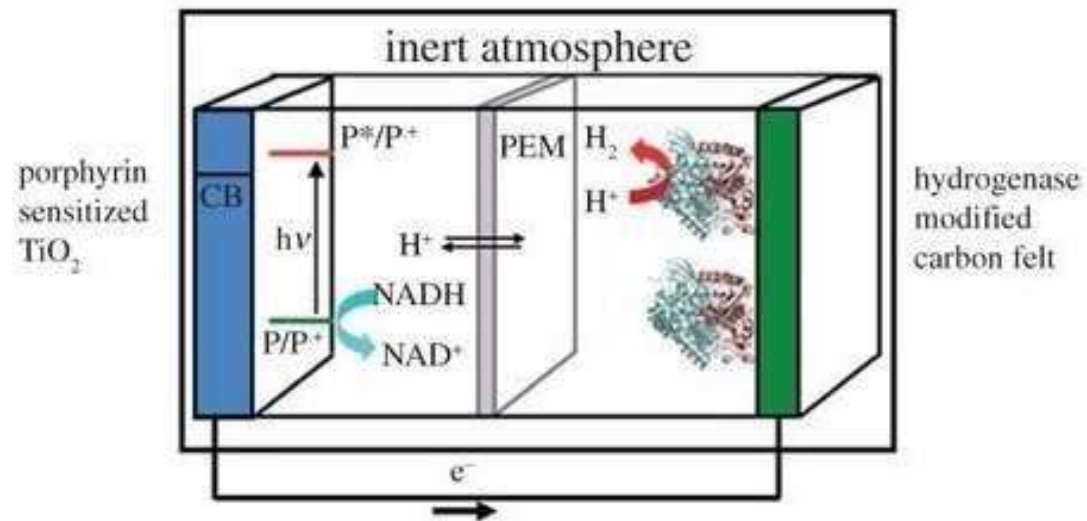
Questi sistemi possono essere suddivisi in tre classi principali: (I) fotocatalizzatori applicati a semiconduttori, (II) celle fotoelettrochimiche PEC e (III) elettrolizzatori a celle fotovoltaiche.

I) Alcuni semiconduttori a banda larga come TiO_2 possono dividere l'acqua in ossigeno e idrogeno sotto illuminazione UV o quasi UV senza la necessità di alcun elettrocatalizzatore. L'introduzione di un catalizzatore OEC e/o HER sulla superficie di questi semiconduttori migliora le loro attività fotocatalitiche.



II) Una cella PEC per l'applicazione di scissione dell'acqua deve contenere un fotoanodo per estrarre elettroni dall'acqua e un fotocatodo per utilizzare questi elettroni riduttivi nella reazione di generazione dell'idrogeno, utilizzando l'irradiazione solare come fonte di energia.

In linea di principio con una membrana a scambio protonico, dovrebbe essere possibile ingegnerizzare una cella PEC con due compartimenti a pH diversi. Tuttavia, nella prospettiva di una produzione solare di idrogeno su larga scala, è auspicabile una PEC con due elettrodi funzionanti in soluzioni di pH neutre o quasi neutre e se possibile con acqua di mare

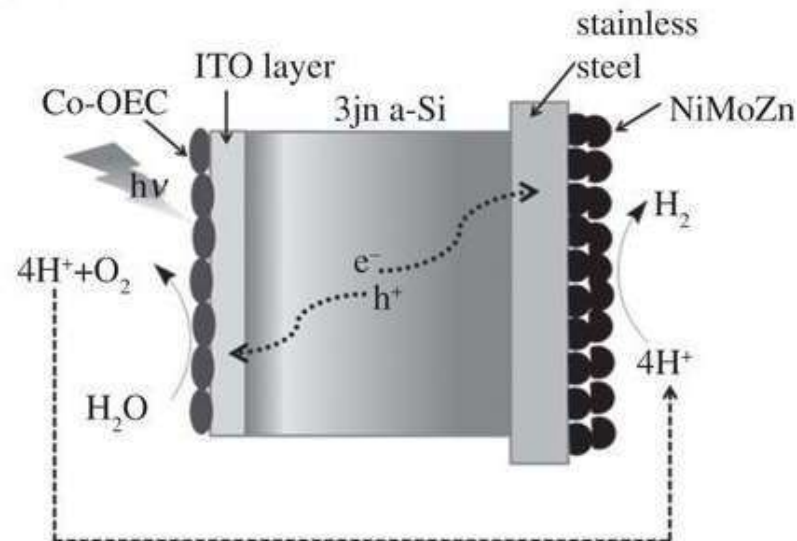


III) Accoppiare una cella solare al silicio a un elettrolizzatore è una possibile soluzione tecnologica per convertire la radiazione solare prima in elettricità e poi utilizzarla al fine di dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno tramite l'elettrolisi classica. Nocera e collaboratori hanno riportato un sistema PEC che utilizzava efficacemente la luce solare per dividere l'acqua in ossigeno e idrogeno.

Questa "foglia artificiale" è stata costruita mediante deposizione diretta di due elettrocatalizzatori sui lati di una cella solare Si a tripla giunzione amorfa.

L'OEC, costituito da un catalizzatore CoPi, è stato depositato su uno strato di ITO su un wafer di Si, mentre il catalizzatore HER (NiMoZn) è stato assemblato su una piastra di acciaio a contatto con l'altro lato del Si wafer.

Illuminando la cella solare al silicio avviene la separazione di carica. I buchi positivi nella banda di valenza estraggono elettroni dall'acqua con l'aiuto di OEC.



CONCLUSIONI

Si prevede che il fabbisogno energetico globale sarà più che raddoppiato entro la metà del secolo, una delle poche fonti rinnovabili che potrà soddisfare questa enorme richiesta è l'energia solare.

Il nostro sole fornisce più energia alla Terra in un'ora di quanta ne usiamo attualmente in un anno da fonti fossili, nucleari e tutte le fonti rinnovabili messe insieme.

Il suo approvvigionamento energetico è inesauribile in termini umani, distribuito più o meno uniformemente a livello globale e il suo utilizzo è innocuo per il nostro ambiente.

Attraverso le conoscenze acquisite sulla fotosintesi naturale e alle nanotecnologie emergenti, dovrebbe essere possibile far progredire le tecnologie di cattura e stoccaggio dell'energia solare relative alla fotosintesi artificiale.