



NICOLA ARMAROLI  
 CNR - ISTITUTO PER LA SINTESI ORGANICA E LA FOTOREATTIVITÀ  
 BOLOGNA  
 NICOLA.ARMAROLI@CNR.IT

## LUCE, CHIMICA ED ENERGIA: UN LUNGO VIAGGIO

*È presentata una panoramica su alcuni risultati della mia attività ricerca nel corso di circa 25 anni, in particolare sui complessi metallici fotoattivi e i nanomateriali di carbonio per la conversione dell'energia solare. Concludo con una breve discussione sui "colli di bottiglia" della transizione energetica alle tecnologie rinnovabili.*

### Dai catenani ai complessi luminescenti

La mia piccola "avventura scientifica" cominciò nel 1990, quando Vincenzo Balzani mi propose una tesi di laurea sulla fotochimica e fotofisica di sistemi supramolecolari chiamati catenani, nell'ambito di una collaborazione che aveva da poco iniziato con Jean-Pierre Sauvage, del CNRS di Strasburgo. All'epoca i catenani erano poco più di una curiosità scientifica, nessuno poteva immaginare che sarebbero stati alla base del Premio Nobel di cui il collega francese è stato insignito nel 2016 [1].

I catenani di Sauvage sfruttano la straordinaria affinità del Cu(I) verso i leganti fenantrolinici: mescolando quantità stechiometriche metallo/legante è possibile ottenere una grande varietà di complessi. Sauvage e Dietrich-Buchecker andarono oltre quella chimica (già nota da tempo) e misero a punto strategie sintetiche per trasformare semplici leganti fenantrolinici in macrocicli [1]. Quell'idea fu straordinariamente feconda e aprì molte strade:

- rendeva accessibile la sintesi di macrocicli concatenati (legame chimico "meccanico" [2]) a lungo tentata invano da molti;
- creava una nuova classe di leganti supramolecolari (catenandi), ottenibili attraverso la facile rimozione del Cu(I);
- generava una pletora di nuovi complessi

mono e polinucleari, poiché i catenandi possono essere a loro volta complessati con diversi ioni metallici in geometria tetraedrica (Zn(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pd(II)) [3];

d) poneva le basi per la realizzazione delle prime macchine molecolari artificiali, sfruttando la possibilità di modulare il metallo, il legante e la nuclearità del sistema.

Il mio contributo a quel lavoro è legato allo studio di catenani mono- e binucleari misti (es. Cu-Ag, Cu-Zn,

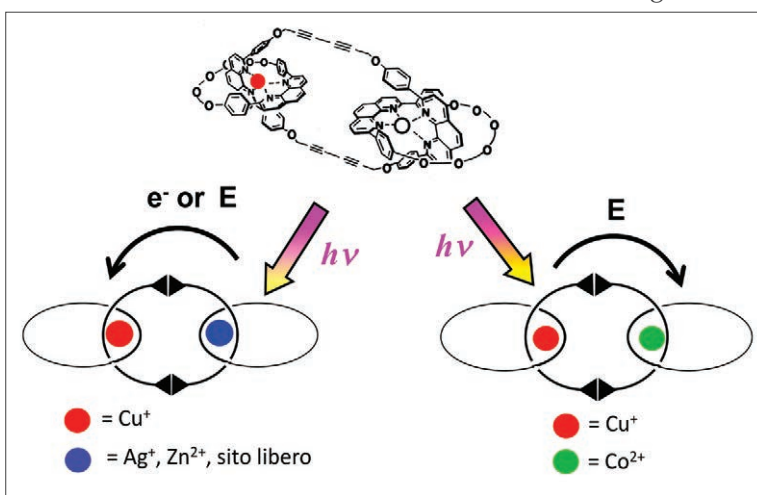


Fig. 1 - Rappresentazione schematica di catenani bimetallici con tre anelli macrociclici. Le diverse proprietà redox e fotofisiche delle singole subunità, in funzione del metallo, rendono possibile il controllo del tipo e della direzione del processo fotoindotto (E = Energy Transfer; e<sup>-</sup> = Electron Transfer). In seguito, lo stesso concetto fu applicato anche a complessi contenenti subunità complessate con Ru(II) [5]

L'articolo è basato sulla relazione presentata durante il XXVI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana di Paestum (SA) (10-14 settembre 2017) in occasione del conferimento a Nicola Armaroli della Medaglia d'Oro "E. Tiezzi".

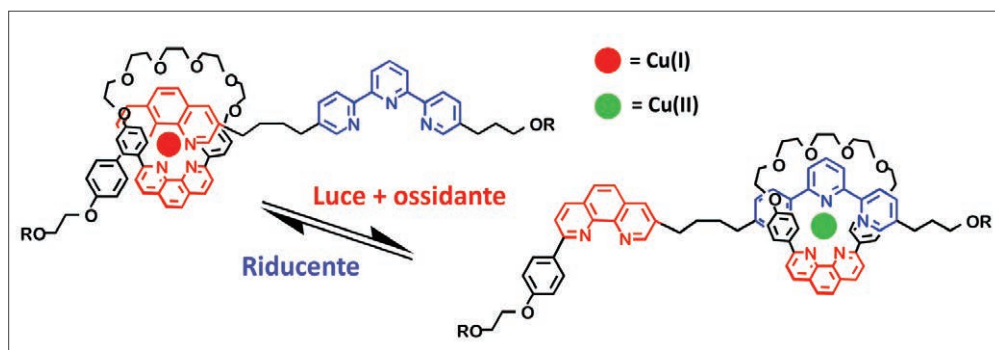


Fig. 2 - Rotassano costituito da un macrociclo fenantrolinico e un filo contenente una fenantrolina e una terpiridina (R indica uno stopper stericamente ingombrante di tipo tetraarilmetano). Il sistema è sintetizzato come complesso di Cu(I), che, per eccitazione luminosa in presenza di un ossidante (*p*-nitrobenzilbromuro), si trasforma in Cu(II). Quest'ultimo preferisce la geometria di coordinazione 5 e il macrociclo si muove spontaneamente lungo il filo verso l'anello terpiridinico (movimento fotoindotto). Per la reazione inversa si utilizza un processo di riduzione chimica diretta con acido ascorbico, poiché il brevissimo tempo di vita di stato eccitato dei complessi di Cu(II) non permette un processo fotochimico. Catenati e rotassani di Cu(I) furono i primi esempi descritti in letteratura di macchine molecolari artificiali azionate dalla luce

Cu-Co) nei quali è possibile modulare la direzione dei processi fotoindotti in funzione della coppia di ioni selezionati [4, 5] (Fig. 1) e allo studio delle prime macchine molecolari in soluzione azionate dalla presenza di acidi [3] o dalla luce [6, 7], Fig. 2.

Nel corso degli anni, il nostro gruppo di ricerca ha approfondito lo studio delle proprietà fotofisiche dei complessi tetraedrici di Cu(I), con l'obiettivo di mettere a punto emettitori di tripletto alternativi a complessi basati su metalli rari e preziosi [8-10]. In questa direzione, abbiamo studiato numerosi complessi mononucleari - caratterizzati da emissioni MLCT (metal-to-ligand-charge-transfer) [8] - di formula generica  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{P-P})_2]^+$ , ove N-N e P-P indicano leganti fenantrolinici e fosfinici. I complessi bisfenantrolinici si distorcono sensibilmente nello stato eccitato, passando da geometria quasi tetraedrica a quasi quadro planare; questo fenomeno promuove le disattivazioni non radiative [8]. Di conseguenza, tranne rare eccezioni di leganti molto ingombrati, i complessi  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$  sono deboli luminofori nella regione del rosso, sia in soluzione che allo stato solido. Gli omologhi  $[\text{Cu}(\text{P-P})_2]^+$  sono tipicamente poco stabili e possono emettere nella regione del blu-turchese (rese quantiche medio-basse) [11]. Gli emettitori più forti risultano essere i complessi eterolettici  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$  (tipicamente verdi) ma il loro design deve essere particolarmente accurato poiché la stabilità in soluzione dipende sensibilmente dalla dimensione e dalla posizione dei sostituenti sul legante fenantrolinico e dalla *bite angle* del legante fosfinico [12]. A questo riguardo, i due leganti fosfinici più utilizzati per ottenere complessi stabili sono bis[2-(difenilfosfino)fenil]etere (POP) e 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxantene (xantphos). In Fig. 3 sono riportati gli spettri di assorbimento ed emissione di tre complessi di tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{P-P})_2]^+$ , ove si vede come sia possibile

modulare la luminescenza su buona parte della regione spettrale del visibile. Nel 2006 proponemmo l'impiego di complessi eterolettici di Cu(I) per dispositivi LEC (light emitting electrochemical cells) al posto di complessi di rutenio [13]. Recentemente, abbiamo studiato e testato in OLED una famiglia di tre pseudorotassani  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$ , nei quali la fenantrolina è contenuta in tre macrocicli di dimensione variabile e il legante fosfinico è un POP (Fig. 4). Le proprietà di luminescenza in dipendenza della temperatura mostrano che questi complessi sono caratterizzati da thermally-activated delayed fluorescence (TADF) [14]. La struttura a pseudorotassano

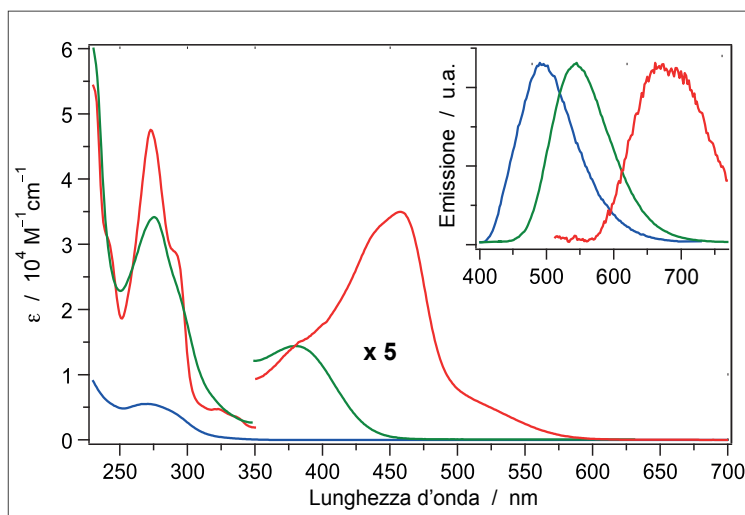


Fig. 3 - Spettri di assorbimento e (in riquadro) emissione di  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  (rosso),  $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{POP})]^+$  (verde) e  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{dppb})]^+$  (blu) in diclorometano a 298 K. *dmp* = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina; *POP* = bis[2-(difenilfosfino)fenil]etere; *dppb* = 1,2-bis(difenilfosfino)-benzene. Passando da sistemi  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$  a  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$  a  $[\text{Cu}(\text{P-P})_2]^+$  l'emissione si sposta da bassa ad alta energia, attraversando praticamente tutta la regione del visibile

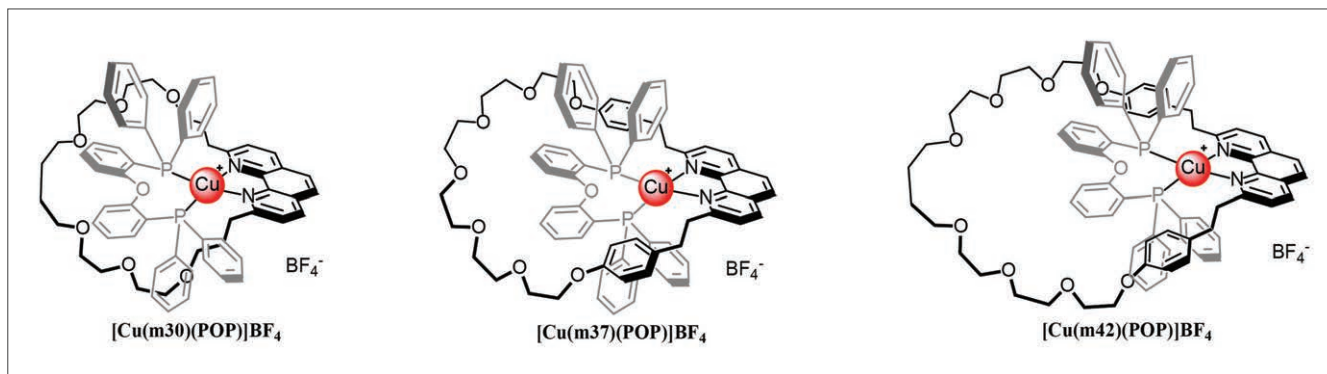


Fig. 4 - Pseudorotassani eterolettici di tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{P-P})]^+$ , nei quali la dimensione del macrociclo fenantrolinico è progressivamente aumentata. Il perimetro interno è costituito da 30, 37 o 42 atomi

garantisce una migliore stabilità in OLED rispetto a sistemi standard senza macrociclo, suggerendo nuove strade per l'ottimizzazione dei materiali fotoattivi di Cu(I) in dispositivi elettroluminescenti [15].

L'intensità di emissione, la stabilità dei complessi e la modulabilità stessa del colore dell'emissione dei complessi di rame non sono ancora paragonabili a quelle della più popolare classe di composti di coordinazione luminescenti, quelli di Ir(III), che da lungo tempo studiamo in parallelo ai complessi di rame. Tali composti ottaedrici hanno tipicamente due leganti ciclometallanti anionici (archetipo: 2-fenilpiridina) e un legante ancillare neutro (es. bipyridine, fenantroline) [16].

In questo campo, negli ultimi anni, ci siamo focalizzati sullo studio di complessi cationici che emettono nel blu, per cercare di ridurre l'instabilità di questi emettitori ad alta energia quando inseriti in dispositivi LEC [16]. Abbiamo inoltre realizzato complessi

che emettono a energia relativamente elevata senza utilizzare sostituenti fluorurati sui leganti ancillari (strategia standard per elevare il gap HOMO-LUMO), ma impiegando un chelante feniltetrazolico (Fig. 5a) [17, 18].

Abbiamo poi messo a punto sistemi nei quali la carica elettrica è distribuita in maniera non convenzionale nella struttura del complesso, per studiare eventuali effetti nei dispositivi. In particolare, complessi "invertiti" con leganti ciclometallanti neutri e ancillari dianionici [19], Fig. 5b, oppure utilizzando questi ultimi in combinazione con leganti ciclometallanti standard, per ottenere complessi monoanionici che effettivamente mostrano buona stabilità in dispositivi LEC, Fig. 5c [20]. È importante infine rilevare che i complessi di Ir(III), tra cui (a) in Fig. 5, hanno una combinazione di proprietà elettrochimiche e fotofisiche che li possono rendere ottimi catalizzatori foto-redox, come abbiamo per esempio dimostrato in rea-

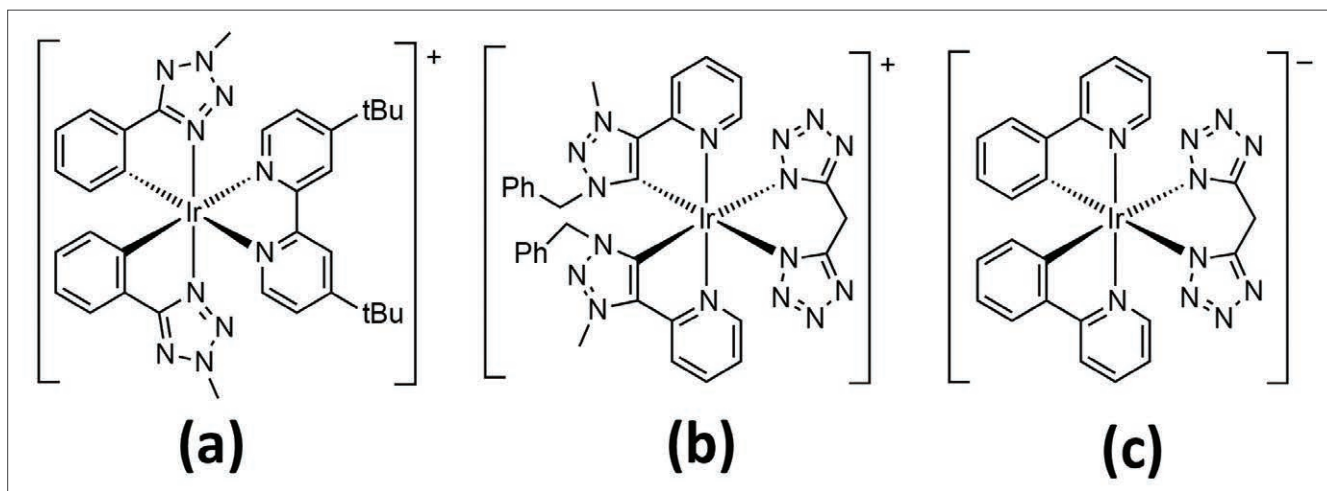


Fig. 5 - Alcuni esempi di complessi ionici di Ir(III) per dispositivi elettroluminescenti: a) complesso cationico con leganti ciclometallanti a base tetrazolica che emette nella regione del verde-blu, una strategia alternativa all'uso di sostituenti fluorurati che minano la stabilità del complesso nei dispositivi; b) complesso cationico nel quale le due cariche negative sono localizzate sul legante ancillare; c) complesso anionico

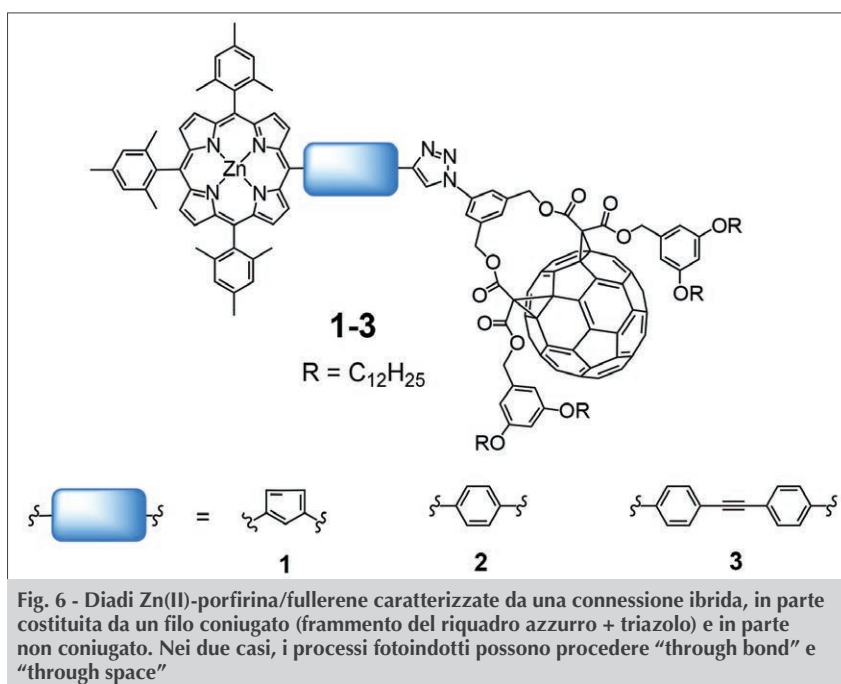


zioni di addizione radicalica [21, 22]. In breve, i complessi fotoattivi di Cu(I) e Ir(III) hanno offerto grandi opportunità per la messa a punto di materiali che aprono stimolanti prospettive applicative nei settori dell'illuminazione e della chimica sostenibile.

### Nanomateriali di carbonio

Un'altra fruttuosa linea di ricerca che abbiamo perseguito nel corso degli anni è legata ai nanomateriali di carbonio, in particolare fullerene e nanotubi. Riguardo ai primi, la nostra attenzione si è concentrata in particolare sul  $C_{60}$  e i suoi derivati, che sono molecole caratterizzate da una straordinaria combinazione di proprietà elettroniche e strutturali [23]. Abbiamo studiato diversi sistemi multicomponentari nei quali il  $C_{60}$  è accoppiato con altre specie foto- ed elettroattive [23], che hanno permesso di comprendere in dettaglio processi fotoindotti su sistemi modello per la fotosintesi artificiale [24, 25]. In particolare, la raccolta di luce solare e la generazione di stati a separazione di carica, che sono lo stadio primario per la conversione di energia luminosa in energia chimica [26]. L'ultimo esempio nell'ambito di questo filone di indagine, in ordine di tempo, sono le tre diadi Zn(II)-porfirina/fullerene (donatore-accettore) rappresentate schematicamente in Fig. 6 [27]. Questi sistemi sono progettati per avere una connessione elettronica "ibrida" fra i due partner, cioè in parte attraverso il "filo" molecolare costituito dal sistema coniugato (dalla parte della porfirina), e in parte attraverso lo spazio, quando la coniugazione si interrompe sul punto di biforcazione (verso il  $C_{60}$ ). In seguito ad eccitazione della porfirina in benzonitrile, questi sistemi mostrano electron transfer ad alta efficienza ( $\geq 75\%$ ) sino a distanze cromoforiche di 2,5 nm, mentre a distanze maggiori (diade 3) si osserva solo energy transfer, anche in solvente polare [27].

Questi risultati mostrano che è possibile attivare processi di trasferimento elettronico su distanze considerevoli, anche in assenza di connessione elettronica diretta attraverso un filo molecolare coniugato. Nell'ambito dei nanotubi di carbonio abbiamo invece studiato strategie per la solubilizzazione e la dispersione in soluzione [28], anche con l'utilizzo della



luce [29]; la produzione di materiali ibridi luminescenti a base di nanotubi e complessi di Eu(III) [30] e, più recentemente, l'utilizzo di nanotubi a parete singola altamente purificati e funzionalizzati, da utilizzare come dopanti p in celle solari a perovskiti [31].

### I colli di bottiglia nella transizione energetica

Nell'estate del 2004 fui invitato dal mio ex relatore di tesi, Vincenzo Balzani, a tenere una lezione sulle fonti energetiche tradizionali e rinnovabili, nell'ambito di una scuola estiva che lui abitualmente frequentava, sulle rive del Lago D'Iseo. Da alcuni anni avevo iniziato ad approfondire queste tematiche per interesse personale, facendo conferenze pubbliche. Accettai l'invito. Alcuni giorni dopo, Balzani mi incoraggiò a scrivere un articolo sull'argomento per questo stesso giornale. Dopo un mio iniziale diniego ("mi piacerebbe, ma non ho tempo") ci accordammo per scrivere un articolo a quattro mani. Un paio di mesi dopo (ottobre) l'articolo risultò essere così lungo che convenimmo fosse opportuno proporlo a un editore come libro. A dicembre il volume era in libreria e di fatto avevo iniziato a intraprendere, in maniera casuale e inattesa, una nuova linea di indagine [32]. Da quel primo lavoro, l'interesse sul tema energia si è ampliato in maniera continua: dal proficuo *revival* della collaborazione con il relatore di tesi sono nati sei libri (due in inglese [33, 34] e quattro in italiano [32, 35-37]) e vari articoli su riviste nazionali e internazionali [38-41].



In questi ultimi due anni abbiamo focalizzato l'attenzione sui principali "colli di bottiglia" che si stanno delineando lungo la strada della transizione energetica dalle fonti fossili a quelle rinnovabili, che deve essere necessariamente portata a compimento entro i prossimi 30-50 anni [26].

Nonostante il Sole invii sulla Terra una quantità di energia pari a migliaia di volte il nostro fabbisogno - e quindi in linea teorica è possibile alimentare tutte le attività umane solo con le energie di origine solare, diretta e indiretta - questo non risolve il problema energetico. Infatti i flussi solari, come tali, non servono quasi a nulla: debbono essere convertiti e accumulati in energia *utile*, in particolare elettricità e combustibili. E per produrre convertitori e accumulatori di energia rinnovabile (es. pannelli fotovoltaici, generatori eolici, batterie, ecc.) occorrono risorse minerarie, che debbono essere reperite scavando la crosta terrestre, esattamente come è stato fatto per oltre un secolo con petrolio, carbone, gas e uranio. In altre parole, la luce solare che raggiunge la Terra potrà certamente coprire i nostri fabbisogni energetici, ma non eliminerà la necessità di un uso sostenibile e condiviso delle limitate risorse naturali presenti sul nostro pianeta.

Questo concetto può essere esemplificato da alcuni numeri. Se tutto l'attuale parco auto italiano (37 milioni di mezzi che percorrono mediamente in un anno 12.000 km) fosse convertito in elettrico, assumendo macchine che consumano 0,18 kW/km (valore tipico per automobili di lusso), il parco auto italiano consumerebbe circa 80 TWh. Tenendo conto delle perdite nei processi di ricarica e accumulo, si può considerare che questo consumo "di lusso" rappresenti un valore ragionevole per un parco auto italiano "reale", completamente elettrificato. 80 TWh non è una quota di elettricità proibitiva, dato che, solo da rinnovabili, produciamo già oggi circa 120 TWh/anno [42]. Su una scala temporale di vent'anni, è assolutamente realistico incrementare del 60% l'attuale quota elettrica rinnovabile, coprendo interamente il fabbisogno del trasporto auto. Tale scala temporale è quella già pianificata in Francia e Regno Unito per abbandonare definitivamente i motori tradizionali.

Passando alle batterie, la situazione si complica. Tenendo infatti conto che ogni auto richiede circa 10 kg di litio, occorrerebbero 700.000 t/anno di questo metallo se tutti i 70 milioni di autovetture vendute ogni anno nel mondo fossero elettriche. Questo valore è circa 20 volte la produzione mondiale an-

nuale. È certamente possibile incrementare la produzione mondiale di litio, forse anche di 20 volte, ma evidentemente questo trend non è sostenibile in maniera indefinita nel corso del tempo. Il riciclo intensivo del litio nelle batterie è l'unica strada percorribile per permettere la transizione alla mobilità elettrica, garantendo un uso sostenibile dei circa 14 milioni tonnellate di riserve di litio attualmente stimati, che debbono ovviamente coprire molti altri usi [43].

In sostanza, il passaggio a un sistema elettrificato dei trasporti non costituisce un problema insormontabile di produzione energetica (al limite di potenza istantanea disponibile, in caso di picchi di domanda di ricarica) ma è un problema ancora tutto da affrontare e gestire in termini di disponibilità materiale per la fabbricazione delle batterie. Attualmente, i tassi di riciclo del litio restano molto bassi [44].

Un altro rilevante collo di bottiglia è legato al concetto che *per ottenere energia occorre consumare energia*. Un litro di benzina venduto in Europa è tipicamente estratto da un pozzo di petrolio in un altro continente, forse in mezzo all'oceano a chilometri di profondità. Ha percorso lunghi tragitti per oleodotti, mari, strade; è passato da una raffineria che lo ha trasformato in combustibile per motori. In pratica, un litro di benzina ha consumato molta energia prima di erogare quella in esso contenuta.

Il concetto può essere quantitativamente descritto utilizzando il parametro EROI (*Energy Return On Investment*), cioè il rapporto tra l'energia che ottengo da una data fonte ( $E_{out}$ ) e quella necessaria per renderla disponibile ( $E_{in}$ ) [45]:

$$EROI = E_{out}/E_{in} \quad (1)$$

In pratica, se EROI è pari ad esempio a 20, significa che l'energia che ottengo da una data fonte è 20 volte superiore a quella investita per renderla disponibile. Quando EROI è uguale o inferiore a 1, una fonte di energia diventa un dissipatore di energia. Il calcolo dell'EROI è estremamente complesso perché implica l'aggregazione di fattori molto diversi; questo ha sinora impedito di definire una metodologia di calcolo universalmente accettata. EROI è un parametro utile e intuitivo, ma deve essere utilizzato con cura. In particolare occorre sempre chiarire i confini entro i quali viene stimato.

Un'importante grandezza correlata all'EROI è l'*energia netta*:

$$\text{energia netta} = E_{out} - E_{in} \quad (2)$$



Combinando (1) e (2), è possibile esprimere l'energia netta in funzione dell'EROI:

$$\text{energia netta} = E_{\text{out}}(1 - 1/\text{EROI}) \quad (3)$$

In Fig. 7 è riportato l'andamento dell'energia netta in funzione dell'EROI, ove si vede che la prima diminuisce rapidamente quando EROI si colloca fra 5 e 10; questa caduta repentina è convenzionalmente definita *baratro dell'EROI* [26]. Per esempio, un litro di combustibile con un EROI 100 eroga effettivamente (energia netta) il 99% del proprio contenuto energetico alla società, mentre un litro con un EROI 2 eroga solo una quota inferiore al 50%. È importante sottolineare che le tecnologie tradizionali sono state caratterizzate da ritorni energetici straordinariamente elevati, superiori a 50. L'enorme sviluppo economico e tecnologico che l'umanità ha conosciuto nell'ultimo secolo è diretta conseguenza di questo eccezionale - e forse irripetibile - dividendo energetico. Il grafico di Fig. 7 mostra che le tecnologie elettriche rinnovabili in grande espansione (eolico, fotovoltaico) si posizionano già al di sopra del baratro dell'EROI, con valori stimati superiori a 10-20; possono quindi già essere classificate come energeticamente sostenibili. Purtroppo invece i combustibili solari (es. biocombustibili, idrogeno prodotto tramite celle fotoelettrochimiche) si collocano al di sotto del baratro dell'EROI. Questo suggerisce che la produzione sostenibile di combustibili solari resta la sfida principale nella transizione energetica, quella verso cui occorre indirizzare i maggiori sforzi di ricerca scientifica e tecnologica.

### Conclusione

A partire dallo studio dei catenani, tanti anni fa, la mia carriera lavorativa si è dipanata lungo numerose strade, segnate dall'indagine dell'interazione luce-materia e accomunate dal filo conduttore della sostenibilità. Questo viaggio tra le macchine molecolari e l'EROI, passando per i complessi luminescenti e le nanostrutture di carbonio fotoattive, mi ha riservato tante sorprese e soddisfazioni, ma anche qualche inevitabile delusione. Il mio suggerimento per i giovani è perseguire l'unica strada che permette alle prime di prevalere sulle seconde: lavorare senza risparmio sulle proprie idee e le proprie passioni. In questo modo non è impossibile, ad esempio, passare dallo studio chimico-fisico di molecole belle

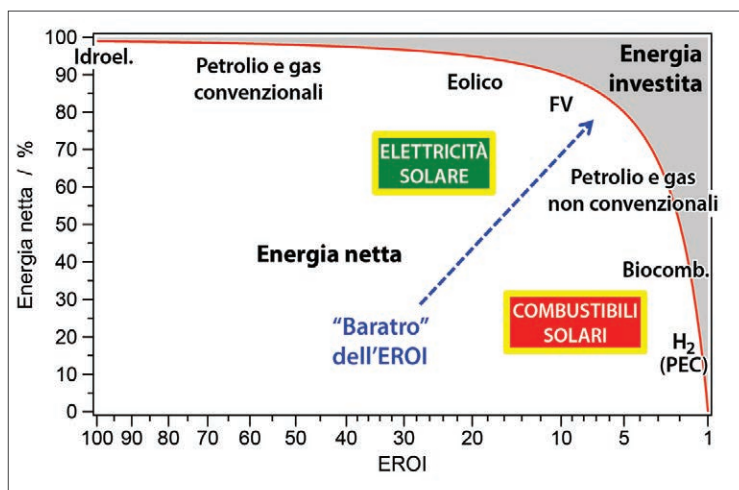


Fig. 7 - Percentuale di energia netta erogata in funzione dell'EROI per diverse forme di energia. L'area grigia rappresenta la porzione di energia alla fonte che occorre investire per ottenere energia utilizzabile dal consumatore. I valori di EROI qui indicati si basano su un vasto insieme di dati di letteratura. L'EROI per la produzione di H<sub>2</sub> con celle fotoelettrochimiche (PEC), qui dedotto dai pochissimi studi oggi disponibili, è destinato ad aumentare grazie al progresso tecnologico

e (sinora) sostanzialmente "inutili", all'analisi della complessità della transizione energetica e delle sue enormi ricadute sociali ed economiche.

Nel 1984 Enzo Tiezzi scrisse: "Ma è proprio necessario un continuo aumento dei consumi energetici, o è possibile migliorare il nostro tenore di vita anche con consumi di energia inferiori agli attuali?" [46]. Era un'idea totalmente fuori dal coro, decenni avanti rispetto al suo tempo, che dà una misura dell'acume intellettuale e della lungimiranza di questo grande scienziato.

Sono enormemente onorato di aver ricevuto il riconoscimento a lui intitolato.

### Ringraziamenti

Sono molto grato ai tanti maestri che mi hanno insegnato il mestiere, a tutti i collaboratori italiani e stranieri con cui ho condiviso soddisfazioni e fatiche e a tutti i membri passati e presenti del gruppo di ricerca, che hanno reso concretamente possibile tutto questo. I loro volti e i loro nomi li ho mostrati in occasione della *award lecture*, gli ultimi si trovano in buona parte nelle bibliografie che seguono.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] J.P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11080.
- [2] C.J. Bruns, J.F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond. From Molecules to Machines*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2017.

- [3] N. Armaroli *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 3241.
- [4] N. Armaroli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5211.
- [5] D.J. Cardenas *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5481.
- [6] A. Livoreil *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12114.
- [7] N. Armaroli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4397.
- [8] N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 113.
- [9] D. Felder *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6291.
- [10] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.*, 2008, 2185.
- [11] O. Moudam *et al.*, *Chem. Commun.*, 2007, 3077.
- [12] A. Kaeser *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12140.
- [13] N. Armaroli *et al.*, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1313.
- [14] R. Czerwieniec *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **325**, 2.
- [15] M. Mohankumar *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, DOI: **10.1021/jacs.7b12671**
- [16] R.D. Costa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8178.
- [17] N.M. Shavaleev *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2263.
- [18] N.M. Shavaleev *et al.*, *Organometallics*, 2013, **32**, 460.
- [19] A. Baschieri *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7912.
- [20] E. Matteucci *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 10584.
- [21] A. Gualandi *et al.*, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 1613.
- [22] A. Gualandi *et al.*, *ACS Catalysis*, 2017, **7**, 5357.
- [23] G. Accorsi, N. Armaroli, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1385.
- [24] K. Yoosaf *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, 2014, **20**, 223.
- [25] A. Kremer *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, 2015, **21**, 1108.
- [26] N. Armaroli, V. Balzani, *Chem.-Eur. J.*, 2016, **22**, 32.
- [27] J. Mohanraj *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, 2017, **23**, 14200.
- [28] A. Llanes-Pallas *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15412.
- [29] L. Maggini *et al.*, *Nanoscale*, 2013, **5**, 634.
- [30] J. Mohanraj, N. Armaroli, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 767.
- [31] T. Miletic *et al.*, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**, 27966.
- [32] N. Armaroli, V. Balzani, *Energia Oggi e Domani*, Bononia University Press, Bologna, 2004.
- [33] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World. From the Oil Age to a Sun Powered Future*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [34] N. Armaroli, V. Balzani, N. Serpone, *Powering Planet Earth - Energy Solutions for the Future*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [35] N. Armaroli, V. Balzani, *Energia per l'Astronave Terra. Quanta ne usiamo, come la produciamo, cosa ci riserva il futuro*, Zanichelli, Bologna, 2008.
- [36] N. Armaroli, V. Balzani, *Energia per l'Astronave Terra. Nuova edizione aggiornata e ampliata con gli scenari energetici per il futuro dell'Italia*, Zanichelli, Bologna, 2011.
- [37] N. Armaroli, V. Balzani, *Energia per l'Astronave Terra. Terza edizione. L'era delle rinnovabili*, Zanichelli, Bologna, 2017.
- [38] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 52.
- [39] N. Armaroli, V. Balzani, *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3193.
- [40] N. Armaroli, V. Balzani, *Chem.-Asian J.*, 2011, **6**, 768.
- [41] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 21.
- [42] Terna, *Sistema Elettrico Italiano - Dati Statistici*, 2018, <http://www.terna.it/it-it/sistemaelettrico/statisticheeprevisioni/datistatistici.aspx>
- [43] US Geological Survey, *Lithium Statistics and Information*, 2018, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>
- [44] B.K. Reck, T.E. Graedel, *Science*, 2012, **337**, 690.
- [45] D.J. Murphy, C.A.S. Hall, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 2010, **1185**, 102.
- [46] E. Tiezzi, *Tempi Storici Tempi Biologici*, Garzanti, 1984.

## Light, Chemistry and Energy: a Long Journey

An overview of some key findings of my research over about 25 years is presented. Focus is on photoactive metal complexes and carbon nanomaterials for solar energy conversion. Bottlenecks of the energy transition to renewable technologies are also highlighted.