

# Energia per la società del futuro: nuove tecnologie e risparmio energetico.

Stefano Veronesi

NEST Istituto Nanoscienze-CNR and Scuola Normale Superiore, Piazza S. Silvestro 12, 56127 Pisa  
stefano.veronesi@nano.cnr.it

Macugnaga, RADIOLAB e ISOradioLAB international summer school  
15-20/09/2024

# Outline

- 1 Introduzione
- 2 Risorse rinnovabili
  - cosa si intende per energie rinnovabili
- 3 gestire l'energia
  - esempi di immagazzinamento
  - energia dall'idrogeno
  - Grafene per hydrogen storage
  - mobilità e idrogeno
  - oltre la mobilità
- 4 energia sprecata

## uno spunto di riflessione

Prendendo come riferimento l'anno 1963 per i consumi energetici italiani e facciamo un confronto con il 2022 abbiamo:

popolazione **51 M circa**

consumo pro capite **0,87 t.e.p.**

popolazione **59 M circa**

consumo pro capite **???**

## uno spunto di riflessione

Prendendo come riferimento l'anno 1963 per i consumi energetici italiani e facciamo un confronto con il 2022 abbiamo:

popolazione **51 M circa**

consumo pro capite **0,87 t.e.p.**

popolazione **59 M circa**

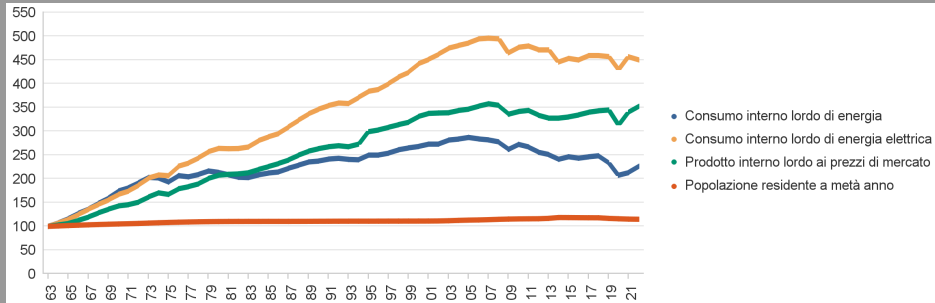
consumo pro capite **2,64 t.e.p.**

**consumiamo 3 volte di più!!!!**



# Introduzione

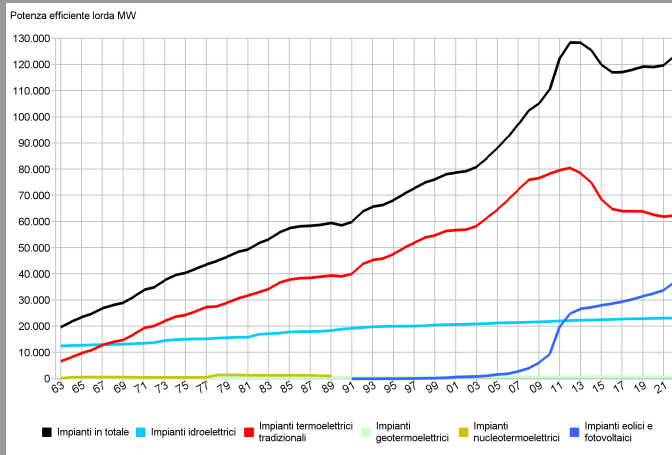
Vediamo una panoramica dell'utilizzo dell'energia in Italia



dove il consumo di energia nel 2022 é 152,5 milioni t.e.p. (fonte TERNA)

## produzione elettrica in Italia (2022)

Al 31 dicembre 2022, la produzione elettrica è così suddivisa



## definizioni

### wikipedia

Con il termine energie rinnovabili si intendono le forme di energia prodotte da fonti di energia derivanti da particolari risorse naturali che per loro caratteristica intrinseca si rigenerano almeno alla stessa velocità con cui vengono consumate o non sono "esauribili" nella scala dei tempi di "ere geologiche" e, per estensione, il cui utilizzo non pregiudica le stesse risorse naturali per le generazioni future. Sono dunque forme di energia alternative alle tradizionali fonti fossili (che sono invece parte delle energie non rinnovabili) e molte di esse hanno la peculiarità di essere anche energie pulite ovvero di non immettere nell'atmosfera sostanze nocive e/o climalteranti quali ad esempio la CO<sub>2</sub>. Esse sono dunque alla base della cosiddetta economia verde (green economy).

### Decreto Legislativo 28/2011

Energia da Fonti Rinnovabili (FER): Energia proveniente da fonti rinnovabili non fossili, vale a dire energia eolica, solare, aerotermica, geotermica, idrotermica e oceanica, idraulica, biomassa, gas di discarica, gas residuati dai processi di depurazione e biogas.

## Un elenco (in)parziale

Come avete notato la definizione contiene in pratica una lista delle fonti energetiche rinnovabili. Commentiamo una lista delle principali fonti ad oggi disponibili.

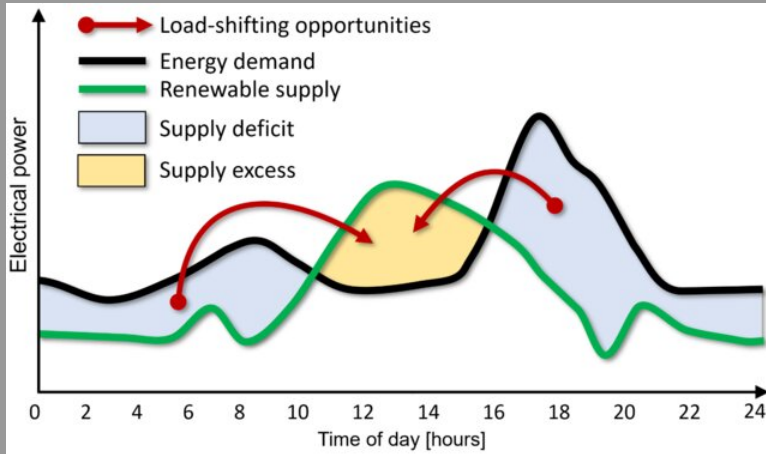
- energia idroelettrica
- energia geotermica
- energia da impianti "solari":
  - fotovoltaico
  - solare termico
  - solare termodinamico
- energia eolica
- energia da biomassa
- energia da biogas
- energia da gas "residuali"
- energia ottenibile dalle maree

## Energia dalle maree

Prototipo composto da 4 moduli da 50 kW ognuno installato a Marina di Pisa nel 2015



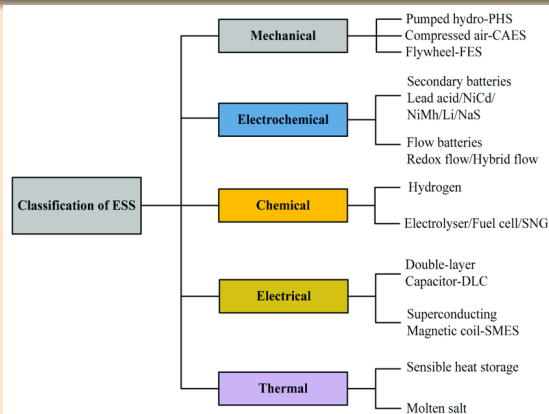
## produzione rinnovabili e richiesta



Energies 15(20), 7666 (2022)

## Gestire l'energia

- Combustibili fossili  $\Rightarrow$  effetto serra e global warming
- Le energie rinnovabili sono intrinsecamente intermittenti
- bisogna mettere in campo sistemi di immagazzinamento di energia



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

## Stoccaggio di energia potenziale

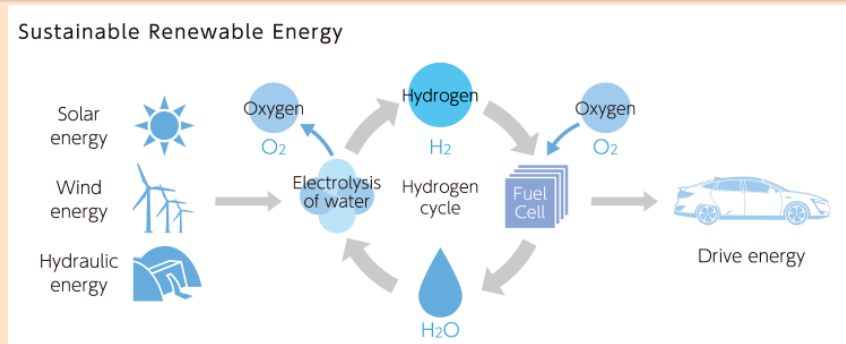
Una originale idea è stata sviluppata dalla compagnia Energy Vault, il cui prototipo è mostrato in figura (rendimento misurato 75%). Sviluppi e dettagli sul sito <https://www.energyvault.com/products/g-vault>.





## Il ciclo dell'idrogeno

- Combustibili fossili  $\Rightarrow$  effetto serra e global warming
- Le energie rinnovabili sono intrinsecamente intermittenti
- bisogna mettere in campo sistemi di immagazzinamento di energia
- **H-Storage**

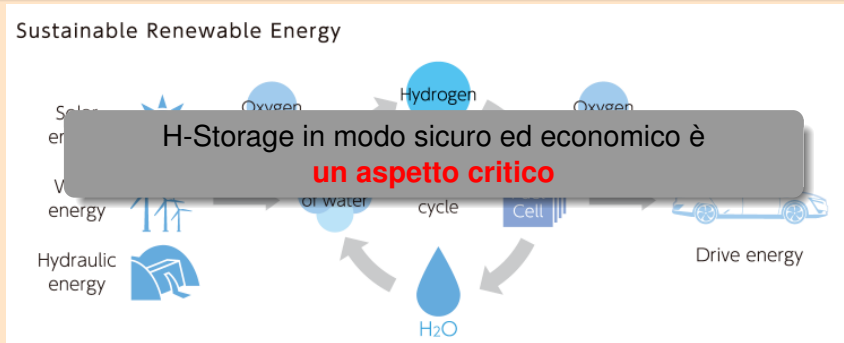


Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

## Il ciclo dell'idrogeno

- Combustibili fossili  $\Rightarrow$  effetto serra e global warming
- Le energie rinnovabili sono intrinsecamente intermittenti
- bisogna mettere in campo sistemi di immagazzinamento di energia
- **H-Storage**



## la filiera dell'idrogeno

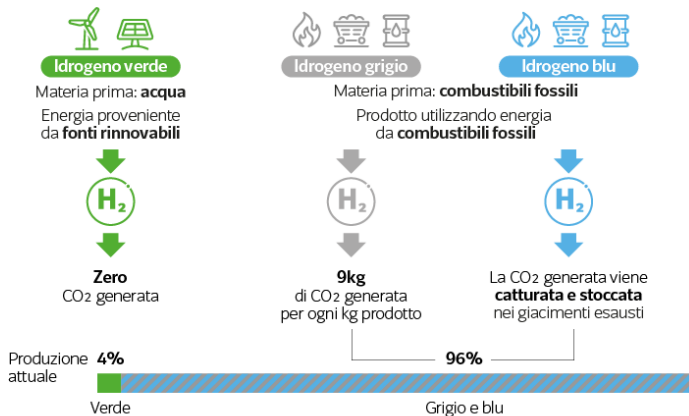
L'idrogeno non è una sorgente di energia ma un "vettore" energetico, che deve essere prodotto. L'energia spesa nella sua produzione viene poi recuperata con la sua combustione. La filiera dell'idrogeno si può suddividere in tre parti:

- produzione
- immagazzinamento
- utilizzo

La produzione è un processo tecnologicamente maturo, ma necessita di un impulso "verde". L'immagazzinamento presenta criticità e ha bisogno di una fase di ricerca e sviluppo più cospicua. L'utilizzo si basa su tecnologie mature che devono soltanto essere raffinate e migliorate.

# quale idrogeno

## I tipi di idrogeno



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

## Alcuni utilizzi industriali

### Idrogeno, per la prima volta utilizzato in Italia nell'industria siderurgica e abbattere la CO2

di Luca Pagni



*Parte il progetto sperimentale che durerà sei mesi a Dalmine, in provincia di Bergamo, nelle acciaierie Tenaris, grazie alla collaborazione con il gruppo Enova*

Corriere della Sera - Ambiente - Arezzo: il distretto dell'oro va a idrogeno

UN MODELLO DI DISTRIBUZIONE EFFICIENTE CHE INTERESSA IL MERCATO INTERNAZIONALE

### Arezzo: il distretto dell'oro va a idrogeno

*La distribuzione capillare del gas alle aziende locali tramite il primo idrogenodotto realizzato in Italia*



**MILANO** - Un distretto industriale all'idrogeno. È quello che sorge nell'area di San Zeno ad Arezzo dove, da diversi anni, si è costituita una delle prime comunità europee basata sull'idrogeno per l'autosufficienza energetica.

Un'idea, sviluppata da una cooperativa, la *Fabbrica del Sole* guidata dal fisico Emiliano Cecchini che, insieme alla Provincia e altre società, ha creato una rete di tubature che consente all'industria locale di utilizzare l'idrogeno per le proprie necessità. Tra queste quella orafa, da sempre legata all'uso di questo gas per le lavorazioni e la pulitura dell'oro. Un esperimento che, nel corso del tempo, è diventato sempre più grande e ha visto lo sviluppo di un idrogenodotto sotterraneo per servire l'area industriale, di un laboratorio per il suo monitoraggio e la sua implementazione a zero emissioni e, come ultimo passo, un'area produttiva polifunzionale ecologicamente attrezzata pronta a connettere anche la zona urbana. Dove, si potrà vivere senza essere allacciati a nessuna rete.

**IDROGENODOTTO** - A rendere possibile la distribuzione capillare dell'idrogeno alle aziende locali, l'idrogenodotto. Primo impianto di questo genere costruito in Italia. Una rete di tubi lunga 1 chilometro che scorrono in un percorso sotterraneo a un metro di profondità, per portare l'idrogeno, a bassa pressione, alle imprese orafe presenti



NOTIZIE CORRELATE

- Idrogeno, l'Italia vuole giocare da protagonista, *Clerici* (9 agosto 2012)

OGGI IN ambiente >

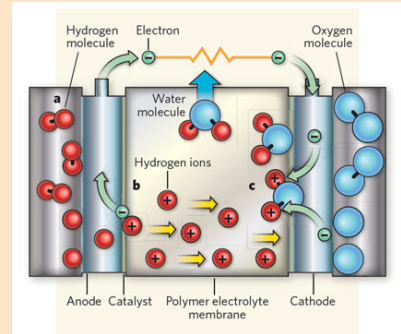
Energie rinnovabili per le isole minori: le idee vincenti

## Idrogeno & energia

Come **combustibile**, l'idrogeno ha dei vantaggi:

- Massimo rapporto energy-to-mass
- $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$        $\Delta H = -2.96\text{eV}$
- Non-tossico e "pulito" (by-product = acqua)
- Rinnovabile, risorsa illimitata
- Riduzione nell'emissione di  $CO_2$
- Riduzione dipendenza da petrolio

comunque, l'idrogeno NON è una **sorgente di energia**: deve essere prodotto e.g. per elettrolisi, necessitando  $+2.96\text{ eV}$ , con bilancio zero rispetto alla produzione di energia.



Hydrogen fuel cell

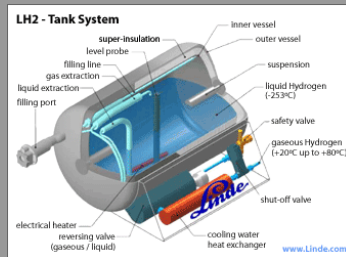
## tecnologie per hydrogen storage

### Bombole ad alta pressione



$P \approx 700$  bar tecnologia  
matura

### serbatoi per $H_2$ liquido



$P \approx 1$  bar,  $T = 21$  K

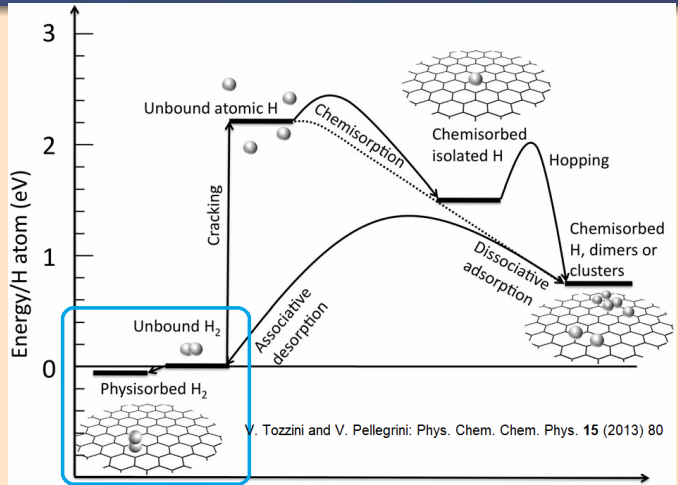
### Matrici a stato solido



$P \approx 1-50$  bar,  $T = 300$  K

# Graphene for hydrogen storage

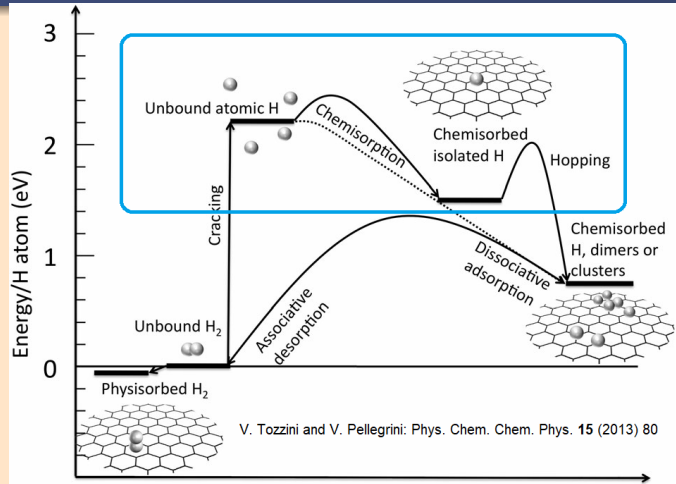
- Physisorption idrogeno debolmente legato  $\implies$  densità di immagazzinamento accettabili solo a bassa temperatura e/o alta pressione;





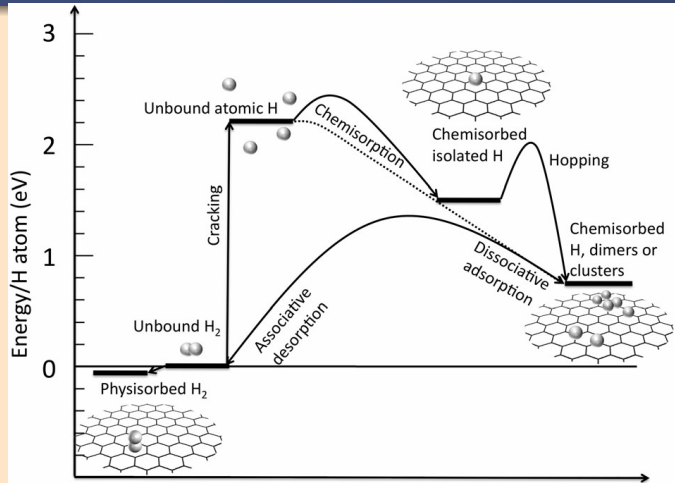
## Graphene for hydrogen storage

- Chemisorption di idrogeno atomico ha una piccola o trascurabile barriera di chemisorbimento  $\Rightarrow$  fattibile ma  $H_2$  deve essere scissa;
- Physisorption idrogeno debolmente legato  $\Rightarrow$  densità di immagazzinamento accettabili solo a bassa temperatura e/o alta pressione;



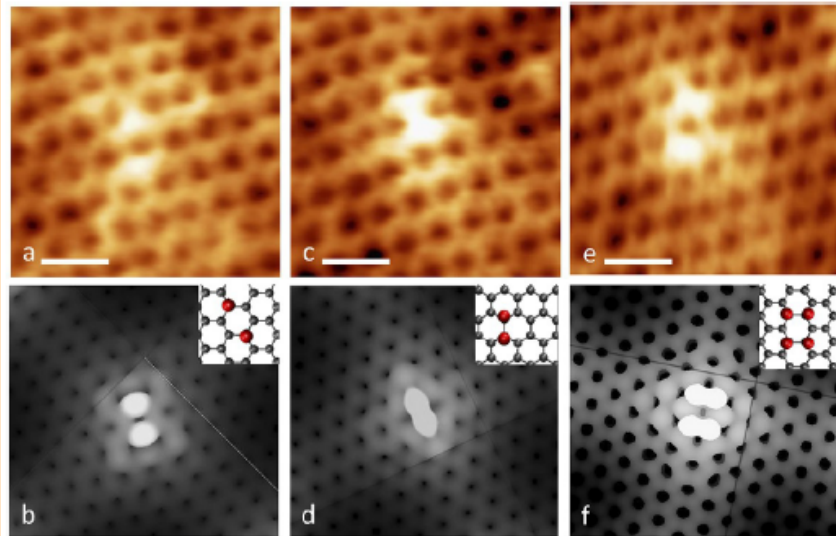
## Graphene for hydrogen storage

- Chemisorption di idrogeno atomico ha una piccola o trascurabile barriera di chemisorbimento  $\Rightarrow$  fattibile ma  $H_2$  deve essere scissa;
- Physisorption idrogeno debolmente legato  $\Rightarrow$  densità di immagazzinamento accettabili solo a bassa temperatura e/o alta pressione;



Il chemi(de)sorbimento di  $H_2$  ha una barriera alta ( $\sim$  eV)  $\Rightarrow$  H chemisorbito è stabile, ma sono necessari meccanismi catalitici

# graphene per hydrogen storage



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

## un inizio lontano



Questo veicolo sperimentale realizzato da Daimler-Benz (1974) era alimentato ad idrogeno con un serbatoio contenente 200 kg una lega titanio-ferro, consentiva una autonomia di 130 km a una velocità di 60 km/h.

Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

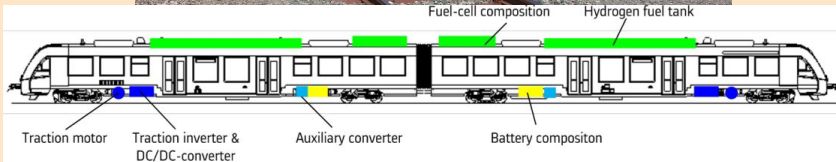
## mobilità ad idrogeno



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

# mobilità ad idrogeno I



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

## mobilità ad idrogeno II



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

# Hydrogen-fuelled vehicles

Siamo vicini ad una utilizzazione real world?

Mercedes-Benz GenH2 Truck: A Milestone in Hydrogen-Powered Transportation

H<sub>2</sub>  
DAIMLER TRUCK  
#HydrogenRecordRun

- ☑ 1,000+ km range
- ☑ One filling of liquid hydrogen
- ☑ 40 tons GCW
- ☑ Inspected by TÜV
- ☑ Only emission: water vapor

0:33 / 3:29

Scopri per i dettagli

truck



## Utilizzare il grafene è fattibile?

Un'auto consuma circa 1 kg di  $H_2$  ogni 100 km. Così per avere un'autonomia di circa 400 km servono 4 kg di  $H_2$ .

- Il DOE raccomanda una capacità di H-S  $\geq 5.5$  wt% che corrisponde ad un peso del serbatoio di  $\leq 75$  kg
- Consideriamo una GD  $\sim 10\%$
- Servono 40 kg di grafene
- Il grafene ha una densità di  $2600 \text{ m}^2/\text{g} \Rightarrow$  circa  $100 \text{ km}^2$  di grafene
- Considerando fogli di grafene di  $1 \text{ m}^2$  servono  $10^8$  fogli
- Con una distanza tra due fogli di circa 1 nm  $\Rightarrow 10^9$  fogli/ $\text{m}^3$
- $100 \text{ km}^2 = 10^8 \text{ m}^2 \Rightarrow \sim 100 \text{ l}$  di serbatoio

## Cosa impariamo da questo?

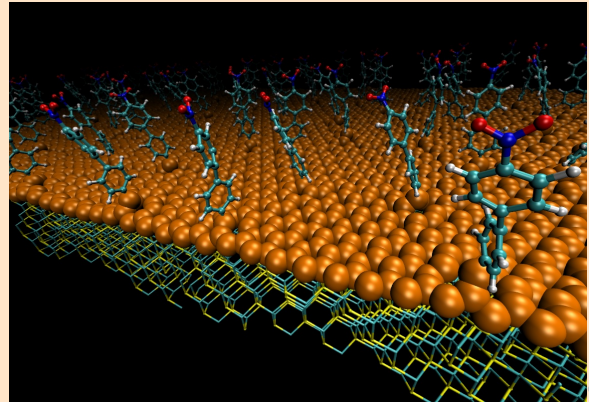
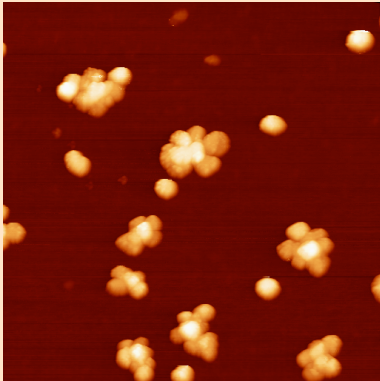
- l'idrogeno molecolare viene debolmente legato e non è stabile a temperatura ambiente
- produrre idrogeno atomico è energeticamente costoso
- In un dispositivo reale il nostro materiale 2D deve essere organizzato in una struttura 3D in modo da avere un rapporto superficie volume adeguato.



- modificare il grafene in modo che possa adsorbire l'idrogeno molecolare
- modificare il grafene affinché possa dissociare cataliticamente l'idrogeno
- realizzare strutture 3D di grafene.

## "Migliorare" il grafene: la funzionalizzazione

Si possono mettere in campo varie strategie per migliorare la capacità di stoccaggio del grafene. La sua superficie può essere decorata con metalli (Ti, Li, Rb, Fe) che consentono di legare l'idrogeno molecolare, oppure con molecole organiche.

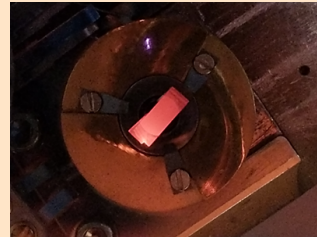


## 2D vs 3D

I materiali **2D** sono eccellenti sistemi modello per are **applicazioni optoelettroniche, elettronica flessibile, sensori basati su grafene, applicazioni biologiche, ....**

Un elevato rapporto superficie-volume e una struttura **3D** sarebbe di grande beneficio per: Catalisi, dissociazione fotoassistita dell'acqua, rivelazione e stoccaggio di gas, rilascio di farmaci, elettrodi, supercapacitors, catodi per batterie, trattamento e filtrazione dell'acqua.

La nostra scelta è l'utilizzo di un wafer reso poroso di 4H-SiC(0001) per crescere grafene epitassiale per decomposizione termica in ambiente di UHV a circa 1370° C, ottenendo un **arrangiamento 3D** conforme al substrato poroso, mantenendo una qualità elevata.



## superficie-volume

La superficie utile di questi campioni porosi è di circa 100 volte la superficie visibile, ogni 10 millesimi di millimetro di spessore



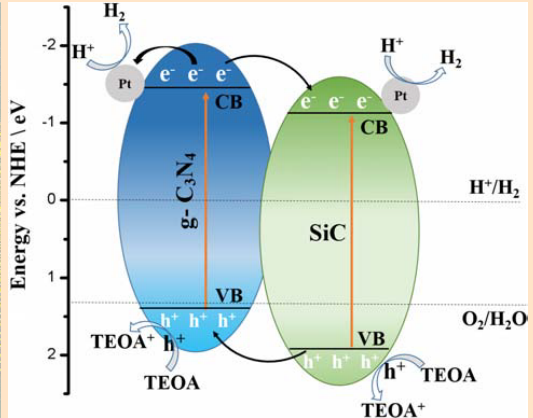
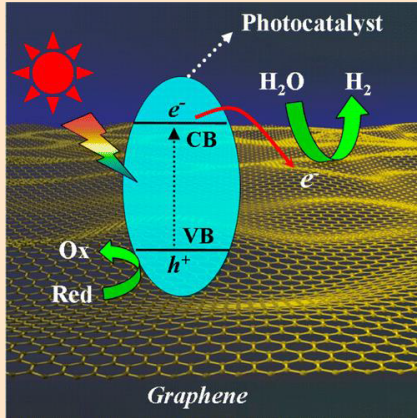
## Non solo mobilità

Materiali porosi a base di carbonio, funzionalizzati con metalli o ossidi metallici, sono comunemente usati per la realizzazione di elettrodi in

- dispositivi elettrolitici
- batterie
- celle a combustibile PEM

In particolare gli elettrodi in carbonio nanoporoso sono particolarmente promettenti per migliorare l'efficienza di questi dispositivi

# fotocatalisi



## Dispositivi funzionalizzati

Utilizzando opportune funzionalizzazioni dispositivi basati su grafene possono dimostrare proprietà sensoristiche alla nano-scala. Molti dispositivi sono già stati realizzati, quali:

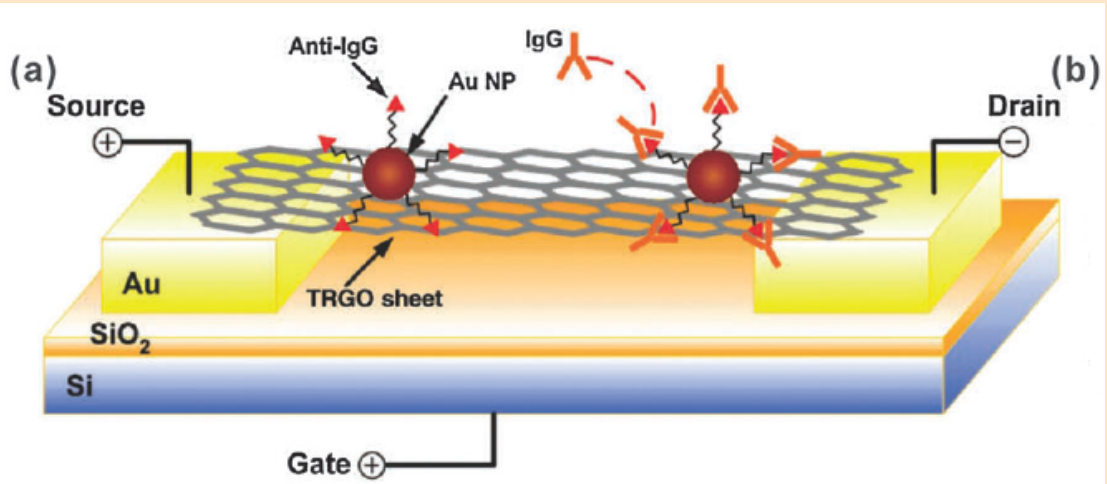
- sensori per gas
- sensori di pH
- sensori per contaminanti ambientali
- per composti farmaceutici
- per lo sviluppo di Field-Effect Transistors
- biosensori e diagnostica per la rivelazione di un ampio spettro di analiti



Introduzione  
Risorse rinnovabili  
gestire l'energia  
energia sprecata

esempi di immagazzinamento  
energia dall'idrogeno  
Grafene per hydrogen storage  
mobilità e idrogeno  
oltre la mobilità

## Sensori Chimici/Biologici



## Food and energy

Le Nazioni Unite stimano che la quantità di cibo persa dalla produzione alla trasformazione (farm to processing) ammonti ad oltre il 13%, e che un ulteriore 17% sia sprecato al livello dei consumatori. La perdita totale (farm to fork) supera quindi il 30%. Questo trend è costante dal 2016 al 2021, allontanando l'obiettivo di ridurre le perdite del 50% entro il 2030 (Goal 12 del UN Sustainable Development).

In aggiunta al problema etico, lo spreco di cibo porta un contributo considerevole al riscaldamento globale che potrebbe essere eliminato.

L'utilizzo di nuovi sensori con migliori prestazioni e packaging opportuni possono aiutare a mitigare lo spreco di cibo.

# Food sensors

I sensori per la catena alimentare hanno un uso sempre più pervasivo, per assicurare le migliori condizioni di conservazione del cibo e la salute dei consumatori. Questi sensori rivelano la presenza o la concentrazione di un analita oppure un parametro fisico:

- Biologici (allergeni, tossine, patogeni, ...)
- Chimici (metalli pesanti, pesticidi, ...)
- Fisici (temperatura, umidità, ...)

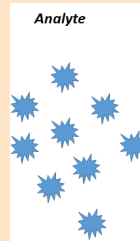
La selettività è un parametro chiave.

La ricerca di nuovi materiali e tecniche per accrescere le performances di questi sensori procede a ritmo elevato.

## principio di funzionamento

Lo schema di lavoro di un tipico sensore per cibo consiste di quattro parti principali:

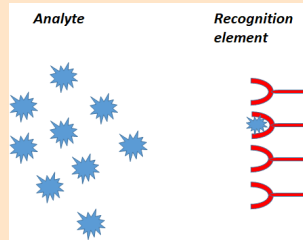
- analita bersaglio;
- rivelatore;
- trasduttore di segnale;
- Processore di segnale.



## principio di funzionamento

Lo schema di lavoro di un tipico sensore per cibo consiste di quattro parti principali:

- analita bersaglio;
- rivelatore;
- trasduttore di segnale;
- Processore di segnale.

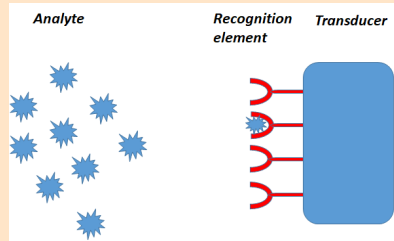


M. Weston, et al. Adv. Mat. Technol. **6** (2021) 2001242

## principio di funzionamento

Lo schema di lavoro di un tipico sensore per cibo consiste di quattro parti principali:

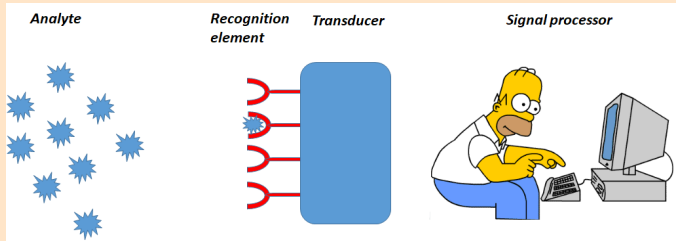
- analita bersaglio;
- rivelatore;
- trasduttore di segnale;
- Processore di segnale.



## principio di funzionamento

Lo schema di lavoro di un tipico sensore per cibo consiste di quattro parti principali:

- analita bersaglio;
- rivelatore;
- trasduttore di segnale;
- Processore di segnale.



## sensibilità di rivelazione

Per massimizzare la sensibilità di rivelazione, deve essere massimizzata la probabilità che l'analita bersaglio incontri il rivelatore. Questo obiettivo può essere raggiunto:

- aumentando l'efficienza dei siti attivi;
- massimizzando il numero di siti attivi per unità di area;
- aumentando la superficie utile.

Perciò la disponibilità di materiali con grande rapporto superficie-volume rappresenta un beneficio.

Il grafene è largamente utilizzato per realizzare sensori, elettrodi dispositivi di immagazzinamento di gas, .... Una organizzazione tridimensionale di grafene unisce le caratteristiche eccezionali di questo materiale con la richiesta di una grande superficie attiva permettendo di sviluppare rivelatori di elevata sensibilità.



## sensibilità di rivelazione

Per massimizzare la sensibilità di rivelazione, deve essere massimizzata la probabilità che l'analita bersaglio incontri il rivelatore. Questo obiettivo può essere raggiunto:

- aumentando l'efficienza dei siti attivi;
- massimizzando il numero di siti attivi per unità di area;
- aumentando la superficie utile.

Perciò la disponibilità di materiali con grande rapporto superficie-volume rappresenta un beneficio.

Il grafene è largamente utilizzato per realizzare sensori, elettrodi dispositivi di immagazzinamento di gas, .... Una organizzazione tridimensionale di grafene unisce le caratteristiche eccezionali di questo materiale con la richiesta di una grande superficie attiva permettendo di sviluppare rivelatori di elevata sensibilità.

## sensibilità di rivelazione

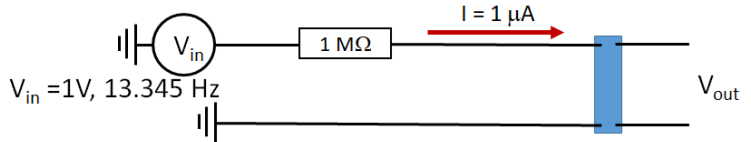
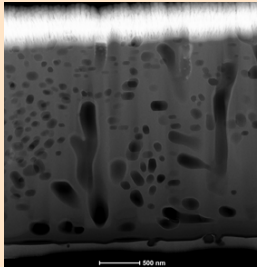
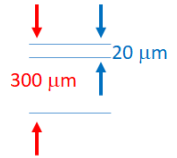
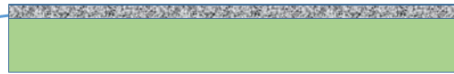
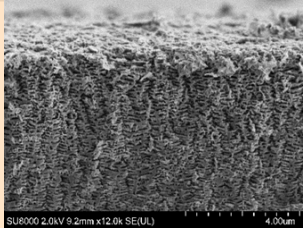
Per massimizzare la sensibilità di rivelazione, deve essere massimizzata la probabilità che l'analita bersaglio incontri il rivelatore. Questo obiettivo può essere raggiunto:

- aumentando l'efficienza dei siti attivi;
- massimizzando il numero di siti attivi per unità di area;
- aumentando la superficie utile.

Perciò la disponibilità di materiali con grande rapporto superficie-volume rappresenta un beneficio.

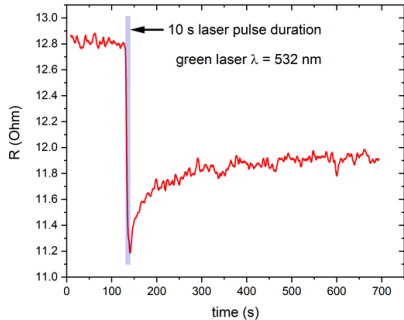
Il grafene è largamente utilizzato per realizzare sensori, elettrodi dispositivi di immagazzinamento di gas, ..... Una organizzazione tridimensionale di grafene unisce le caratteristiche eccezionali di questo materiale con la richiesta di una grande superficie attiva permettendo di sviluppare rivelatori di elevata sensibilità.

# Prospettive del 3DG come sensore

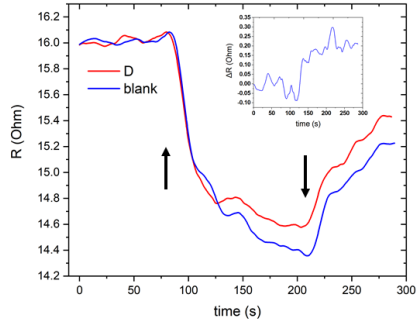


Excitation current and  $V_{out}$  are read via Lock-in Amplifier

## rivelazione di luce e idrogeno



La freccia nera indica lo spegnimento del laser

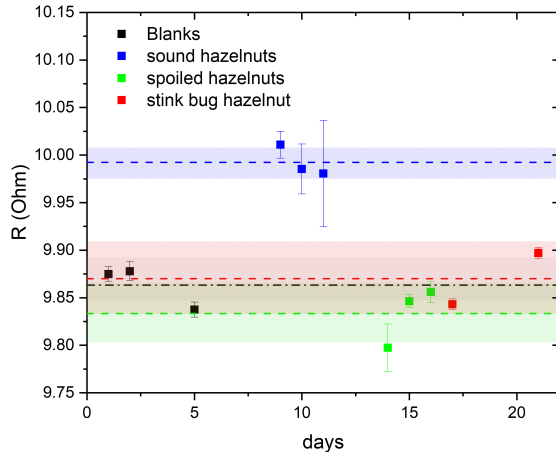


Le frecce nere indicano l'inizio e la fine del flusso di idrogeno

S. Veronesi et al. J. Sci. Food Agric. <http://doi.org/10.1002/jsfa.13118> (2023)

## Impiego a temperatura costante

La stabilizzazione in temperatura del sensore riduce drasticamente le fluttuazioni permettendo di discriminare chiaramente tra frutti sani e danneggiati.



*Grazie per l'attenzione*