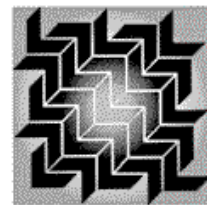


LA CHIMICA (ORGANICA) NELLE SFIDE ODIERNE E FUTURE

Antonio Papagni

Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università degli Studi di Milano-Bicocca



La Chimica è alla base della natura e del comportamento materia che ci circonda

Known Compounds (in Chemical Abstracts)

20,000,000

100000 molecole tra quelle scoperte in natura e quelle preparate in laboratorio ogni anno

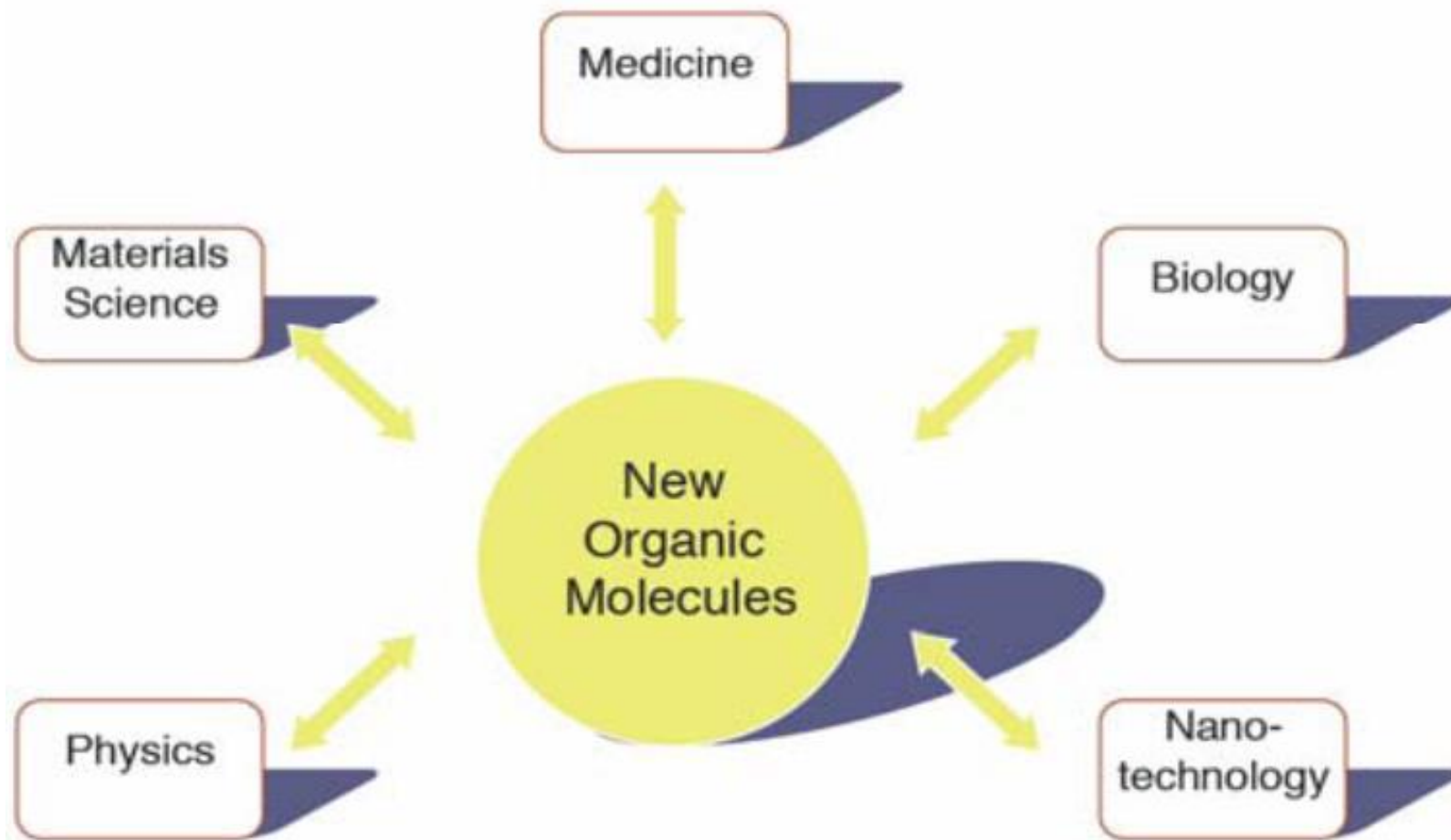
**Theoretical Number of Small Organic Molecules
(Daylight Chemical Informations Systems)**

**100,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,
000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000**

Attraverso la reattività dei composti chimici si può preparare un numero pressoché illimitato di molecole

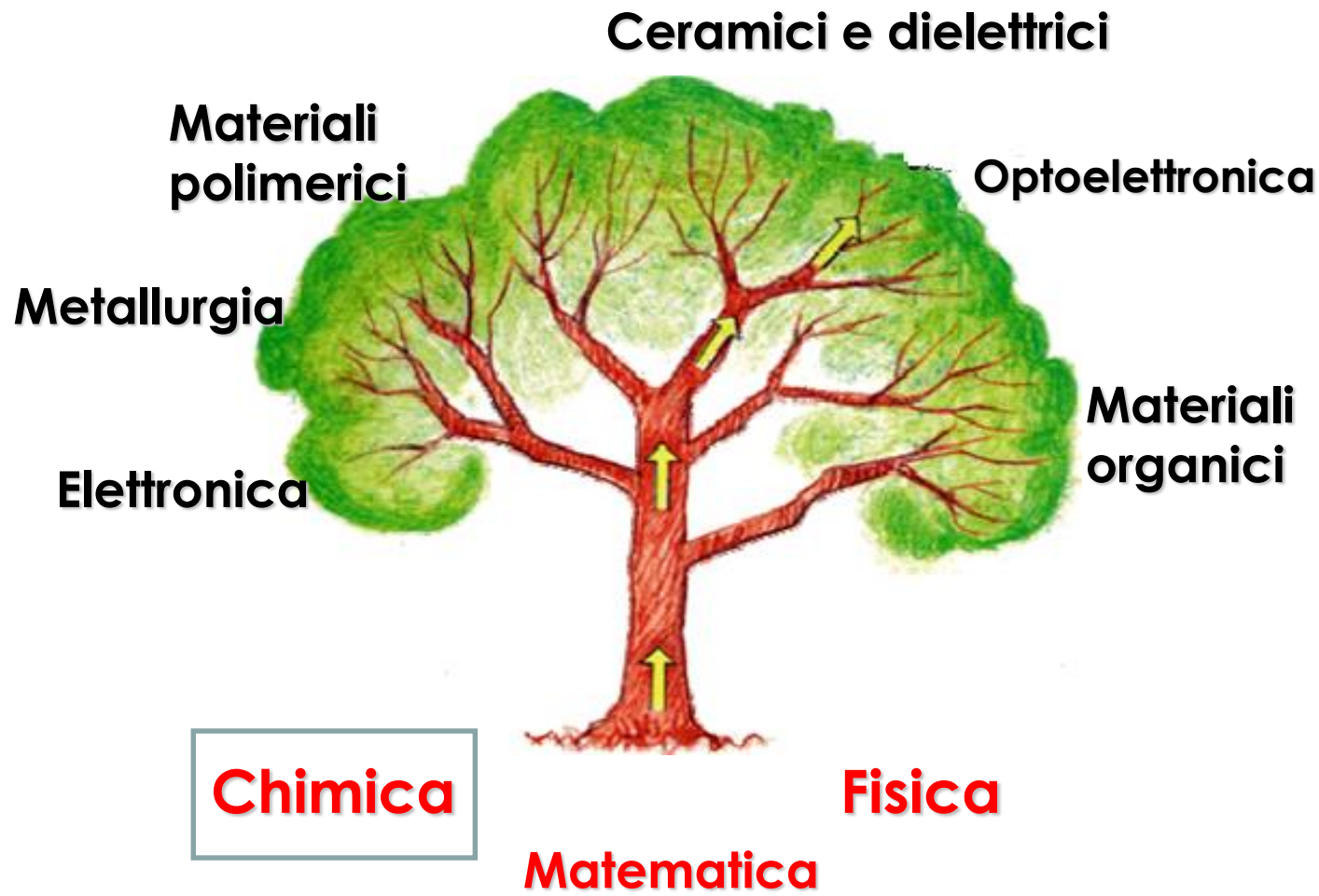
PERCHE' LA CHIMICA ORGANICA

LA CHIMICA ORGANICA DA' UN FONDAMENTALE CONTRIBUTO A MOLTE DELLE DISCIPLINE SCIENTIFICHE



Nella scienza dei materiali, in fisica e parzialmente anche nelle nanotecnologie, la chimica organica dà un fondamentale contributo alle sfide moderne in ambito energetico

CHIMICA nella scienza dei materiali



CHIMICA ORGANICA

Un contributo alla sfide odierne e future



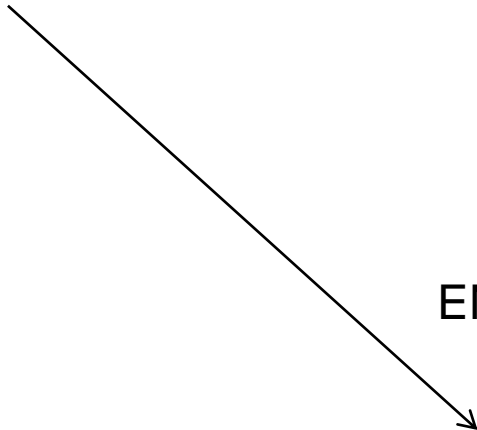
PREPARAZIONE MATERIALI ORGANICI



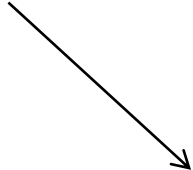
SISTEMI PER LO
STOCCAGGIO
DELL'ENERGIA



SISTEMI PER LA
PRODUZIONE COMBUSTIBILI



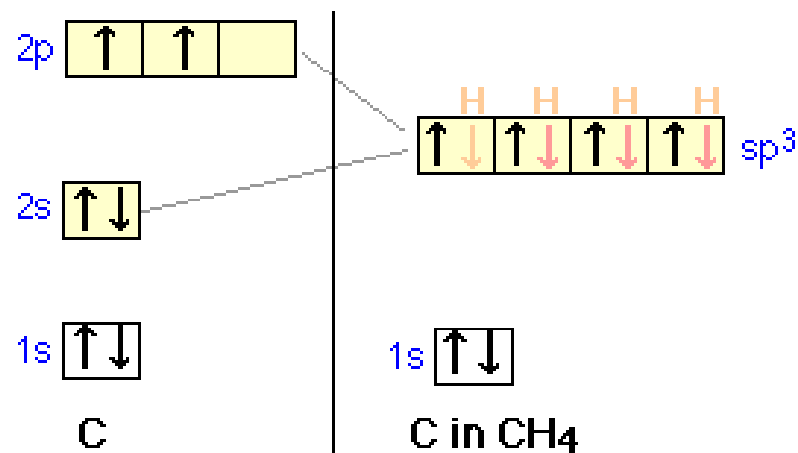
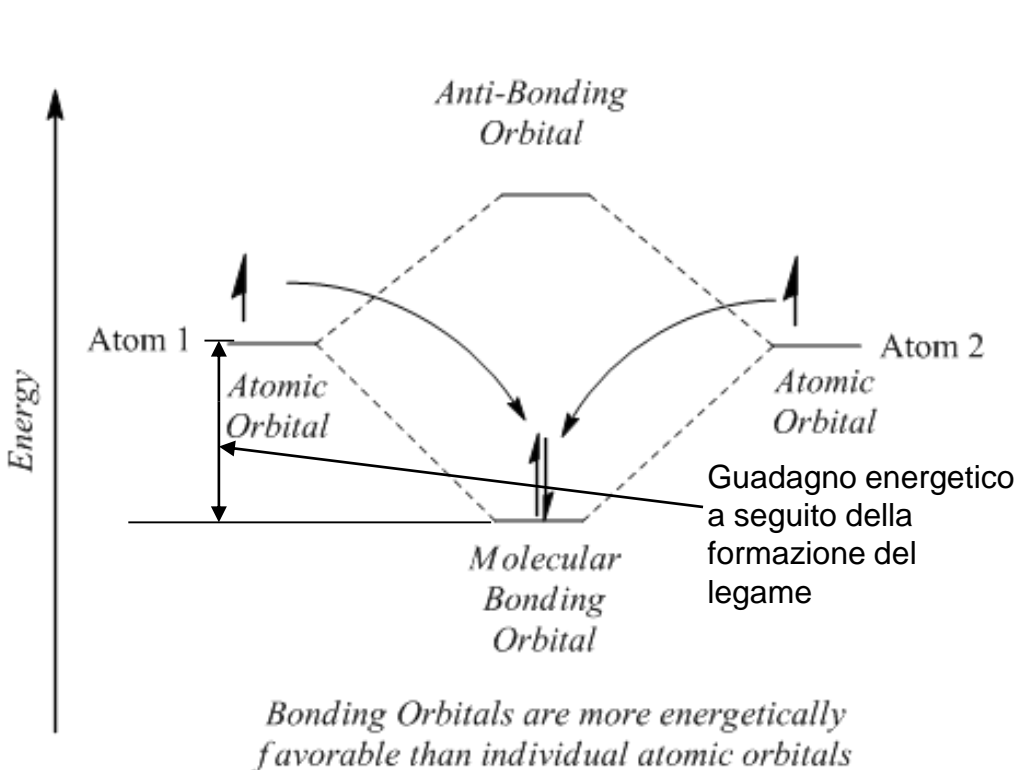
SISTEMI
ELETTROLUMINESCENTI PER
RISPARMIO ENERGETICO



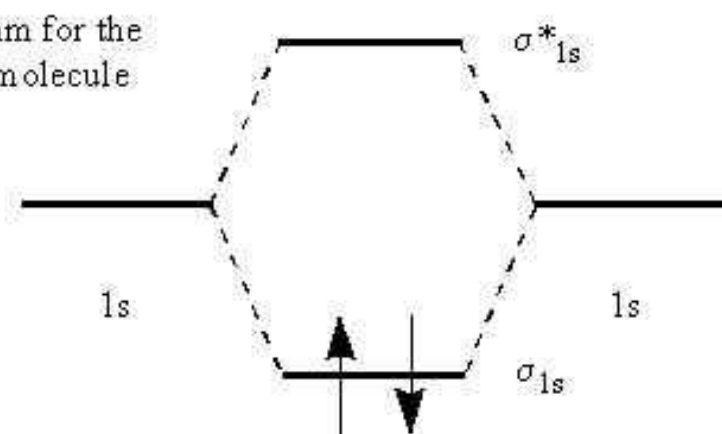
SISTEMI PER LA
PRODUZIONE DI
ENERGIA ELETTRICA

Stoccaggio Energia

I legami chimici rappresentano un mezzo o uno dei modi per immagazzinare energia o, in altre parole, gli elettroni allocati negli orbitali molecolari ad essere i mediatori di scambi di energia tra molecole.

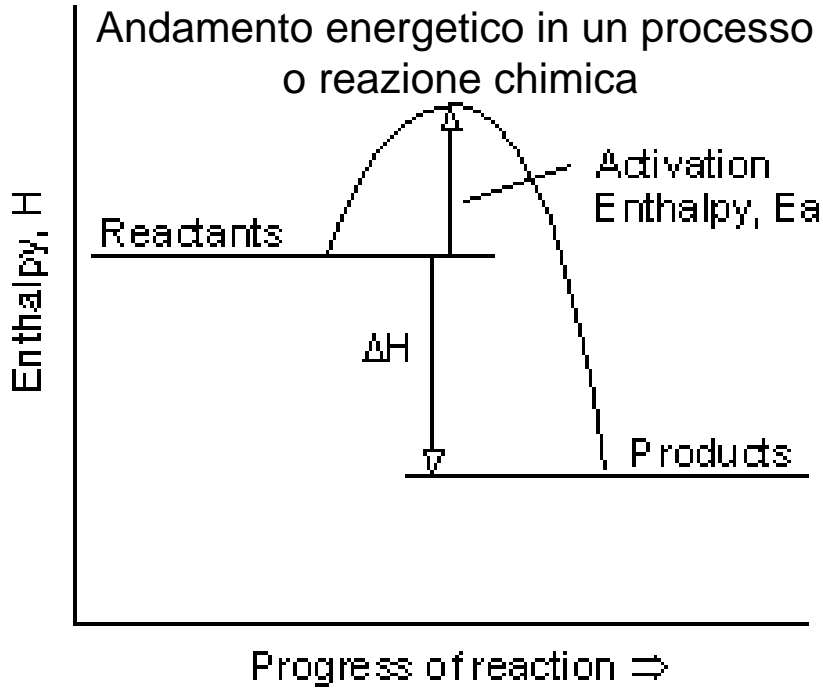


MO diagram for the hydrogen molecule

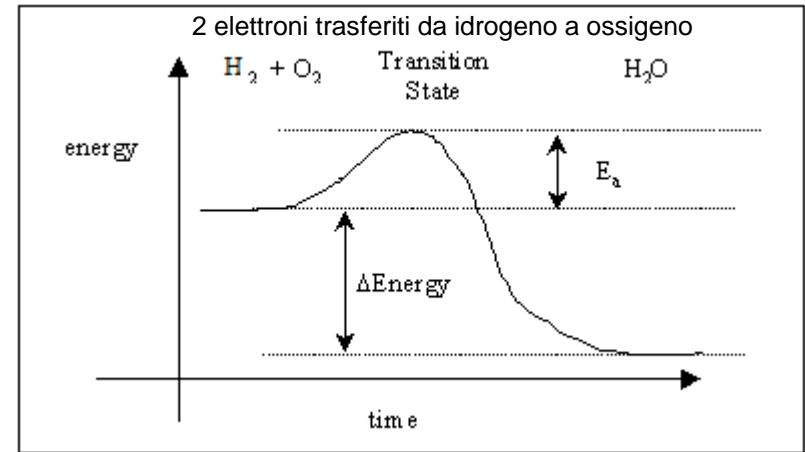


Scambi di energia in processi chimici

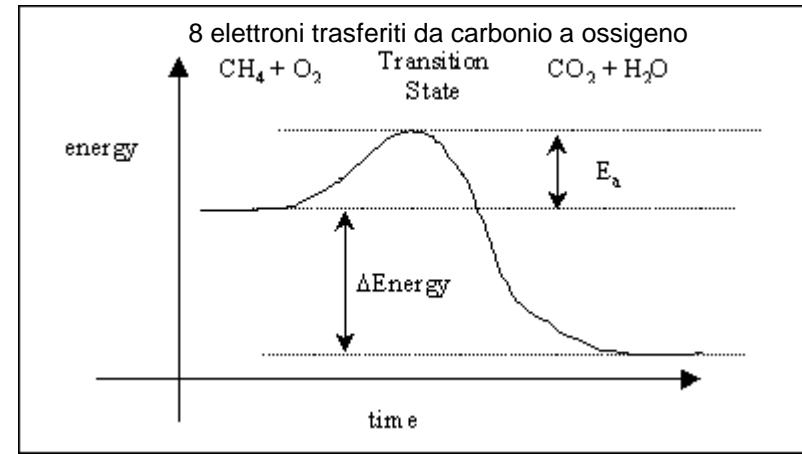
Combustione: idrogeno e metano



Combustione idrogeno $\Delta E = 60 \text{ Kcal/mol}$
 Valore energetico per elettrone: 30 Kcal/mol



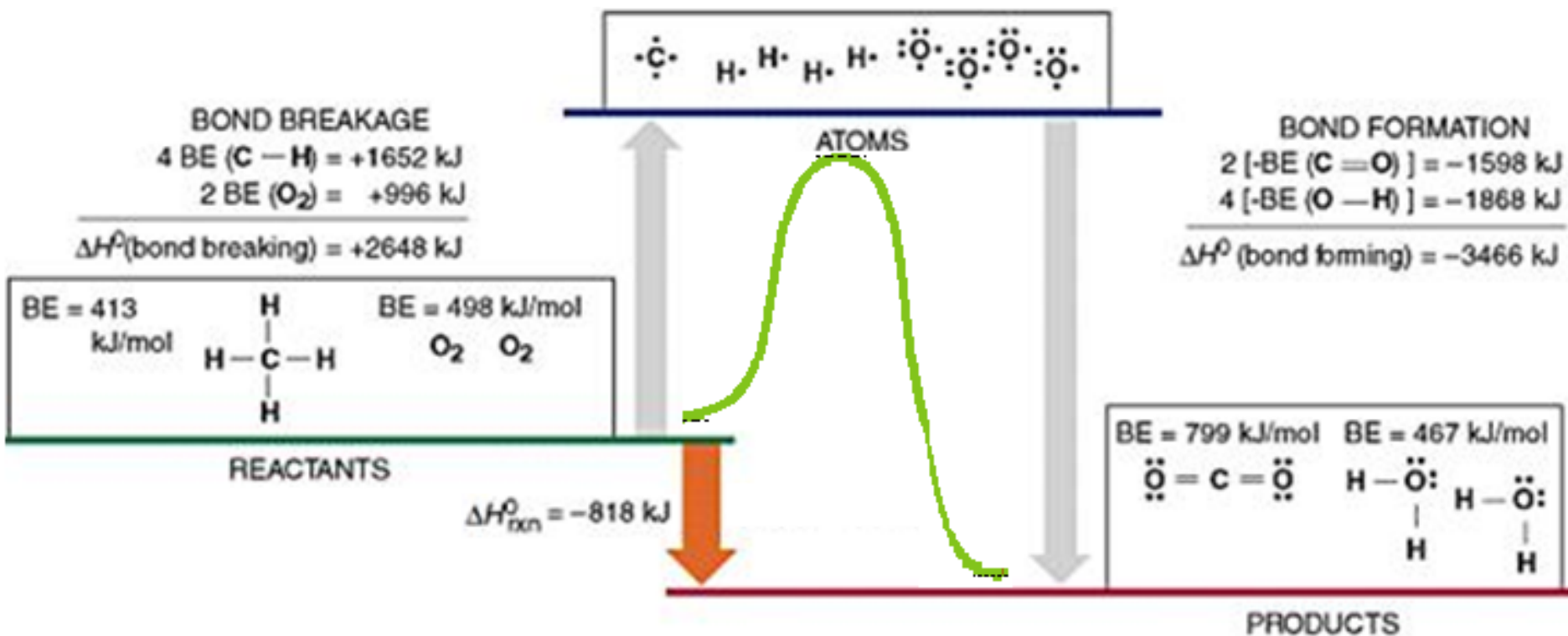
Combustione metano $\Delta E = 200 \text{ Kcal/mol}$
 Valore energetico per elettrone: 25 Kcal/mol



Combustione idrogeno è più conveniente di quella del metano a parità di elettroni scambiati tra combustibile e comburente 30 Kcal/mol vs 25 Kcal/mol . Sistemi che usano luce solare o fonti rinnovabili di energia per produrre idrogeno e metano sono molto interessanti per lo stoccaggio dell'energia. La combustione di idrogeno produce solo H_2O mentre quella del Metano anche CO_2 contribuendo all'effetto serra. Quando possibile scegliere idrogeno come combustibile ideale.

Valutazione dell'energia rilasciata dalla combustione del metano

Usando i valori delle energie di legame, visti prima, è possibile valutare l'energia ricavabile dalla combustione di un combustibile fossile



Potenziali Combustibili

Considerando le molecole come potenziali combustibili in reazioni di combustione (cioè reazioni di ossidazione), in base all'energia degli elettroni coinvolti nel processo di ossidazione è possibile classificarli in funzione della densità di energia chimica, cioè l'energia rilasciata per unità di peso del combustibile. Considerando solo il peso e non le moli, sia idrogeno sia il metano sono i combustibili migliori. Se si considerassero le moli, allora benzina per auto ed etanolo sarebbero i migliori ma se si media per gli elettroni scambiati allora il miglior combustibile è l'idrogeno, seguito da etanolo e metanolo. Spazio, peso e stato fisico sono parametri importanti in quanto condizionano i sistemi di utilizzo dei combustibili (tendenza: usare fonti energetiche che forniscono la maggiore densità di energia chimica e possibilmente liquidi)

Combustibile

(elettroni scambiati nel processo di ossidazione)

Tipica densità di energia chimica

Idrogeno ($2e^-$), gas	142.0 MJ/kg	0,142 MJ/mol·el
Etanolo ($12e^-$), liquido	29.7 MJ/kg	0.114 MJ/mol·el
Ammoniaca ($8e^-$), gas	17.0 MJ/kg	0.036 MJ/mol·el
Benzina per auto (C_8H_{18} $50e^-$), liquido	45.8 MJ/kg	0.104 MJ/mol·el
Metano ($8e^-$), gas	55.5 MJ/kg	0,111 MJ/mol·el
Metanolo ($6e^-$), gas	22.7 MJ/kg	0,117 MJ/mol·el

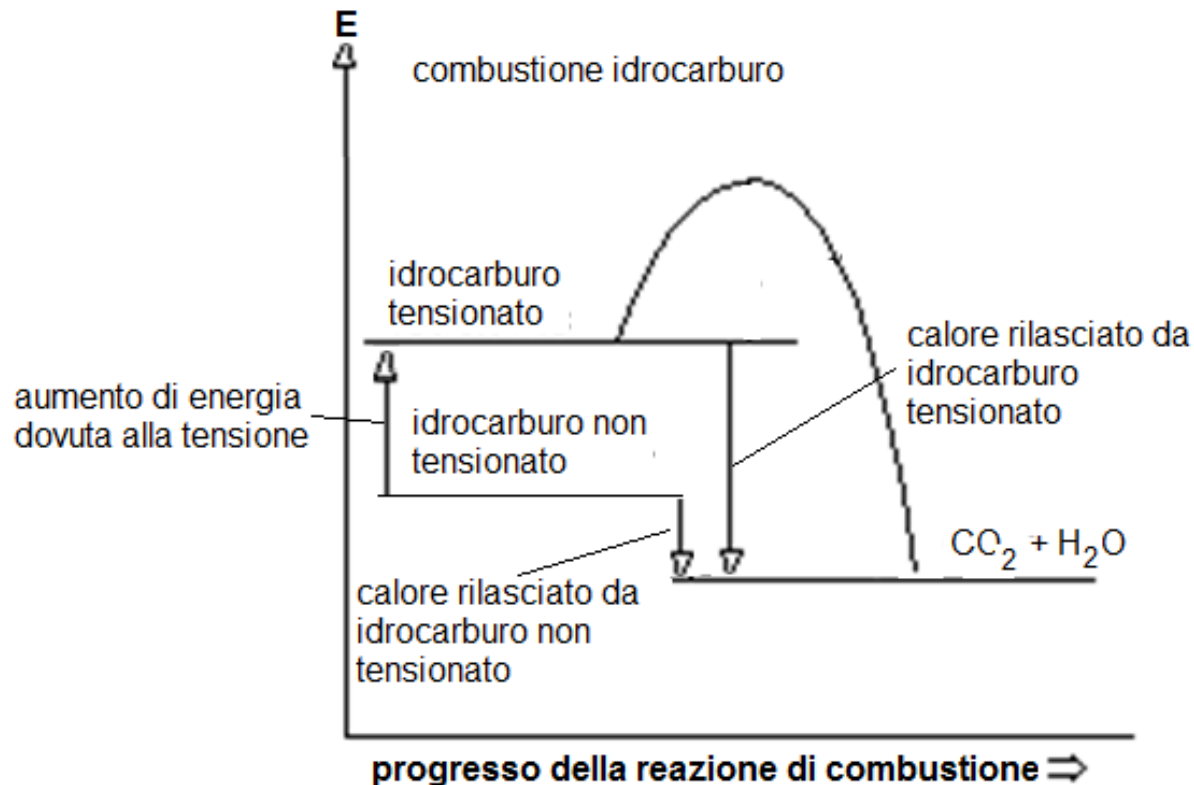
(Source: Chemical Energy, The Physics Hyper text Book)

Il watt è l'unità di misura della potenza, il joule del lavoro.

La relazione fra loro è : 1 watt = 1 Joule/secondo. 1J= watt x sec e un KWh=3,6MJ

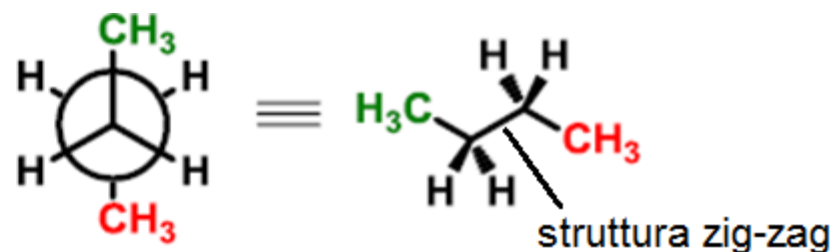
Stoccaggio energia chimica in legami tensionati

Nel computo della energia di partenza dei reagenti va anche considerata la natura dei legami e le loro possibili interazioni. Va considerato se nei legami che costituiscono le molecole sussistono situazioni di tensione, di stress legate a distorsioni degli angoli di legame o di particolari disposizione nello spazio degli elementi che costituiscono la molecola. Questa possibilità rappresenta un interessante modo di immagazzinare energia chimica in quando nella combustione di idrocarburi contenenti legami o angoli tensionati, l'energia legata a questa situazione di tensione viene rilasciata come calore di combustione e a parità di atomi di carbonio costituenti l'idrocarburo ciò si traduce in una maggiore energia rilasciata e contestualmente si ha stessa anidride carbonica prodotta. In altre parole la combustione di sistemi tensionati può essere un modo di ridurre l'emissione di CO₂

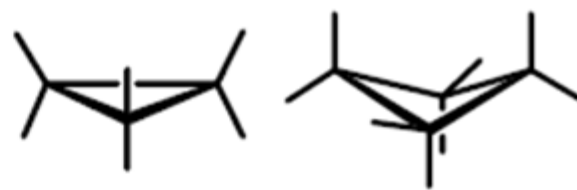


Tipologie di tensione in molecole organiche

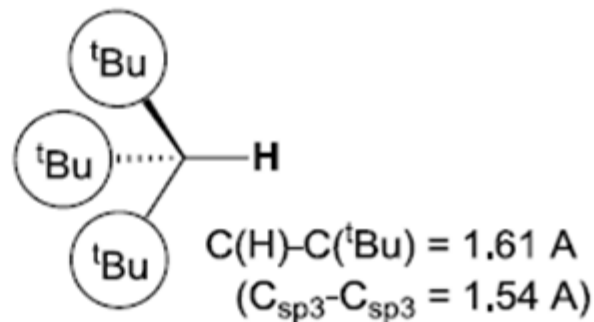
Distorsione torsionale o tensione di Pitzer cioè la deviazione dalla conformazione a minor energia a zig-zag per un idrocarburo a catena lineare



Distorsione di angolo di legame o tensione di Bayer, cioè deviazione dall'angolo atteso in base alla ibridizzazione del carbonio ($109,5^\circ$ per sp^3 e 120° per sp^2)

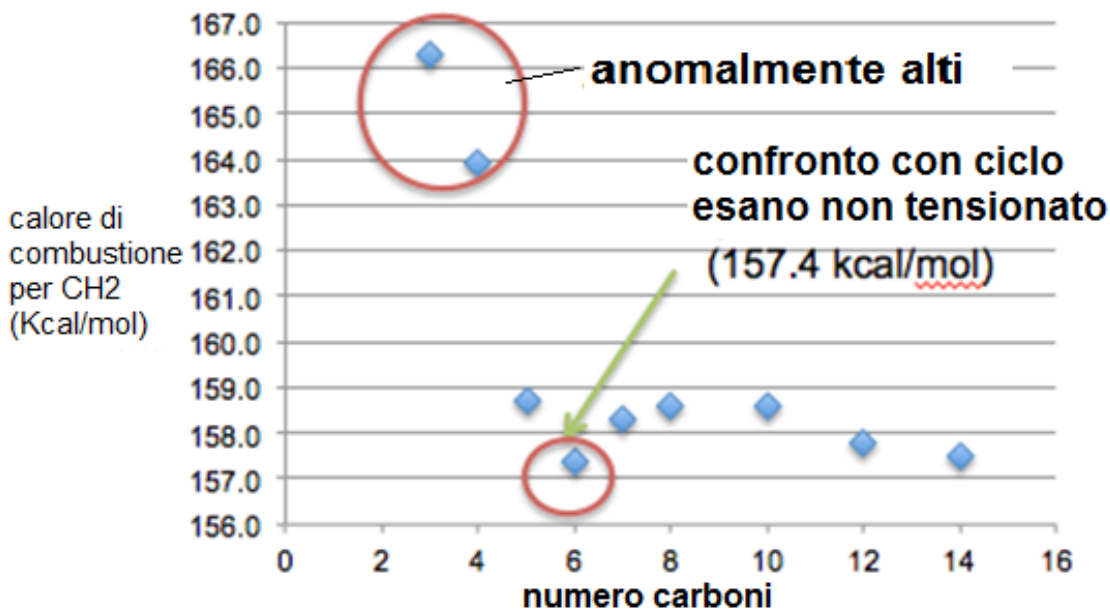


Stiramento o compressione di legami lineari o tensione di Van der Waals



Idrocarburi ciclici contenenti 3 o 4 atomi di carbonio mostrano calori di combustione particolarmente alti e ciò è dovuto alla forte distorsione dell'angolo interno all'anello dai $109,5^\circ$ previsti (60° per ciclopropano e 90° per ciclobutano)

Anelli a 3 o 4 atomi mostrano calori di combustione inusualmente alti e legati alla forte distorsione dell'angolo di legame



anello	calore di combustione (kcal/mol)	Per CH ₂	tensione Per CH ₂	tensione totale
3	498.9	166.3	8.8	26.4
4	655.6	163.9	6.4	25.6
5	793.5	158.7	1.2	6
6	944.4	157.4	-0.1	-0.6
7	1108.1	158.3	0.8	5.6
8	1268.8	158.6	1.1	8.8
10	1586	158.6	1.1	11
12	1893.6	157.8	0.3	3.6
inf		157.5	0.0	0

Idrocarburi fortemente tensionati sono stati sviluppati come propellenti per motori a reazione o razzi. La forza propulsiva derivante da questi idrocarburi è valutato con l'impulso specifico I_{sp} . Sono considerati buoni valori di impulso specifico quelli superiori a 300 sec.



$$\Delta H_f = 83 \text{ kcal/mol}$$

$$I_{sp} = 316.6$$



$$\Delta H_f = 51 \text{ kcal/mol}$$

$$I_{sp} = 313.9 \text{ sec}$$



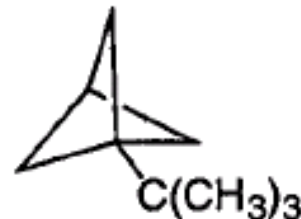
$$\Delta H_f = 45 \text{ kcal/mol}$$

$$I_{sp} = 311.2$$



$$\Delta H_f = 95 \text{ kcal/mol}$$

$$I_{sp} = 309.9$$



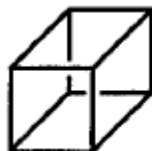
$$\Delta H_f = 26 \text{ kcal/mol}$$

$$I_{sp} = 308.0$$

Altri sistemi tensoinati



prismano



Calore di formazione
(kcal/mol)

Energia di tensione
(kcal/mol)

Prismane

+ 135

+147


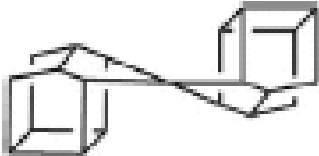
La combustione di 1 molecola di prisma produce 6 CO₂ e 3 H₂O e usando la seguente equazione $\Delta H_{\text{comb.}} = n\Delta H_{\text{f CO}_2}^{\circ} + m\Delta H_{\text{f H}_2\text{O}}^{\circ} - k\Delta H_{\text{f hydroc.}}^{\circ}$ è possibile stimare il calore di combustione pari a: 1018 Kcal/mol o 170Kcal/mol per CH (cioè circa 40Kcal/mol per CH dovuta all'energia tensione. Il contenuto di energia di partenza del prisma è: $\Delta H_{\text{form. Prismane}}^{\circ} + \Delta H_{\text{strain}}^{\circ} = 282\text{Kcal/mol}$. Per confronto il calore di combustione del Benzene $\Delta_{\text{c}}H = -3273 \text{ kJ/mol}$ or 783Kcal/mol or 130 Kcal/mol per CH.

$\Delta H_{\text{f CO}_2}^{\circ} = 94.1\text{Kcal/mol}$; $\Delta H_{\text{f H}_2\text{O}}^{\circ} = 57.8 \text{ Kcal/mol}$

Sistemi idrocarburici ad alta densità e calore di combustione

Recentemente sono stati sintetizzati sistemi idrocarburici ad alta densità (a parità di volume si ha un peso maggiore) e elevato calore di combustione. L'uso di questi sistemi può dare un contributo significativo nella riduzione dei normali combustibili fossili e a parità di atomi di carbonio ciò corrisponde anche alla possibilità di un minore utilizzo di combustibile e una minore emissione di CO₂

Densities and volumetric heat of combustions

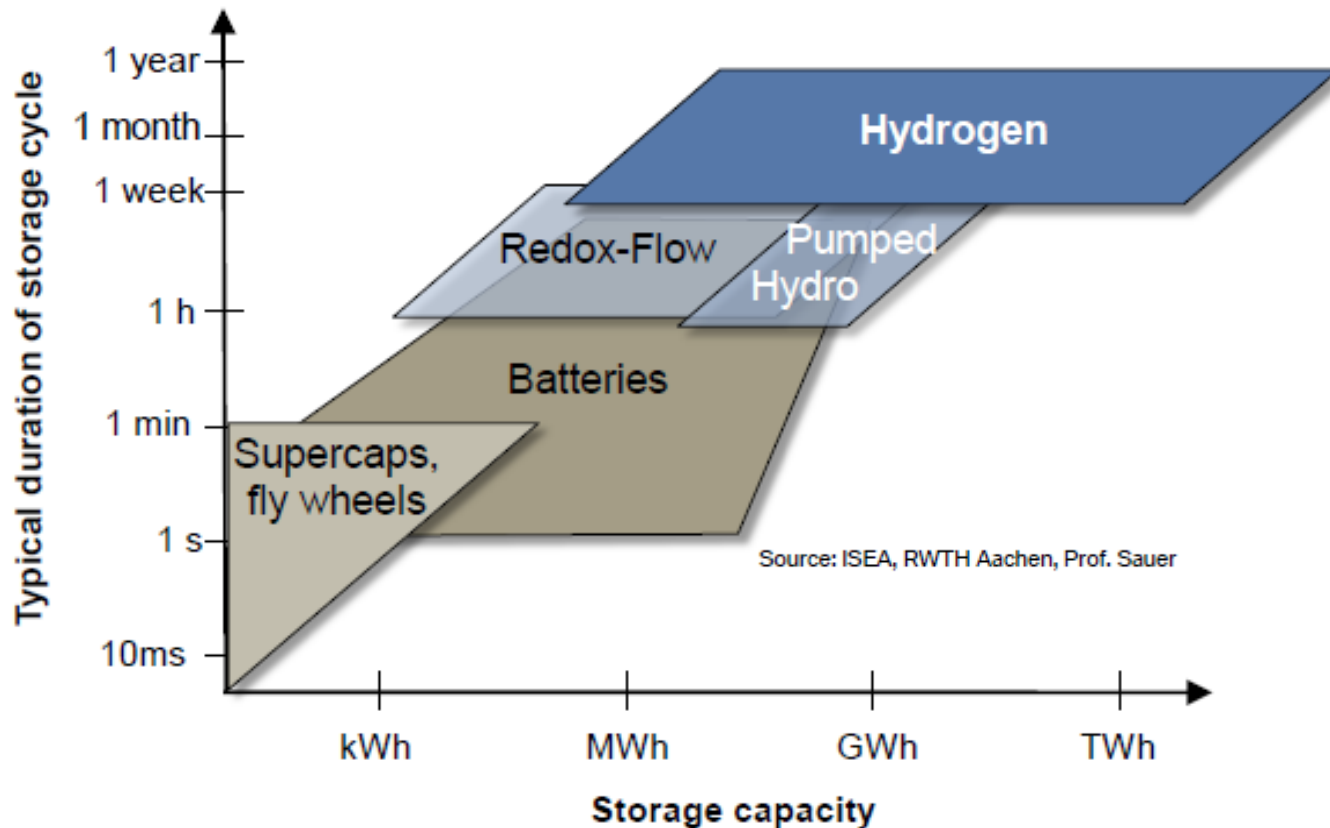
Compound	Density ^a (g/cm ³)	Volumetric heat of combustion ^b (MJ/L)
	1.2436	50.536 12,08MW/L; 9,73MW/Kg
	1.2663	53.353

^a From gas pycnometer.

^b Recorded by calorimeter.

Nella sintesi di queste molecole si fa uso di luce (UV, lampada a media pressione di vapore di mercurio) e quindi un modo di immagazzinare energia elettromagnetica sotto forma di energia chimica

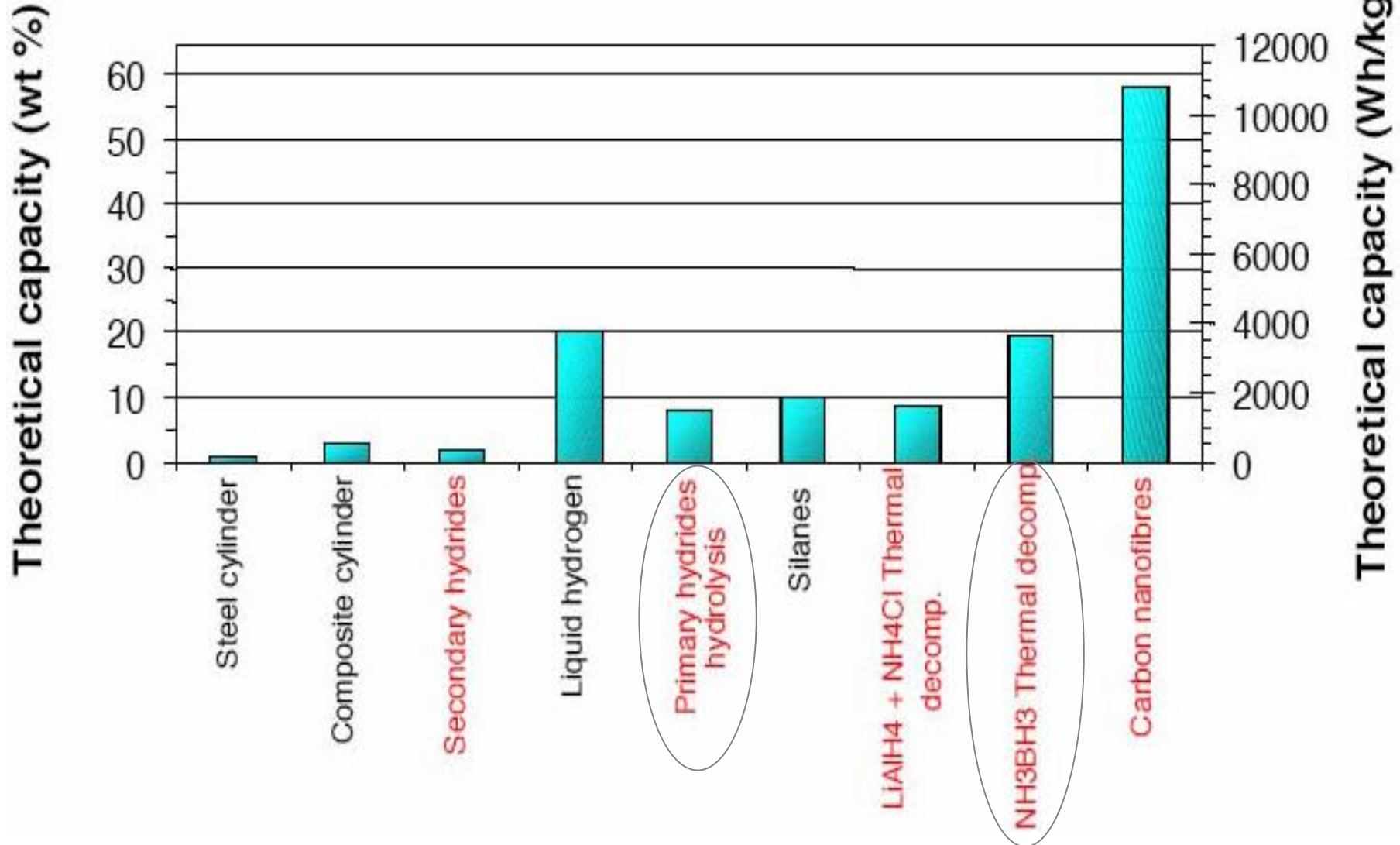
TIPOLOGIE DI SISTEMI UTILIZZATI NELLO STOCCAGGIO DI ENERGIA, QUANTITA' DI ENERGIA E TEMPI DI STOCCAGGIO



Risulta evidente da questo grafico che è molto conveniente immagazzinare energia in idrogeno. Tuttavia l'idrogeno pone dei grossi problemi per quanto concerne il suo stoccaggio considerato che è una molecola molto piccola gassosa è difficile da trasportare. Per sistemi inorganici di stoccaggio idrogeno si veda *Adv. Mater.* **2010**, 22, E28–E62. I migliori materiali organici covalenti porosi (COFs) per lo stoccaggio di idrogeno arrivano fino a 76g/Kg cioè una densità gravimetrica del 7,6% (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8875–8883, questo risultato è ottenuto operando a bassa temperatura -196 °C azoto liquido e a 30 atm)

Sistemi per lo stoccaggio di idrogeno

Fonti chimiche di stoccaggio idrogeno: Interessanti da un punto di vista pratico e di immediata applicazione sono l'idrolisi di idruri (solidi) e la decomposizione termica di ammino-borani (solidi)



Sistemi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno e parametri utili

Hydrogen Storage Technology	Current Volumetric Storage Density (g H ₂ /L)	Current Gravimetric Storage Density (wt %)	+ of Storage Technology	- of Storage Technology
5000 psi (350 bar)*	~12.5 g H ₂ /L = 1.5 MJ/L	~ 2.7 wt%	Known Technology	H ₂ under pressure, g H ₂ /L, Infrastructure, H ₂ not humidified
10000 psi (700 bar)*	~24.2 g H ₂ /L = 2.9 MJ/L	~ 3.3 wt%	Known Technology	H ₂ under pressure, g H ₂ /L, Infrastructure, H ₂ not humidified
Liquid*	~37.0 g H ₂ /L = 4.4 MJ/L	~ 5.0 wt%	Known Technology	Boil Off, Infrastructure
Solid Metal Hydrides	?	?	?	
Hydrogen on Demand™ NaBH ₄ Chemical Hydride	~> 22 g H ₂ /L => 2.5 MJ/L	> 4.0 wt%	H ₂ is not under pressure, system design, Infrastructure	Regeneration, Fuel Handling Strategy

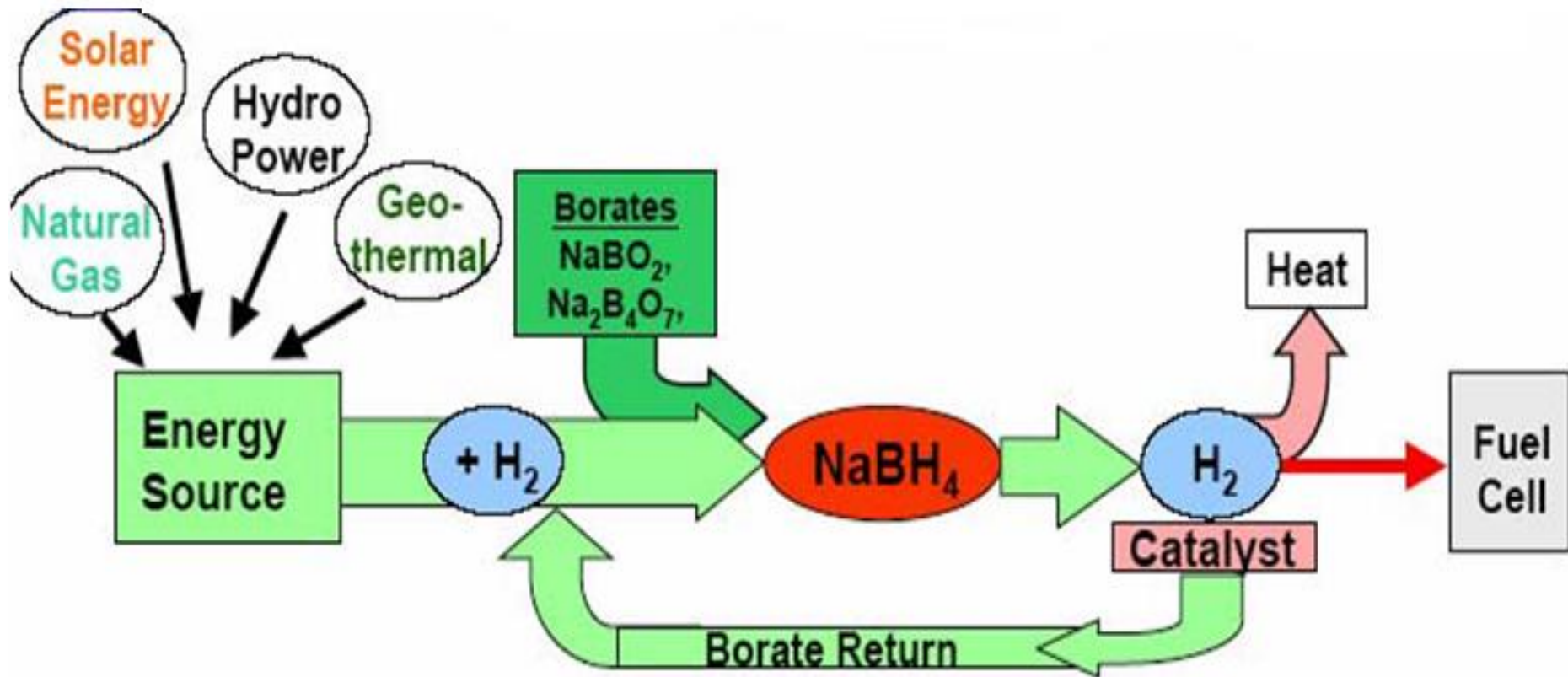
Densità gravimetrica di stoccaggio è il peso dell'idrogeno che può essere stoccato diviso per il peso del sistema di stoccaggio o di distribuzione proposto. A 20 K (temperatura alla quale l'idrogeno è perfettamente liquido a 1 atm, p.eb. 33 K -240 °C) la densità dell'idrogeno è di 71g/L. Boil off perdita per evaporazione di solito varia dal 0.3 al 0.6% al giorno. Un serbatoio per macchina contiene circa 8 l (560g, 80MJ, 20MW) di idrogeno liquido a 21 K (-252 °C) e una pressione di 25psi (6atm). Problema strutture per gestire idrogeno liquido. fonte: Oak Ridge National Laboratory Hydrogen Storage Work Shop, May 2003. Wikipedia.

IDRURI E CAPACITA' GENERAZIONE DI IDROGENO PER IDROLISI

Reaction	wt% H_2 Yield	Capacity, kWh/kg
$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$	7.7	1.46
$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$	4.8	0.91
$CaH_2 + 2 H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2 H_2$	5.2	0.99
$LiAlH_4 + 4 H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4 H_2$	7.3	1.38
$LiBH_4 + 4 H_2O \rightarrow LiOH + H_3BO_3 + 4 H_2$	8.6	1.63
$NaAlH_4 + 4 H_2O \rightarrow NaOH + Al(OH)_3 + 4 H_2$	6.4	1.21
$NaBH_4 + 4 H_2O \rightarrow NaOH + H_3BO_3 + 4 H_2$	7.3	1.38

CICLO DI RIPRISTINO DEGLI IDRURI: SODIO BOROIDRURO

In un sistema integrato, l'idrogeno prodotto per idrolisi idruri rappresenta il combustibile per celle a combustibile che producono energia elettrica, i prodotti di idrolisi, borati vengono poi ridotti (usando idrogeno da fonti diverse) a sodio boroidruro



Il problema principale per l'uso di borati o sodio boroidruro è di essere entrambi solidi e non si prestano bene quando l'utilizzo è mobile come un'auto, ma possono esserlo per sistemi fissi in quanto sono meno importanti i problemi connessi con sistemi di scarico dei borati, loro ciclo e di ricarica del sodio boroidruro.)

Peso, volume occupato e costo di alcuni idruri impiegabili nella produzione di idrogeno

Hydrogen storer	Mass, kg	Volume, l	Cost, US\$	Reference
LiH	1.7	3.7	109	1
CaH ₂	4.5	4.0	104	1
NaBH ₄ (35 wt% aqueous)	6.21	6.21	102	1 & 2
H ₃ BNH ₃	2.38	3.21	390-525	-

1. V.C.Y. Kong, et al., Int. J. Hydrogen Energy, 24, 665-75, 1999

2. S.C. Amendola, et al., Proceedings of the Power Sources Conference, 39th, 176-79, 2000

Source: Ali T. Raissi, FSEC

Tecnologie leggere, efficienti per lo stoccaggio dell'idrogeno sono la chiave per rendere possibile l'uso di celle a combustibile e l'uso di energie rinnovabile in veicoli

L'uso di idrogeno immagazzinato per veicoli a celle combustibile richiede di avere disponibili:

- 1) Sistemi di immagazzinamento compatti e leggeri
- 2) Bassi costi ed efficienza nella produzione di idrogeno e energia
- 3) Facili operazioni di riempimento del serbatoio e operazioni di riempimento sicure

Un visione dell'idrogeno come mezzo di trasporto di energia apre alla possibilità di utilizzo di un ampia gamma di risorse rinnovabili e impiegabili nell'autotrasporto

Migliori sistemi di stoccaggio dovrebbero portare a una riduzione del costo dell'idrogeno come combustibile in quanto ciò dovrebbe consentire l'uso di risorse lontane e un trasporto a lunga distanza

A tutt'oggi, lo stoccaggio dell'idrogeno rappresenta l'ostacolo più importante per rendere una tecnologia basata sull'idrogeno praticabile e ciò è dovuto a:

- 1) Rapporto peso/volume. Per ottenere pesi alti in bassi volumi sono necessarie pressioni molto alte o ricorrere a idrogeno liquido
- 2) Le energie coinvolte e il loro alto costo (si pensi ai costi per ottenere l'idrogeno liquido e al suo stoccaggio)
- 3) Strutture di distribuzione dell'idrogeno. Nel caso di autoveicoli si deve pensare a stazioni di servizio per la sua distribuzione.

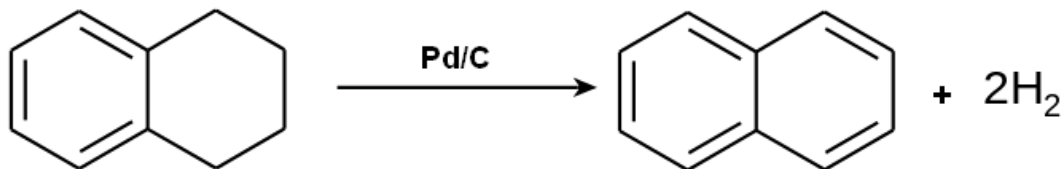
Gli attuali sistemi di stoccaggio (es. materiali porosi) non offrono chiari e provati vantaggi rispetto all'idrogeno compresso o liquido.

Al momento, una tra le soluzioni più interessante è il sistema di trasporto dell'idrogeno basato sull'idrogenazione di sistemi organici liquidi o Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) o idruri organici.

Primo sistema organico per lo stoccaggio e rilascio di idrogeno

Idruri organici sono essenzialmente sistemi aromatici o eteroaromatici idrogenati e il processo di deidrogenazione li rende interessanti come sistema di trasporto di idrogeno. Già nel 1937 era stata descritta la possibilità di recuperare idrogeno dalla tetralina (tetraidronaftalene), tuttavia problemi legati a:

- Alto uso di metalli preziosi come catalizzatori di deidrogenazione per ottenere rilascio ragionevoli di idrogeno
- Costrizioni di tipo termodinamico (cioè alte temperature di deidrogenazione) richiedono un immediato allontanamento dell'idrogeno prodotto (ciò per evitare il processo di idrogenazione favorito termodinamicamente non hanno consentito uno sviluppo di idruri organici come sistema di stoccaggio di idrogeno per oltre 60.



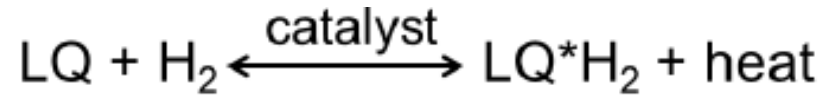
0.91 g. of tetralina, 0.1 g. of Pd/C a 208 °C, produzione idrogeno misurata a 768 mmHg. e 14 °C. Idrogeno teorico 326 ml (sperimentale intorno 310ml).

The catalytic dehydrogenation of hydronaphthalenes with and without an angular methyl group
Linstead, R. P.; Millidge, A. F.; Thomas, S. L. S.; Walpole, A. L. *J. Chem. Soc.* 1937, 1146-57

SISTEMA LIQUIDO PER IL TRASPORTO IDROGENO (LOHC)

PROPRIETA' CARATTERISTICHE DI TRASPORTATORE DI IDROGENO LIQUIDO:

Aspetti chimico-fisici: Stabile con minime o nulle perdite di idrogeno in condizioni ambientali



- 1) Rilascio rapido di idrogeno utilizzando l'eventuale calore, che andrebbe disperso, durante il processo di idrogenazione (concetto si sistema auto-termico cioè che sfrutta il calore che i produce durante un processo, ad esempio il calore prodotto da celle a combustibile a membrana permeabile)
- 2) Il sistema di trasporto di idrogeno dovrebbe rimanere liquido durante tutte le fasi di idrogenazione e deidrogenazione e alle temperature del processo e ambientali (cioè sia ad alte che a basse temperature).
- 3) Bassa volatilità e facilità di separazione dall'idrogeno prodotto.
- 4) Bassa degradazione durante i vari cicli di idrogenazione e deidrogenazione (cioè tutti i processi devono essere il più possibile esenti da reazioni collaterali con perdita di componenti volatili; possibilità di molti cicli di idrogenazione e deidrogenazione)

Alcuni vantaggi reali di questi sistemi

- 1) LOHC mostrano in genere proprietà fisico-chimiche simili a quelle del diesel
- 2) Una discreta alta densità di stoccaggio (intorno 1,7KWh/Kg)
- 3) Sono sicuri ed efficienti sistemi di stoccaggio e con la possibilità di distribuzione nelle infrastrutture o stazioni di servizio esistenti

SISTEMA LIQUIDO PER IL TRASPORTO IDROGENO (LOHC)

PROPRIETA' CARATTERISTICHE DI TRASPORTATORE DI IDROGENO LIQUIDO:

Aspetti economici

Gli aspetti economici sono considerati favorevoli se alcuni punti vengono soddisfatti:

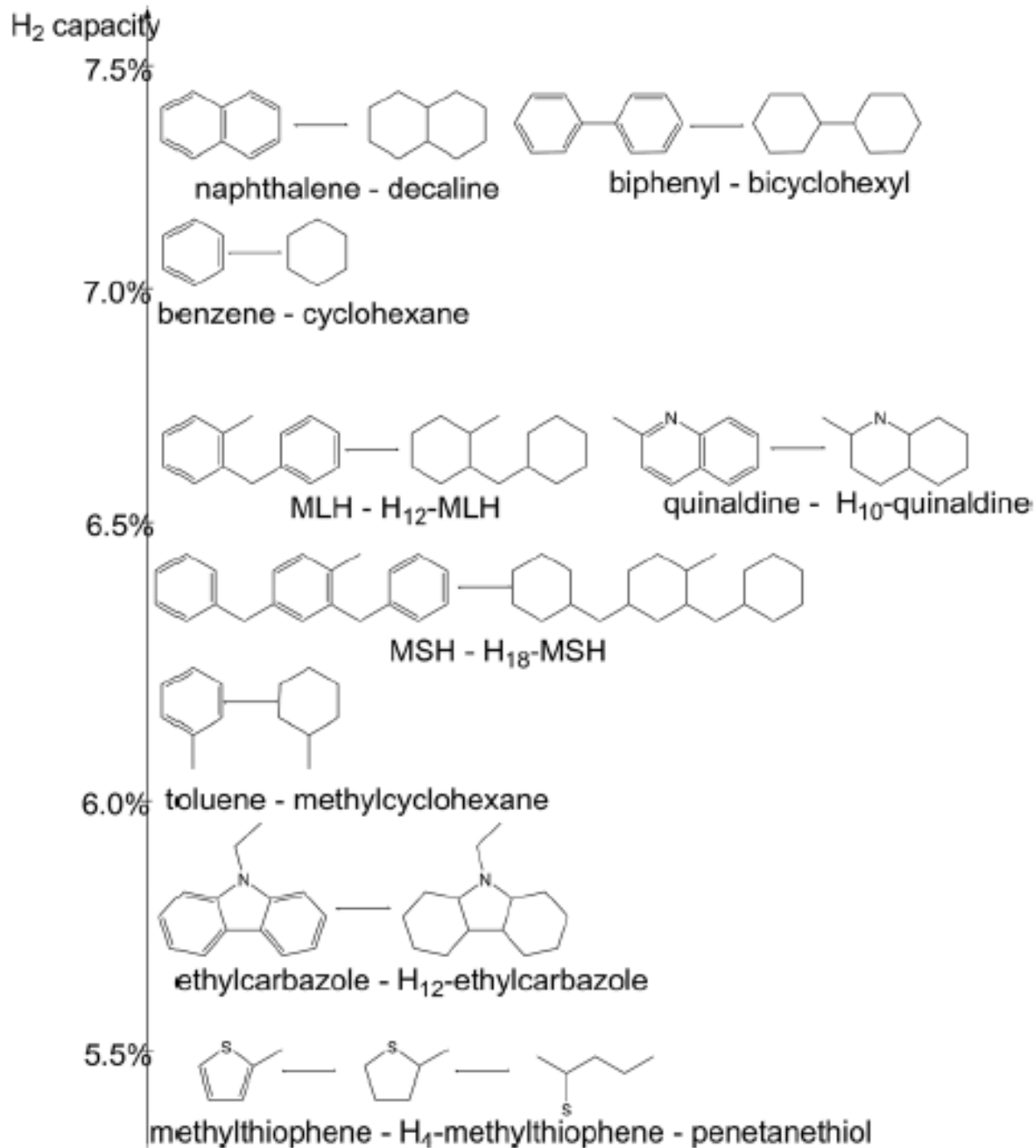
Costo di distribuzione per Kg di idrogeno tra i 0,85 e 4,50\$ (tra 0.5 e 4€).

Soddisfacendo anche altri aspetti:

- 1) Il costo del liquido di trasporto sotto i 10\$/gallone (poco più di 2€/litro)
- 2) Basso punto di fusione (possibilmente liquidi in un ampio intervallo di temperature)
- 3) Il catalizzatore deve processare 1000 ton di LOHC per Kg di catalizzatore
- 4) Perdita del liquido di trasporto inferiore al 2% per anno

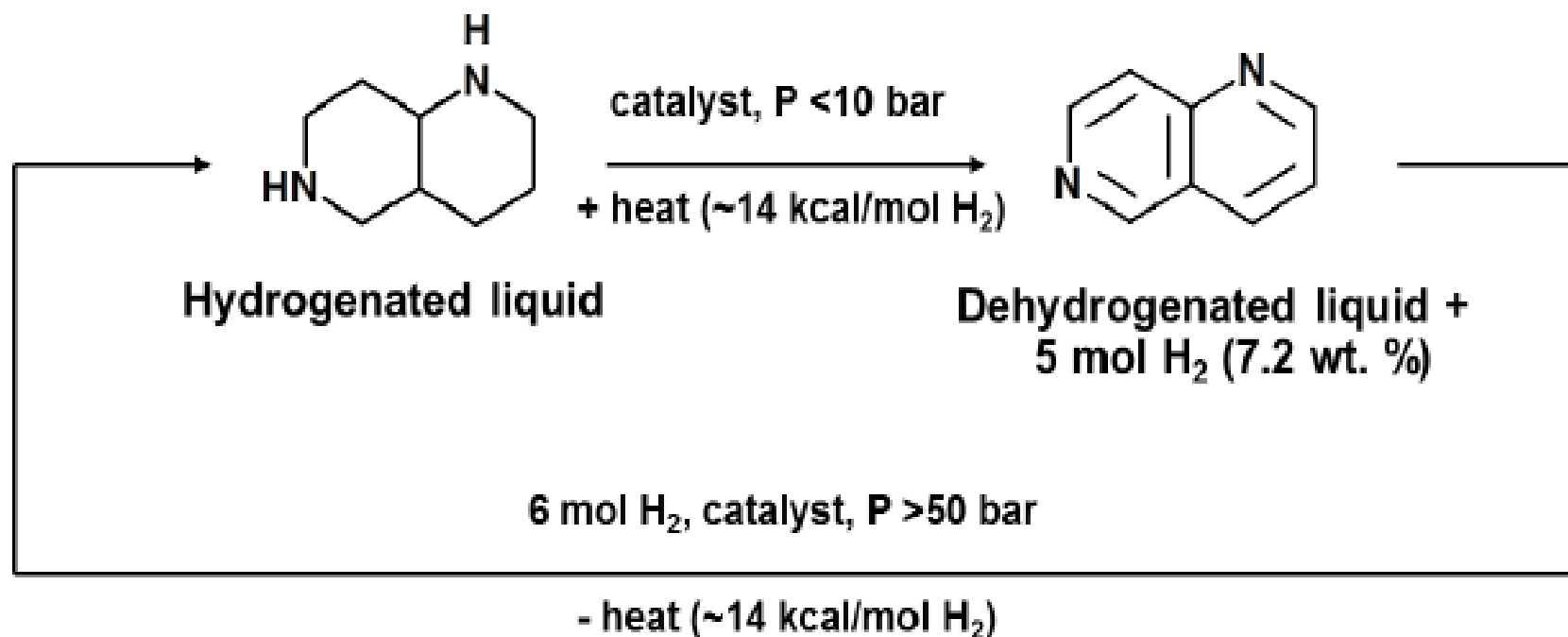
La tecnologia basata su questo concetto è chiamata: *Hydrnol*, che si basa su un composto organico utilizzabile per il trasporto di idrogeno. Deve presentare caratteristiche quali: molecola semplice, riciclabile, ricaricabile e rilasciare idrogeno su richiesta mediante l'uso di un reattore sul sistema di utilizzo (può essere un'auto o altro veicolo utilizzato nel trasporto di cose e persone). *Hydrnol* deve essere possibilmente entro un ampio intervallo di temperature e la sua sicurezza confrontabile con quella della benzina o diesel. Può essere trasportato con sistema di tubi per lunghe distanze o tramite trasporto su ruota o altri mezzi, immagazzinato a temperatura ambiente e in sistemi non sotto pressione. *Hydrnol* può fornire idrogeno sia a celle a combustibile o camion a un prezzo commerciale competitivo o non molto elevato rendendolo interessante a livello mondiale.

Source: *Air Products, Final Report, DOE Award # DE-FC36-05GO15015*



CONCETTO DI TRASPORTATORE LIQUIDO DI IDROGENO (LOHC)

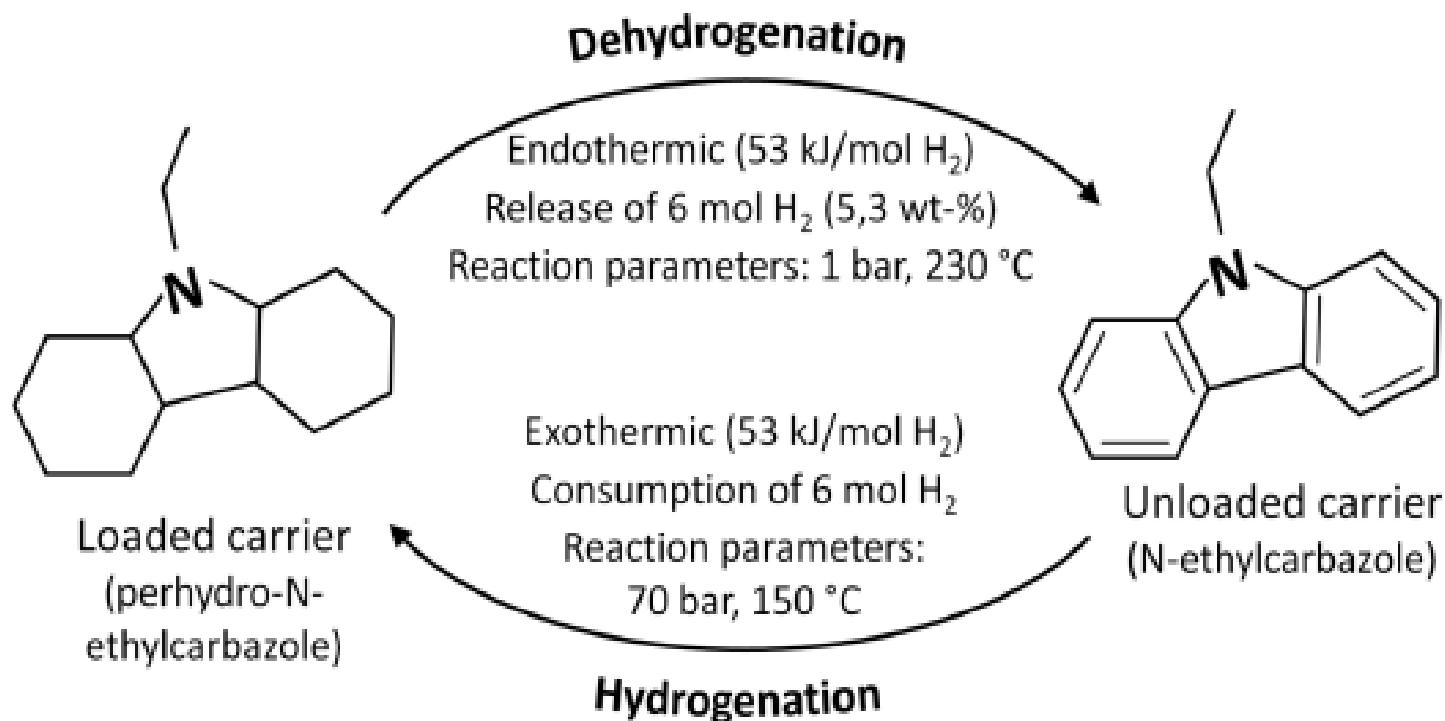
Sistema 1,6 nafteridinico



Stima: circa 72 litri di nafteridina completamente idrogenata potrebbe stoccare 5 Kg (700MJ o 170MW) di idrogeno corrispondenti al 7% del peso della peridronafteridina. 72 litri rappresentano circa il 50% del volume occupato dall'idrogeno compresso a 700 atm a temperatura ambiente. A questa pressione i grammi di idrogeno per litro sono 24,2.

CONCETTO DI TRASPORTATORE LIQUIDO DI IDROGENO (LOHC)

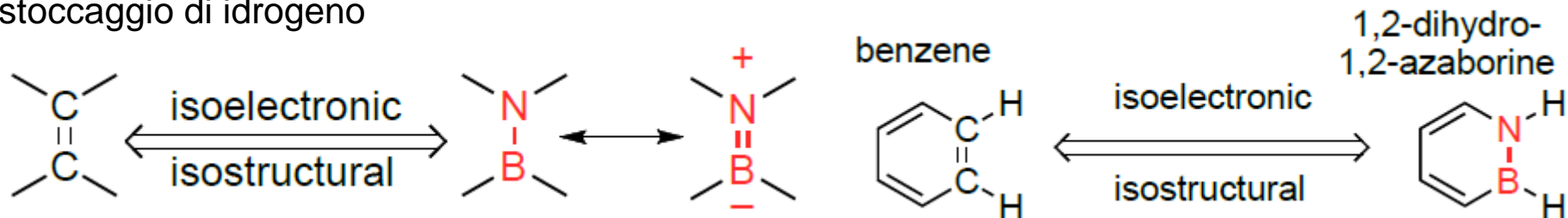
Sistema N-etil-carbazolico



- idrogenazione (peridro-N-etilcarbazolo)
 - Capacità idrogeno: 5.8 wt%
 - Reazione a 145 °C e 70 atm
 - Catalizzata con Rutenio
- Deidrogenazione (N-etilcarbazolo)
 - Reazione a 215 °C pressione ambiente
 - Catalizzata con platino o palladio

Sistemi eterociclici contenenti legami B-N (borazine)

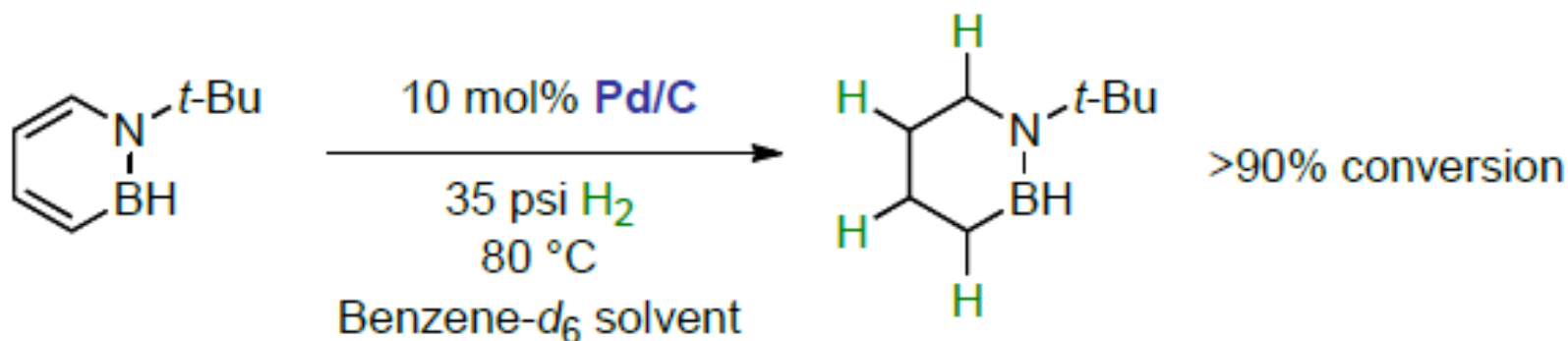
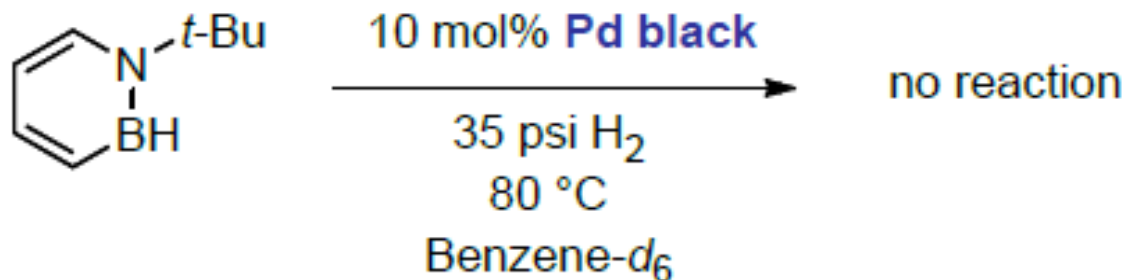
Il legame B-N sia in borazine sia in aza-borani è isoelettronico (cioè stesso numero di elettroni e strutturalmente simile a un doppio legame C=C; pertanto il sistema 1,2-diidro-1,2-azaborazinicico è isoelettronico e isostrutturale con il benzene e quindi interessanti come sistemi per lo stoccaggio di idrogeno



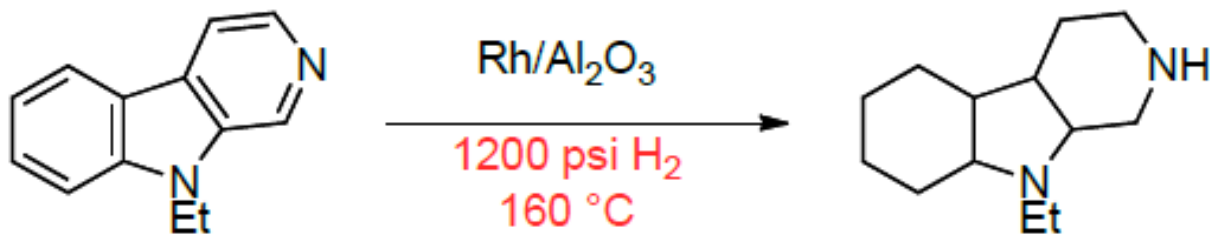
La ricerca in questo settore di sistemi per lo stoccaggio di idrogeno si poggia su alcuni requisiti fondamentali:

- 1) Il sistema deve possibilmente essere in fase liquida sia in fase ridotta sia in fase ossidata
- 2) Densità gravimetrica > 6 wt. %
- 3) Densità volumetrica > 4.5 vol. %
- 4) favorevoli fattori termodinamici nei processi di assorbimento idrogeno (riduzione) e di desorbimento (ossidazione)
- 5) efficiente e facile rigenerazione delle specie ridotte e ossidate (reversibilità del processo)
- 6) possibilità di sistema auto-termico cioè accoppiamento della esotermicità della rimozione di idrogeno dal legame B-N con quello endotermico di rimozione di idrogeno dal legame C-C

Vantaggi di sistemi contenenti legami B-N rispetto agli analoghi contenenti legami C-C

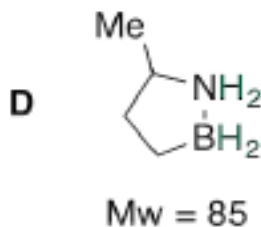
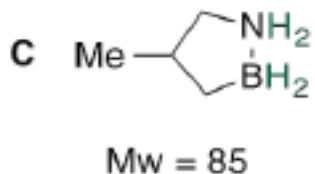
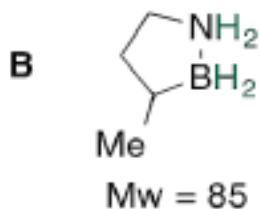
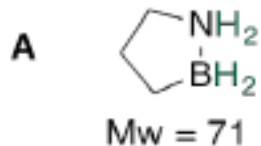


Benzene- d_6 is not hydrogenated!

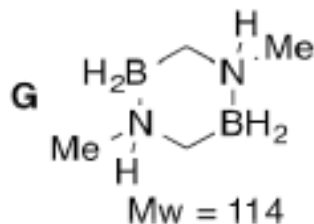
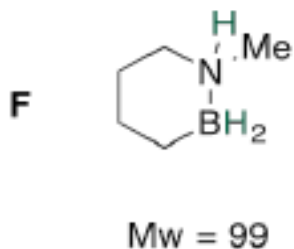
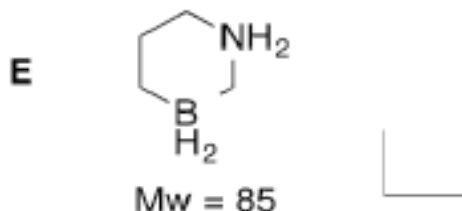


Sistemi contenenti legami B-N investigati e loro aspetti peculiari

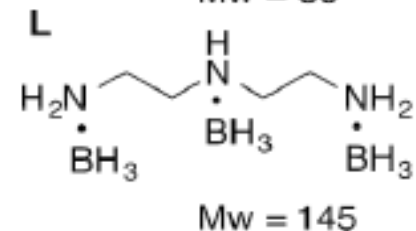
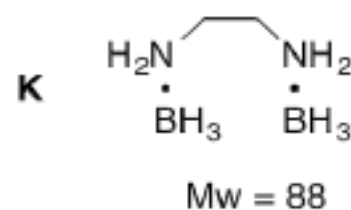
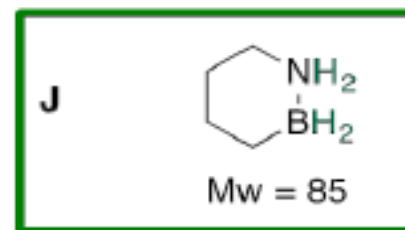
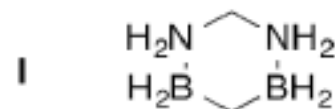
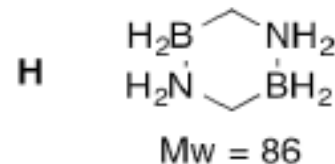
1) liquid phase



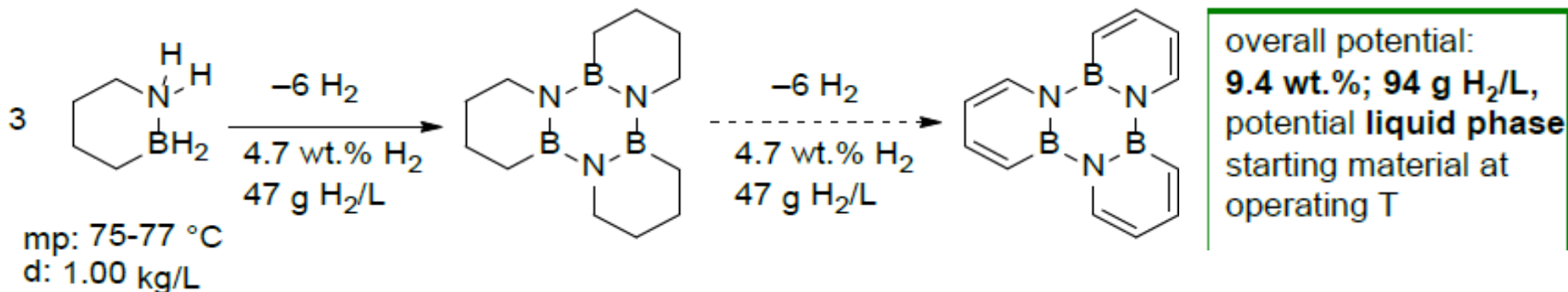
2) potentially reversible



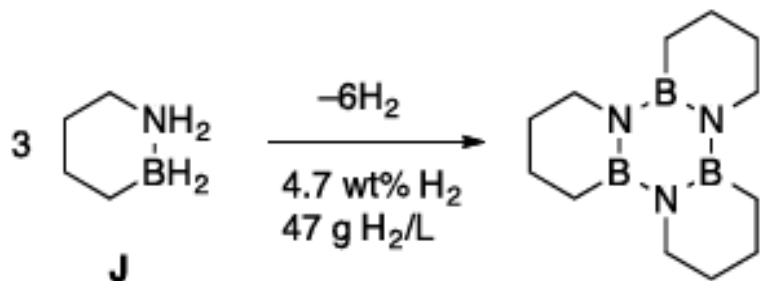
3) high capacity



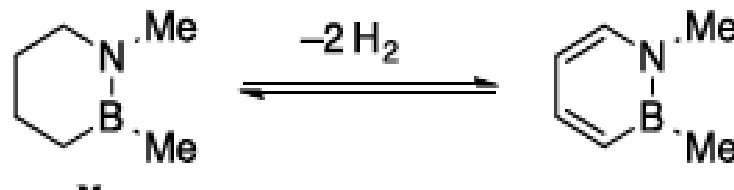
Sistemi a potenziale alta capacità di idrogeno



Reazione esotermica -41.4KJ/mole H₂



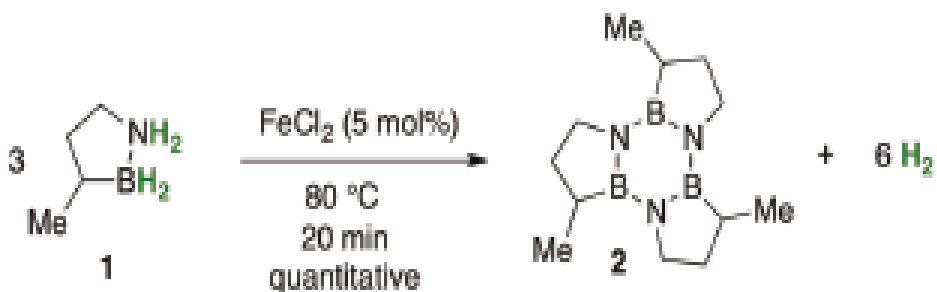
Reazione endotermica +62.8KJ/mole H₂



Il calore prodotto nel primo passaggio può essere utilizzato nel secondo

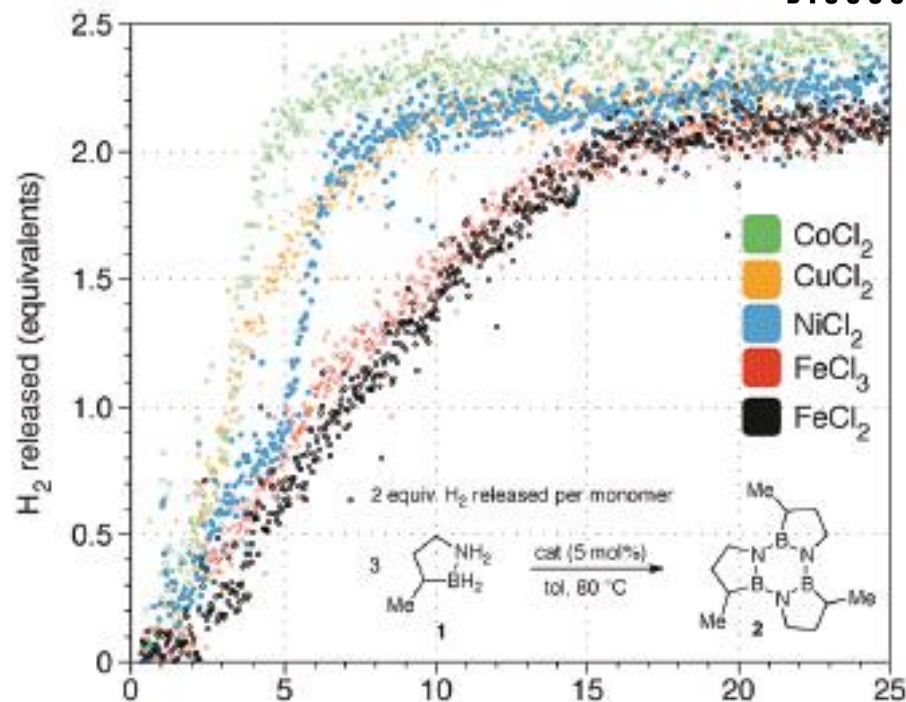
Inconveniente: il sistema è solido a temperatura ambiente

Altro esempio di sistema borazinicico ciclico potenzialmente utilizzabile

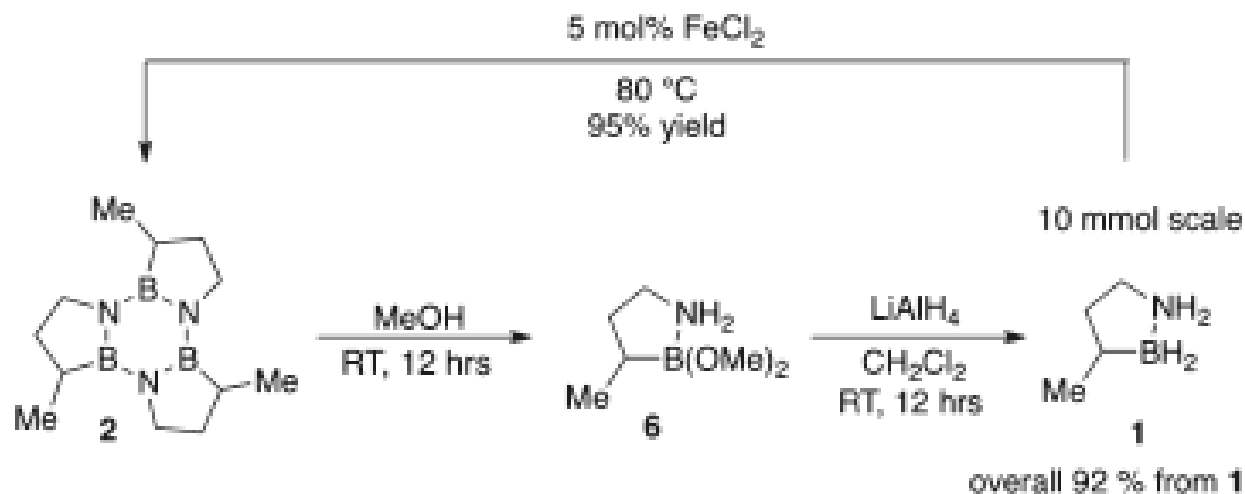


at 20 °C, 1 atm pressure:

- liquid (mp: -18 °C)
- air and moisture stable
- gravimetric density: 4.7 wt.% (material)
- volumetric density: 42 g H₂/L
- no phase change (system remains liquid phase throughout the process)
- recyclable
- well-defined molecular species



Ricarica del trimero borazinicico



Stoccaggio a lungo termine di energia rinnovabile e spazio occupato

Produzione di 10MWh

10MWh corrispondono a: 4 h pieno carico di un mulino a vento

12 min. di pieno carico di una fattoria di mulini a vento

5 min. di produzione di un impianto nucleare

20-50 ettari (circa 0.5Km²) terreno utilizzato da una fattoria di mulini a vento impianto da 10MWh

Volume richiesto per lo stoccaggio di 10MWh di energia elettrica

Pumped hydroelectric storage

14.000 m³



Compressed air energy storage

3.400 m³



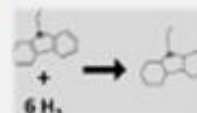
Storage of 10 MWh (output power)



Li-Ion-battery 30 m³



LOHC 10 m³



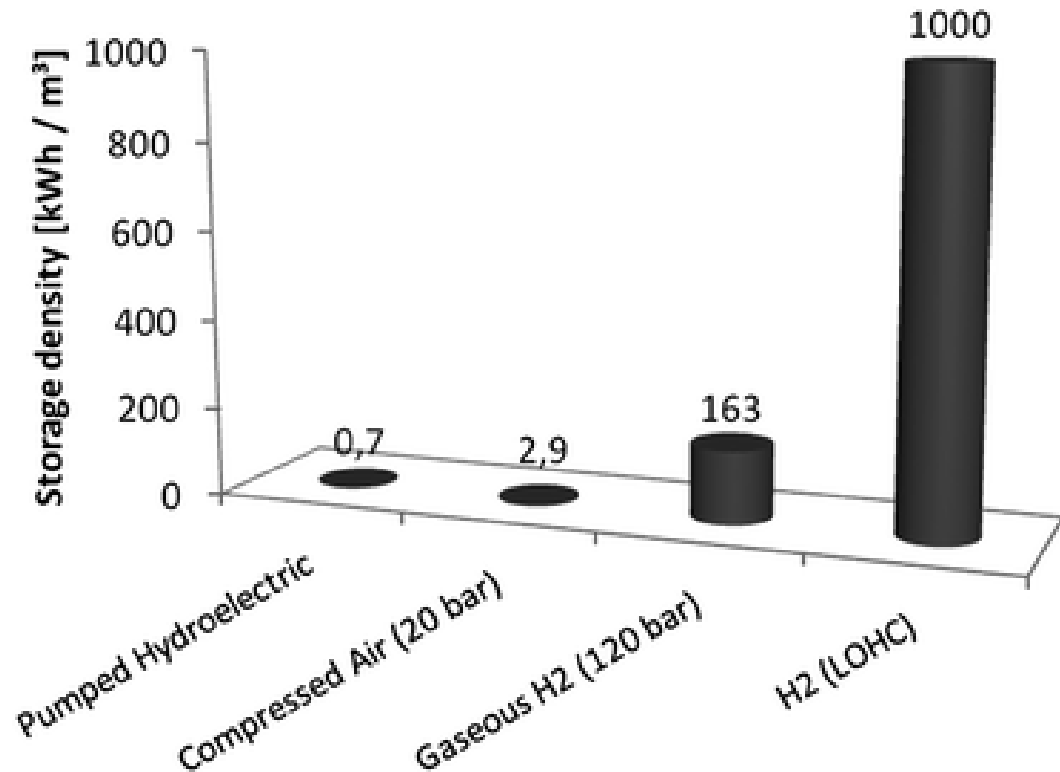
Stoccaggio idroelettrico per pompaggio: uso di massivo di terreno e necessità di discreti dislivelli tra riserva e centrale idroelettrica (decine o centinaia di metri)

Stoccaggio energia come aria compressa: necessità di avere caverne sotterranee (tecnologia complessa necessità di sicurezza e possibile non accettazione popolazioni locali)

LOHC: possiede alta densità di stoccaggio e sistema di distribuzione simile a quello di combustibili fossili

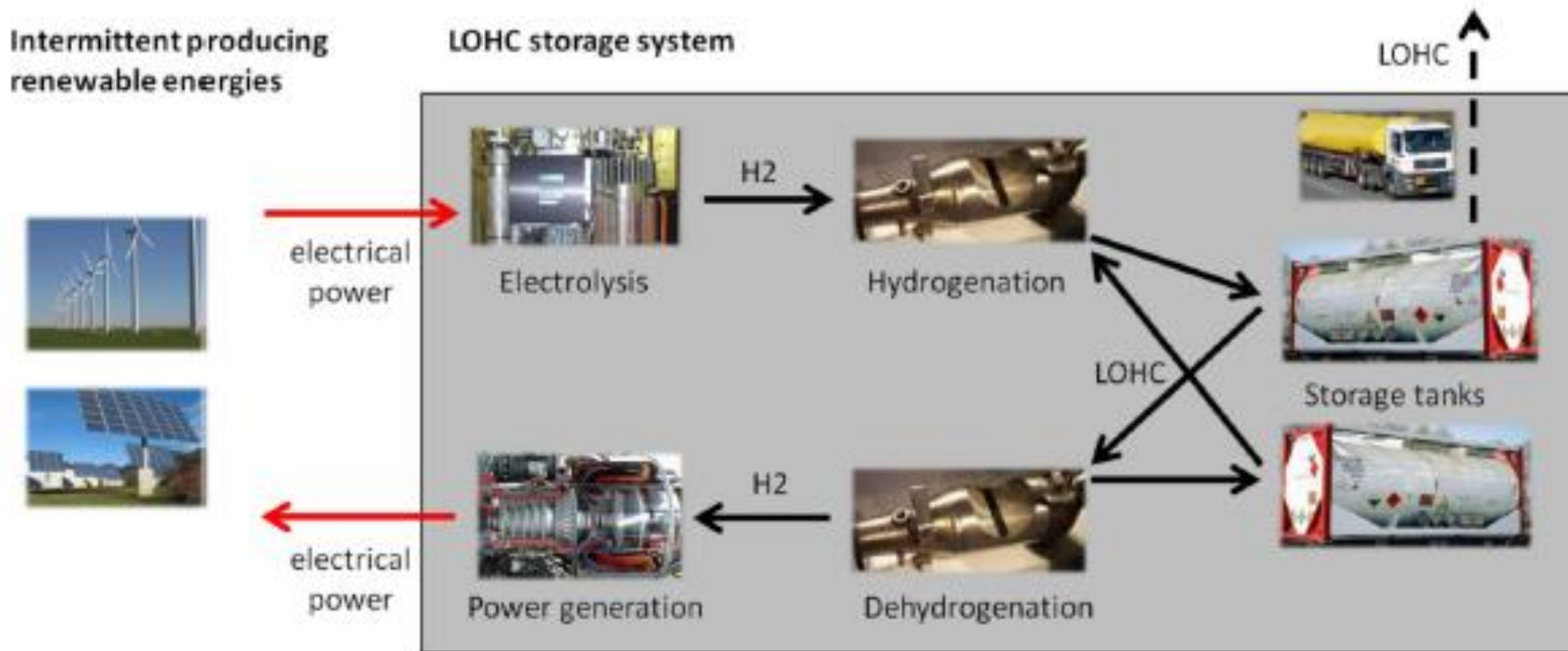
LOHC in confronto con altri sistemi di stoccaggio di energia

- Stoccaggio idroelettrico
 - Economico ma con bassa densità di stoccaggio
 - Spazi disponibili per questa fonte di energia sono in esaurimento
- Stoccaggio di idrogeno gassoso
 - Densità di stoccaggio più alta di quella idroelettrica ma ancora bassa.
 - Richiede grandi spazi di stoccaggio
 - Per la loro pericolosità, le persone non sono felici di vivere vicino a magazzini di stoccaggio di idrogeno gassoso.
- Stoccaggio LOHC
 - Stessi serbatoi di combustibili fossili
 - Possibilità di stoccaggio per lunghi periodi di tempo (sistema stabile)



Stoccaggio a lungo termine di energia rinnovabile

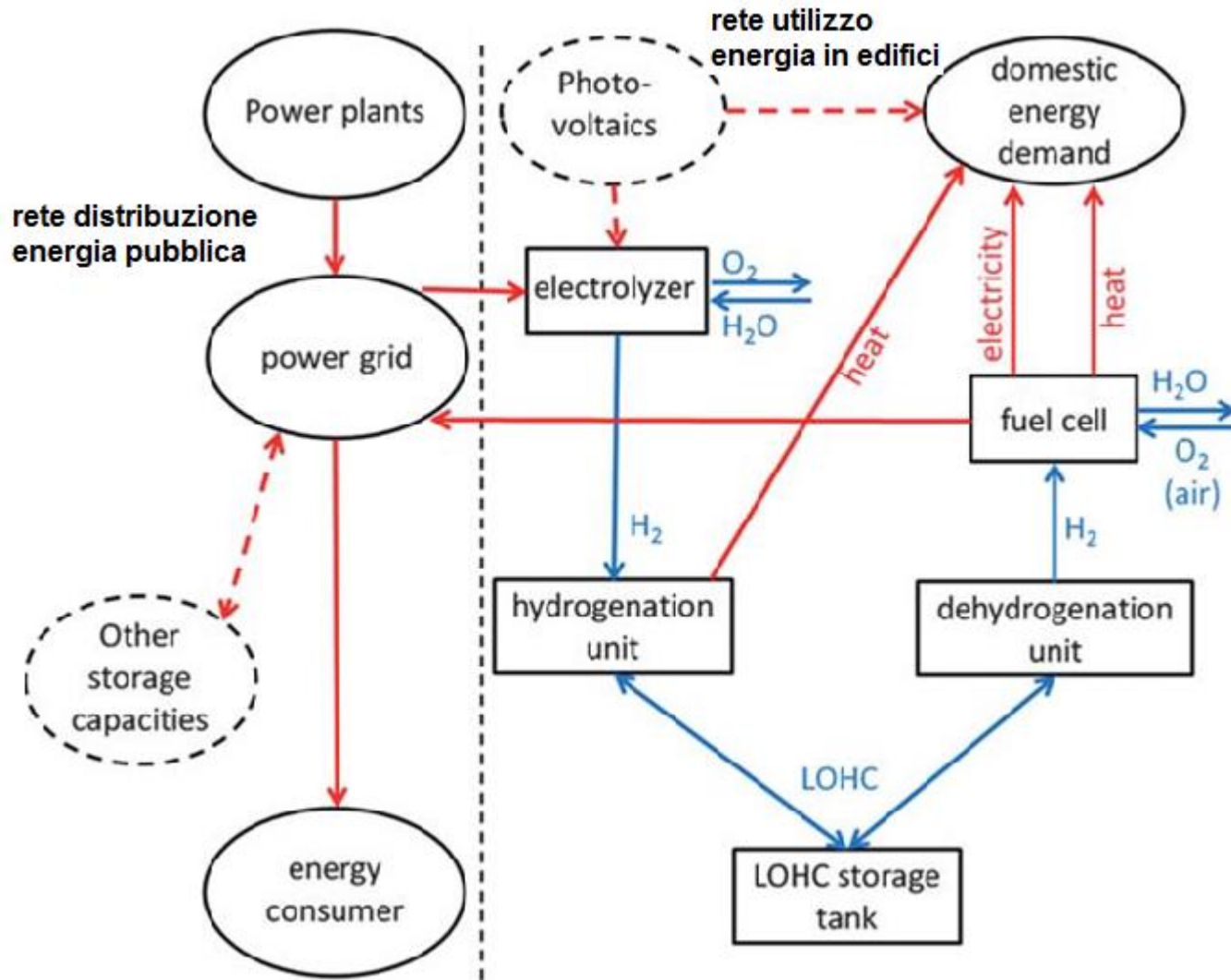
Stoccaggio di energia elettrica da fonti energetiche intermittenti come celle fotovoltaiche e mulini a vento in LOHC



D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2767.

D. Teichmann, K. Stark, K. Müller, G. Zöttl, W. Arlt, P. Wasserscheid: Energy storage in residential and commercial buildings via liquid organic hydrogen carriers, will be published soon

Integrazione dei sistemi LOHC in edifici abitativi e industriali

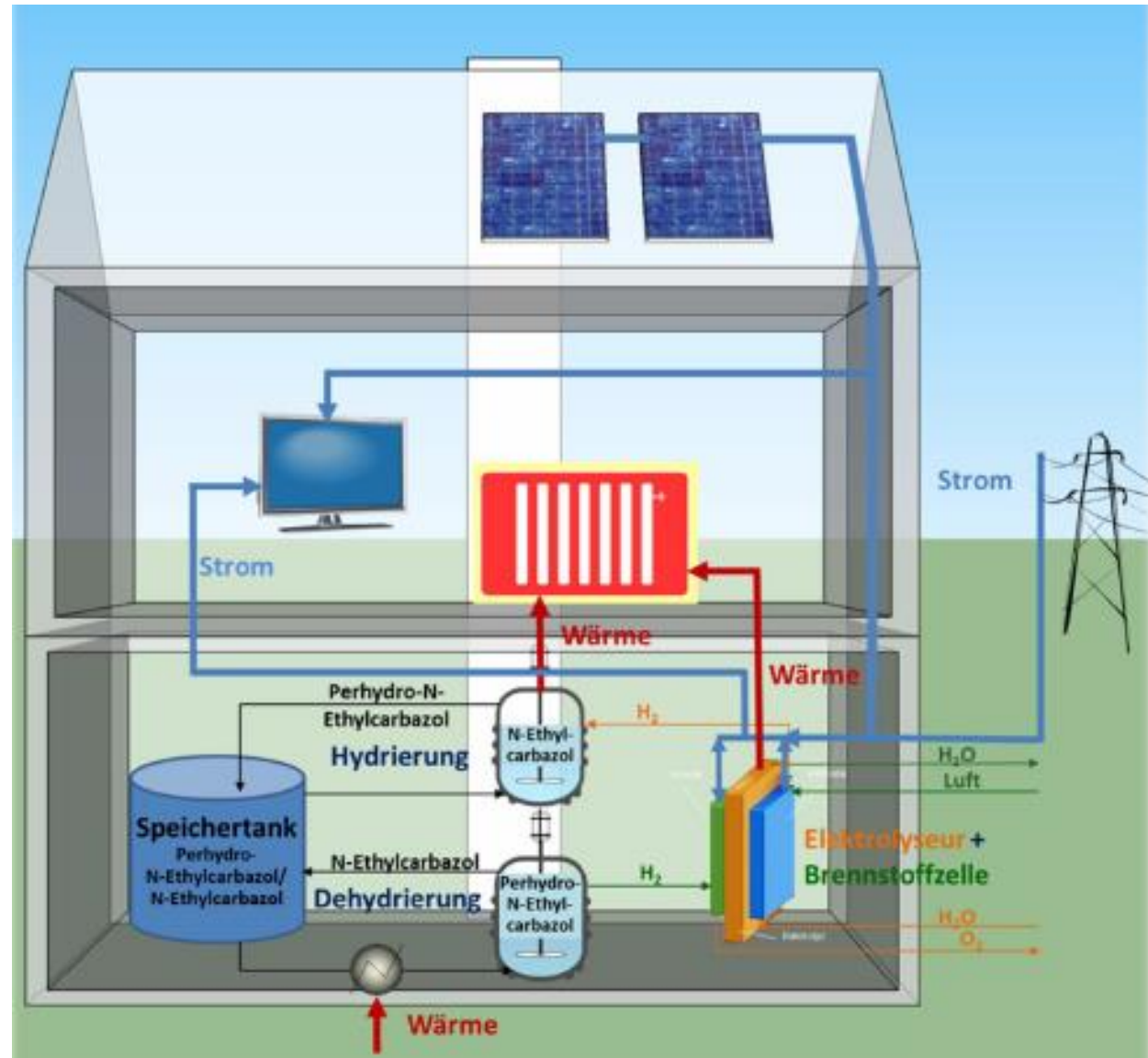


D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2767.

D. Teichmann, K. Stark, K. Müller, G. Zöttl, W. Arlt, P. Wasserscheid: Energy storage in residential and commercial buildings via liquid organic hydrogen carriers, will be published soon

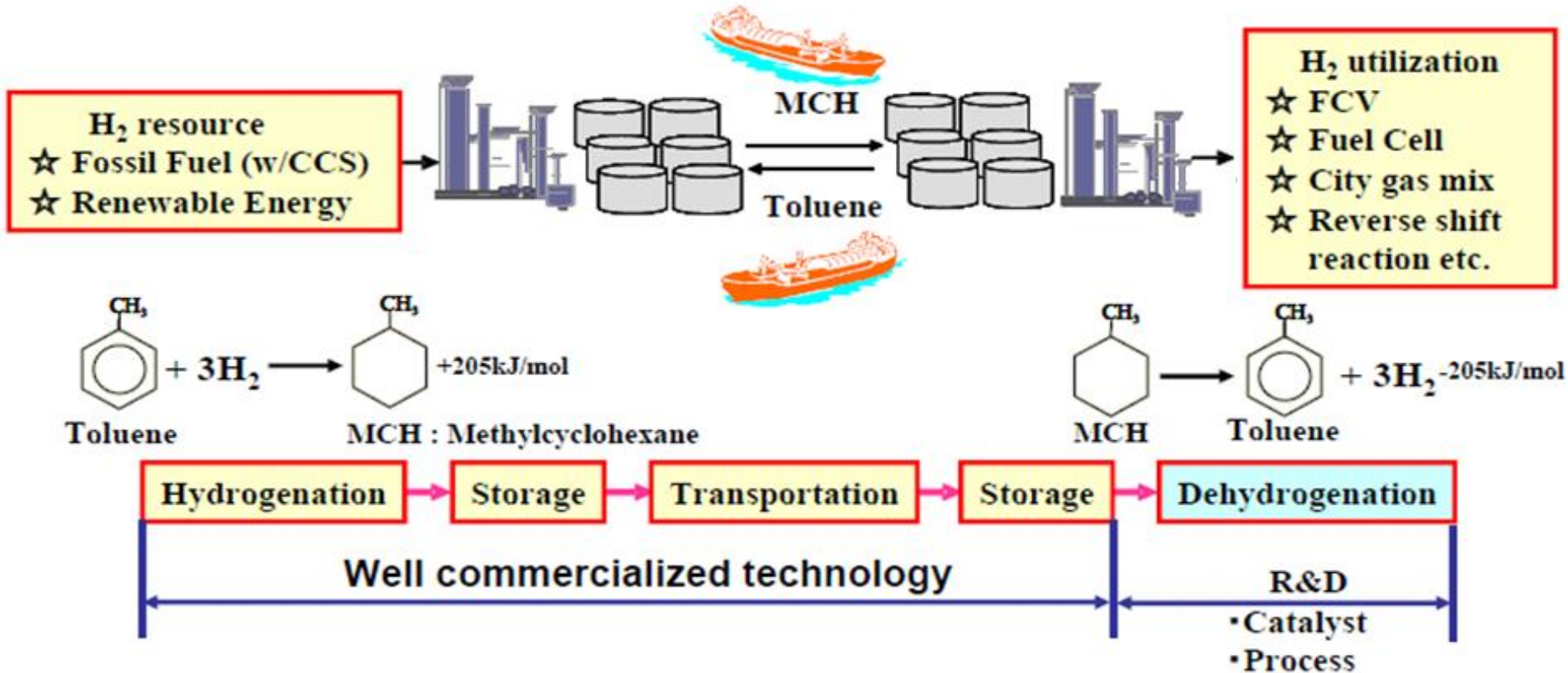
Integrazione dei sistemi LOHC in edifici abitativi e industriali

Sistema integrato in abitazioni: impianto fotovoltaico con sistema LOHC. Il calore prodotto da processo di idrogenazione (sistema auto-termale) e quello derivante dalla cella di elettrolisi dell'acqua e dalla celle a combustibile, impiegato nel riscaldamento domestico e nel processo di deidrogenazione. Con 2000 litri (2m^3) di LOHC ogni casa potrebbe stoccare fino a 3,2 MWh di energia. Se si considera che in Germania ci sono 10 milioni di case il potenziale di stoccaggio di energia di 32 TWh (superiore al consumo annuale di energia mondiale)



Impianto LOHC pilota proposto dalla Chiyoda

Nel sistema proposto da Chiyoda, l'idrogeno è fissato nel metilcicloesano (MCH) mediante l'idrogenazione del toluene. Toluene e MCH sono entrambi componenti della benzina e sono liquidi nel range di temperature da -95 to 101 °C (non necessitano di solventi per avere sistema liquido). L'idrogeno è rigenerato per deidrogenazione del MCH sul luogo di utilizzo. Il toluene prodotto è riciclato idrogenandolo a MCH. Nel trasporto di MCH e Toluene si possono utilizzare gli attuali sistemi sia via terra (treno, autocarri) sia via mare (navi cisterna).



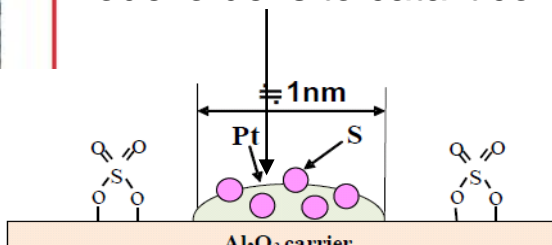
Impianto LOHC pilota proposto dalla Chiyoda

Chiyoda Corporation ha anche sviluppato un catalizzatore di deidrogenazione con alta efficienza e tempo di vita, catalizzatore a base di cluster (aggregato nanometrico di Pt depositato su allumina ad alta omogenea porosità). I cluster di Platino sono modificati parzialmente con zolfo per prevenirne la passivazione per opera delle alte temperature di esercizio.

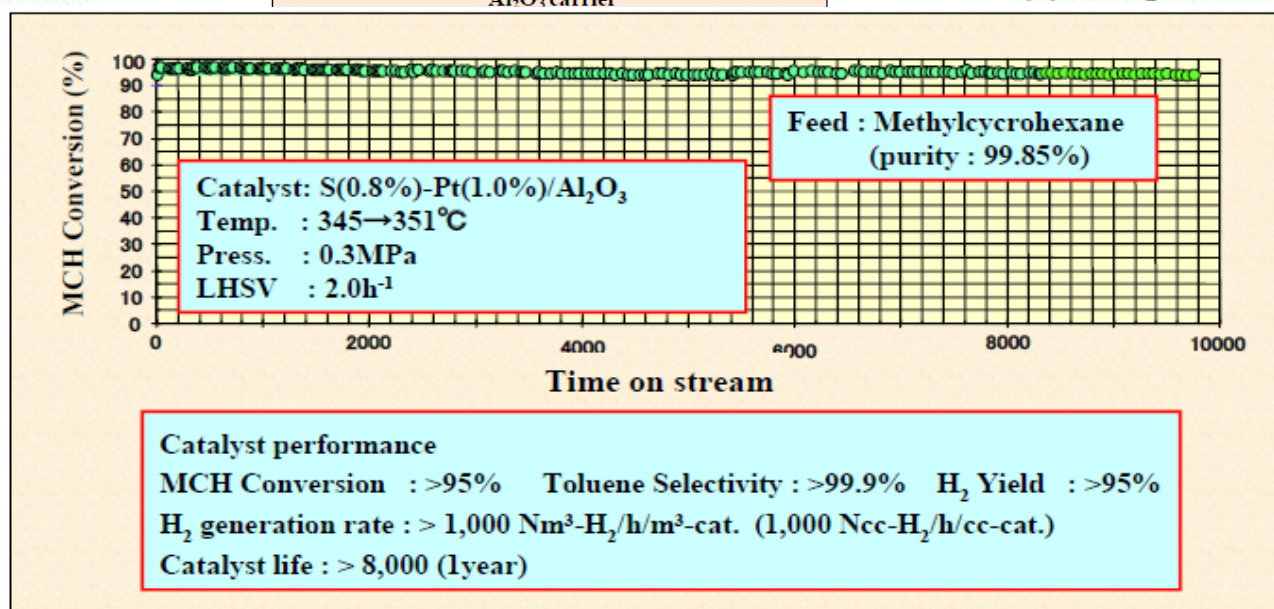


(a) Reactor section

Modello del sito catalitico



(b) Storage section



Applicazione in campo automobilistico

Anche nel settore del trasporto civile e commerciale l'approccio con trasportatori liquidi di idrogeno può fornire una soluzione valida similmente a quanto visto nel settore edile

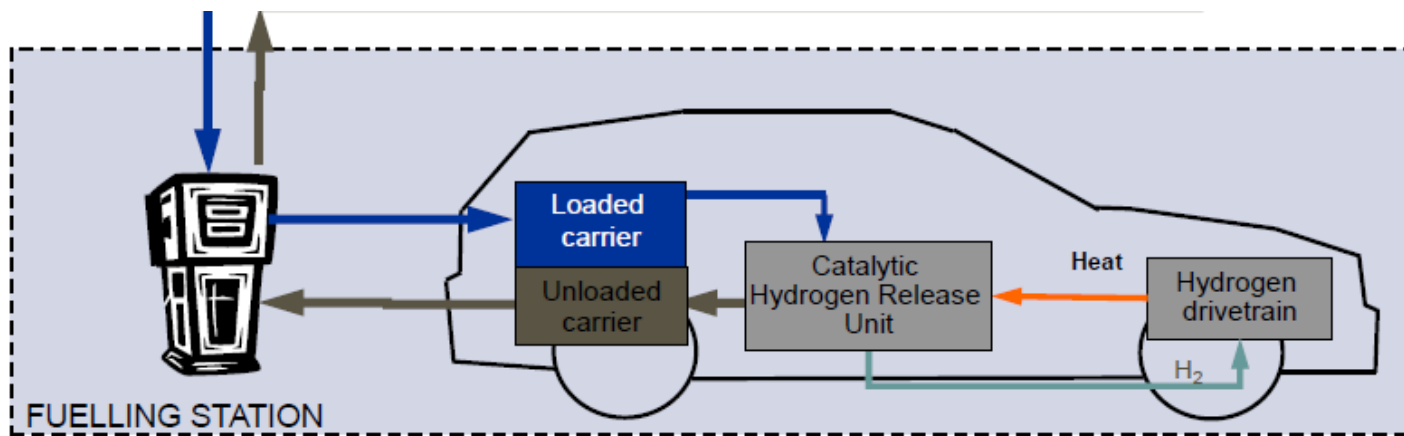
LOHC fornirà un approccio più sicuro e più economico rispetto all'idrogeno liquido o compresso.

Sia idrogeno liquido sia quello compresso operano a temperature e pressioni estreme, condizioni non comuni di esercizio e con seri problemi di sicurezza. Inoltre non è ancora ben sviluppato un sistema di distribuzione per l'idrogeno liquido

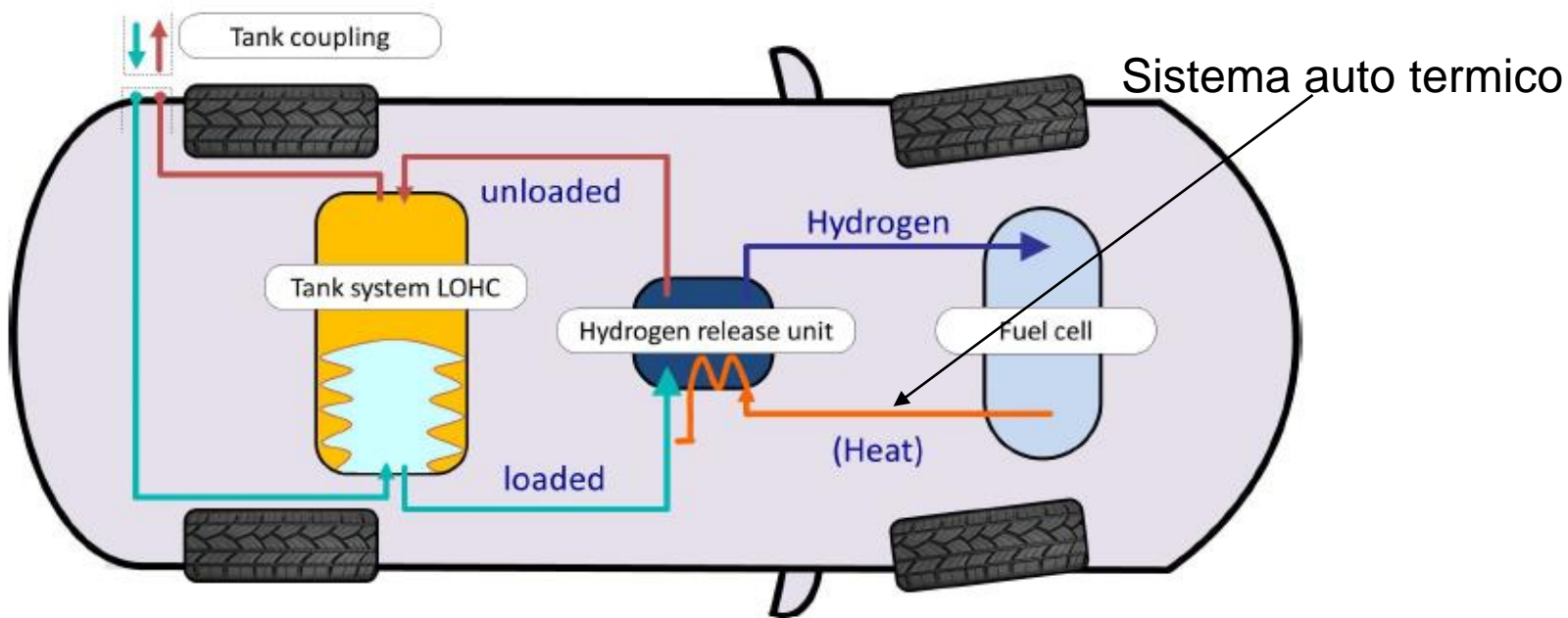
Veicoli a base di LOHC

- E' possibile mantenere la stessa capacità del serbatoio di quelli a benzina o diesel
 - 100 litri di LOHC per 500 Km
- Idrogeno estratto da LOHC utilizzando un sistema catalitico
 - Il sistema catalitico richiede calore per essere operativo (sistemi auto-termici)
- Si è proposto un motore a combustione per la trazione meccanica
 - Si brucia idrogeno e si produce il calore necessario al ciclo catalitico di deidrogenazione del LOHC
- Celle a combustibile
 - E' necessario bruciare idrogeno per ottenere il calore necessario ad avere e mantenere la temperatura di esercizio del sistema catalitico.
 - *Riduzione di circa il 20% dell'efficienza per il consumo di idrogeno utilizzato nel processo di combustione*

Veicoli a base di LOHC

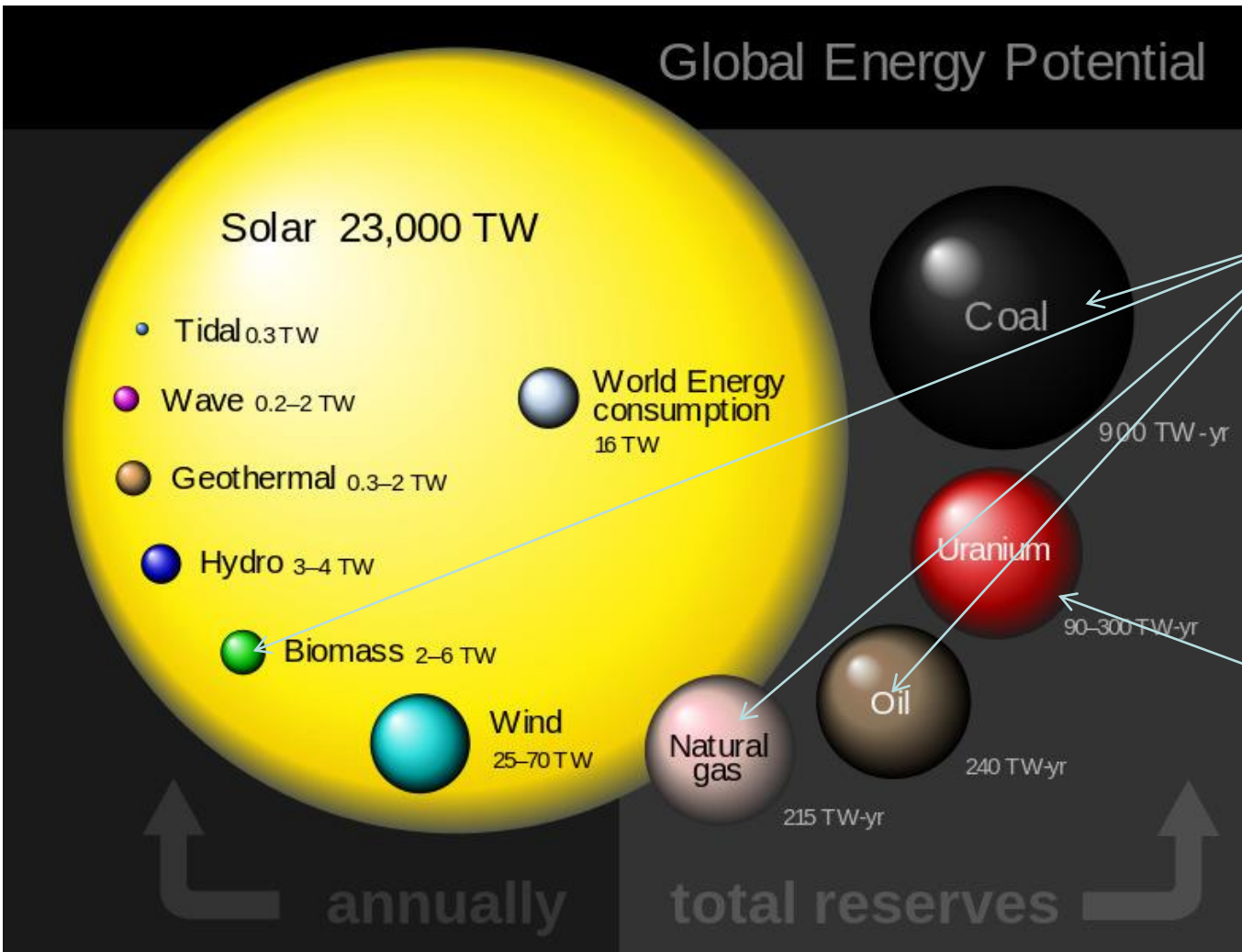


Alternative fuel for mobile applications



Automobili a idrogeno: consumo carburante 1Kg H₂/100Km
Corrispondenti a circa 100 litri di LOHC per 500Km

Potenzialità nella produzione di energie rinnovabili e riserve di energia da fonti fossili e non rinnovabili



Nelle riserve diverse dal nucleare sono gli elettroni e l'energia degli orbitali molecolari che li contengono ad essere i mediatori di stoccaggio e trasferimento dell'energia.

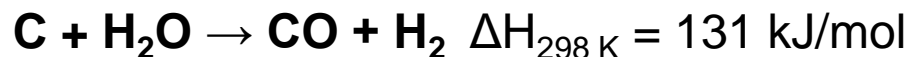
Immagazzinamento energia nella massa dei nuclei

In 6 h il sole fornisce alla Terra l'energia necessaria a soddisfare quella consumata in circa un anno.

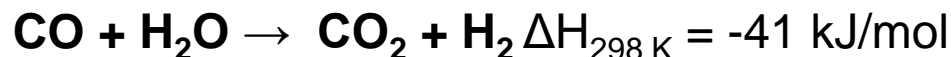
Sistemi industriali di produzione di idrogeno

Da SYNGAS utilizzando combustibili fossili:

reazione carbone con vapore acqueo (processo di reforming):



Reazione di disproporzionamento vapore acqueo-monossido di carbonio

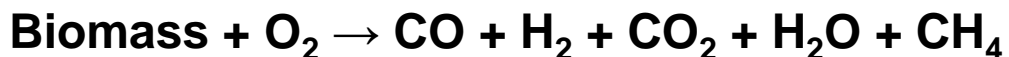


Reforming di idrocarburi o gas naturale (principalmente metano) con vapore acqueo utilizzando catalizzatori a base di nichel (reazione fortemente endotermica):

$\mathbf{CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2}$ $\Delta H_{298\text{ K}} = 206 \text{ kJ/mol}$ (CO impiegato nella reazione di disproporzionamento con vapore acqueo a produrre altro idrogeno).

Da biomasse tramite un processo di gassificazione utilizzando combustibili rinnovabili

La gassificazione è un processo termico di decomposizione ottenuto per una attenta e parziale ossidazione, cioè alte temperature e ossigeno sotto-stechiometrico rispetto al necessario per la completa combustione.



Sotto prodotti: peci, catrame e ceneri.

Condizioni di gassificazione:

- 1) alte temperature (800-1000 °C) e basse pressioni (1-20atm)
- 2) Rapporto H₂/CO entro 0.5 and 1.8, in dipendenza dal processo tecnologico utilizzato

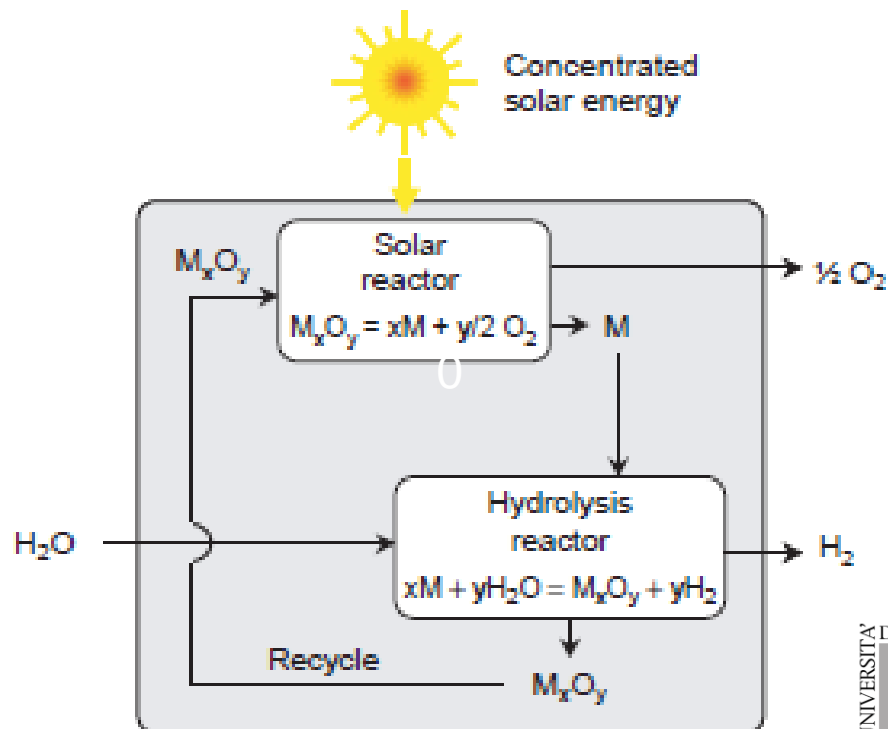
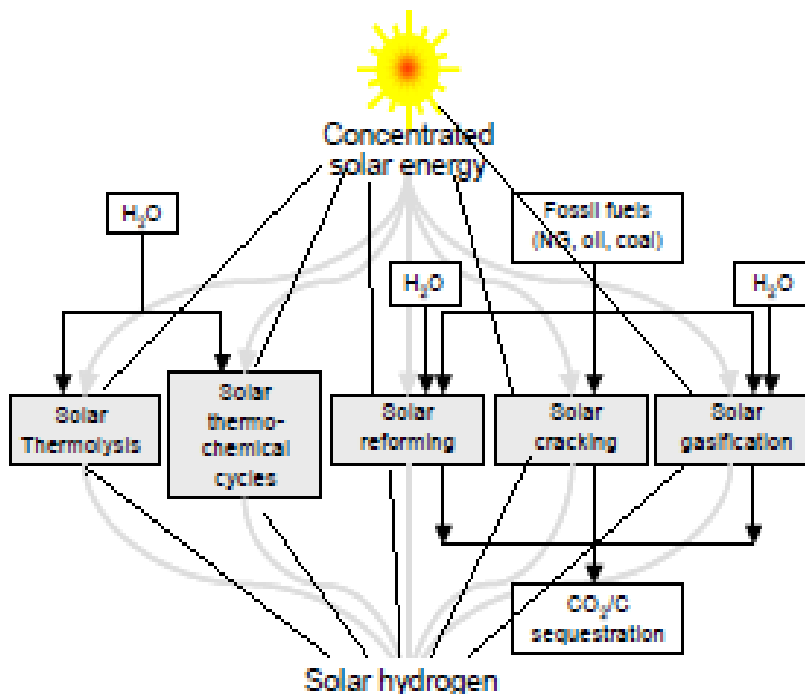
Produzione idrogeno usando la componente termica della luce solare

In linea di principio è possibile ottenere la dissociazione termica dell'acqua in idrogeno e ossigeno in un passaggio singolo e questo processo, concettualmente semplice, è chiamato termolisi dell'acqua. Tuttavia questo processo è impedito dal fatto che sono necessarie alte temperature per avvenire (circa 2500K) con un ragionevole grado di dissociazione e per la necessità di avere un sistema efficiente di separazione dell'idrogeno dall'ossigeno per evitare una loro ricombinazione esplosiva al termine del processo. Durante gli ultimi anni si sono ottenuti progressi significanti nello sviluppo di sistemi in grado di concentrare la luce solare fino a 5000 soli o più alti. Questi flussi così alti consentono di ottenere riserve termiche fino a 2000K e sopra quella necessaria per condurre la scissione termica dell'acqua in due passaggi: il primo di foto scissione di ossidi metallici a metalli e ossigeno e il secondo per reazione dell'acqua con i metalli a dare idrogeno e rigenerando l'ossido metallico (ciclo redox del metallo, l'intero processo rappresenta la scissione termica dell'acqua in ossigeno e idrogeno, utilizzando luce solare concentrata) :

Primo passaggio con impiego di energia solare: $M_xO_y \rightarrow xM + y/2O_2$

Secondo passaggio non richiede energia solare : $xMp + yH_2O \rightarrow M_xO_y + yH_2$

reazione complessiva: $yH_2O \rightarrow y/2O_2 + yH_2$



Fotosintesi artificiale: fotoscissione acqua a idrogeno e ossigeno (processo inverso della combustione)

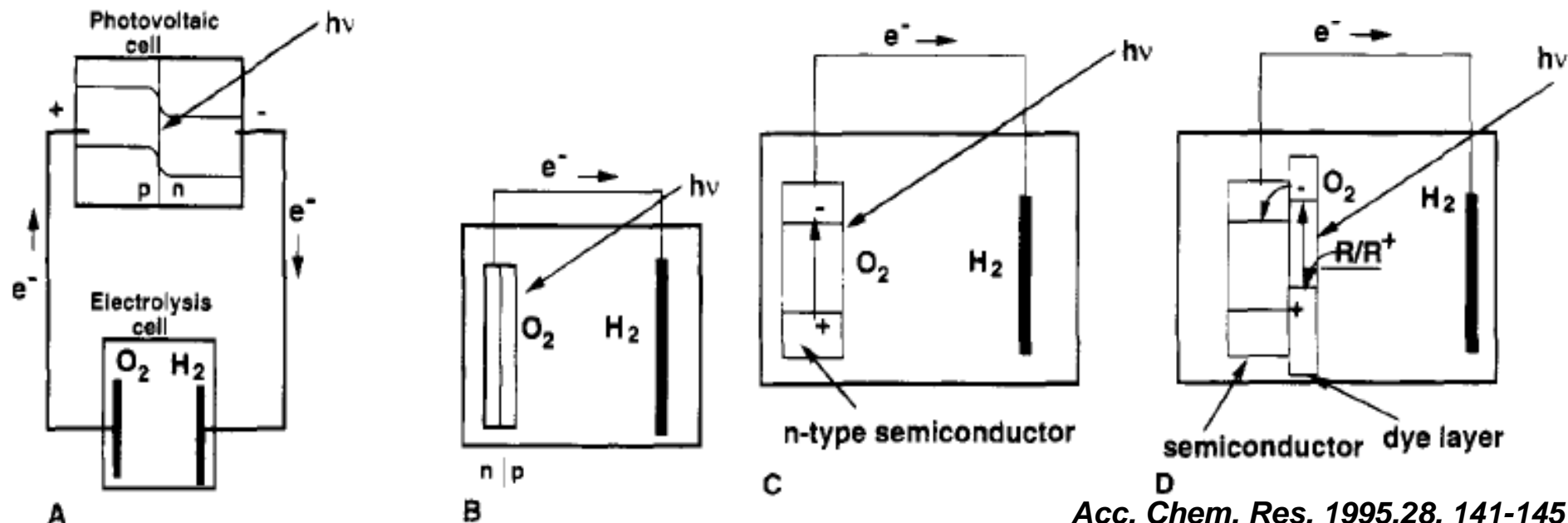
Sono proposti 4 tipologie di celle fotochimiche per la produzione contemporanea di ossigeno e idrogeno:

A: cella fotovoltaica combinata con cella di elettrolisi dell'acqua. Gli elettroni prodotti dalla cella fotovoltaica sono impiegati nella cella di elettrolisi dell'acqua.

B: Anodo a giunzione p-n per ossidazione acqua con produzione di ossigeno ed elettroni. Questi ultimi utilizzati nella riduzione dei protoni a idrogeno al catodo.

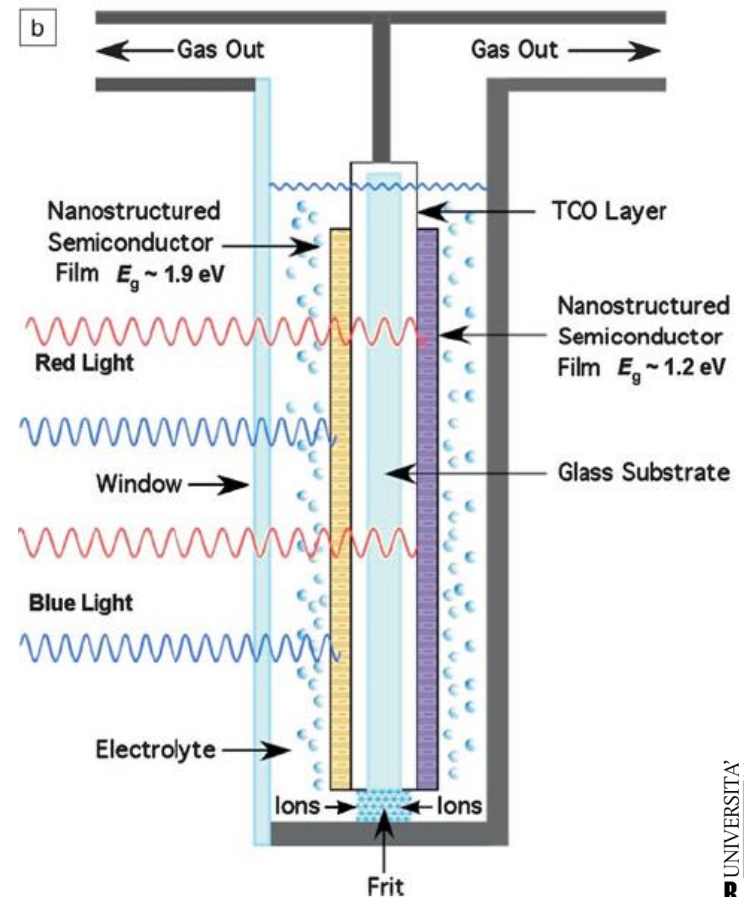
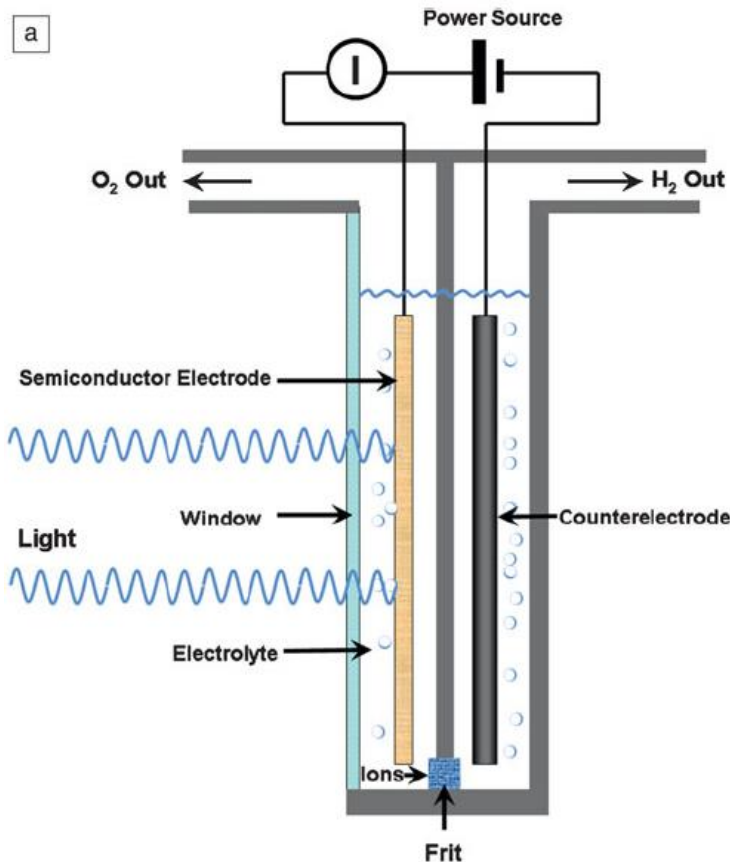
C: semiconduttore di tipo-n in grado di ossidare acqua a ossigeno ed elettroni. Questi ultimi usati al catodo per la produzione di idrogeno

D: semiconduttore sensibilizzato da un colorante il quale inietta elettroni dal suo stato eccitato nella banda di conduzione del semiconduttore. Questi ultimi utilizzati al catodo per la produzione di idrogeno. Il radical catione del sensibilizzante può essere in grado di ossidare l'acqua generando ossigeno. Questo sistema è simile alle celle fotovoltaiche a colorante di Graetzel.



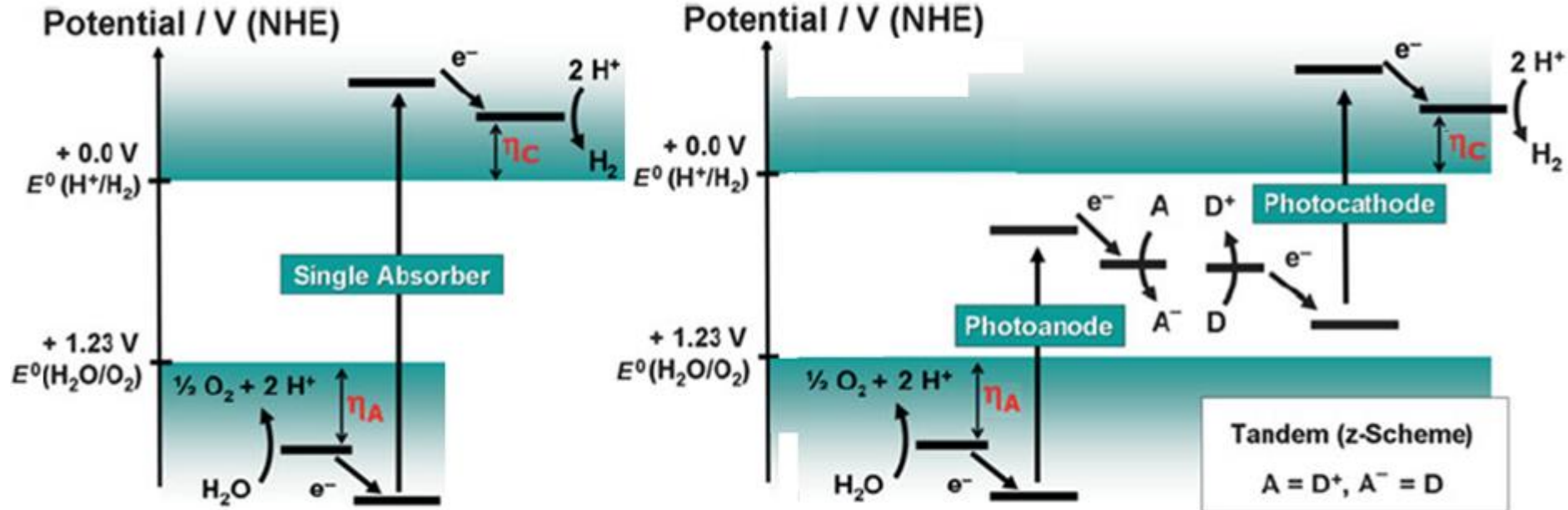
Celle per la fotoscissione dell'acqua in grado di operare a diverse lunghezze d'onda della luce

Celle che sono in grado di operare a diverse lunghezze d'onda sono state proposte per ottimizzare al meglio la luce in quanto i semiconduttori di solito hanno delle regioni dello spettro elettromagnetico dove sono più efficienti. Rispetto alla tipologia classica di tipo **a** dove il semiconduttore funziona da anodo ossidando l'acqua e producendo elettroni, nella cella, in grado di operare a diverse lunghezze d'onda, si scelgono i semiconduttori più idonei (o più efficaci) per operare nelle varie regioni della radiazione elettromagnetica (luce visibile o ultravioletta o infrarossa) come ad esempio mostrato in figura **b** dove un elettrodo lavora meglio con luce blu e l'altro con luce rossa. Su entrambi gli elettrodi si ha la fotoscissione dell'acqua.



Processo fotofisico alla base della fotoscissione dell'acqua

•Due sono le tipologie proposte per la fotoscissione dell'acqua in ossigeno e idrogeno: A singolo semiconduttore assorbitore di luce, dove la carica positiva lasciata nella banda di conduzione (o orbitale HOMO in sistemi semiconduttori molecolari) del semiconduttore è in grado di ossidare l'acqua se il suo livello energetico è maggiore di +1,23V e gli elettroni nella banda di conduzione (o orbitale LUMO in sistemi semiconduttori molecolari) si trovano a energie più negative di 0V. Sistemi a doppio semiconduttore o a tandem: all'anodo si ha l'ossidazione dell'acqua e gli elettroni nella banda di conduzione vengono trasferiti nella banda di valenza del catodo semiconduttore dal quale viene fotoeccitato nella banda di conduzione del catodo e utilizzato nella riduzione dei protoni a idrogeno.



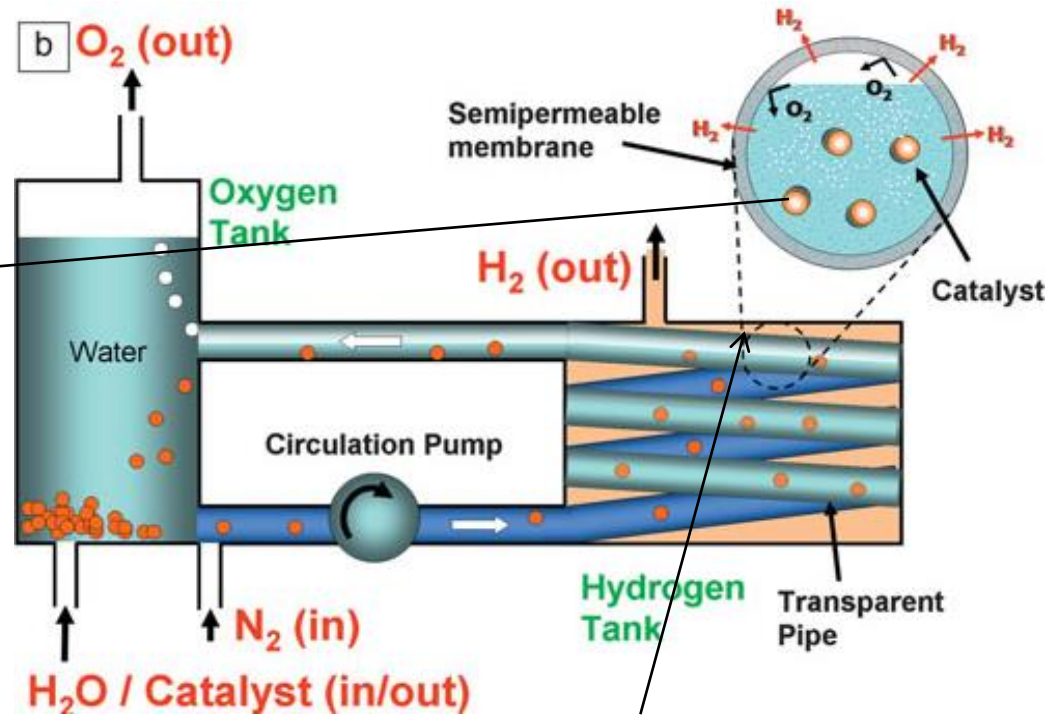
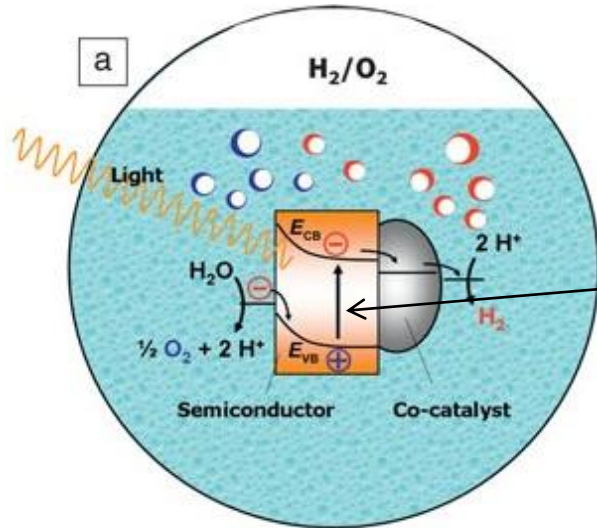
fotoscissione dell'acqua a singolo semiconduttore

$\eta_{A/C}$ Electrochemical Overpotentials

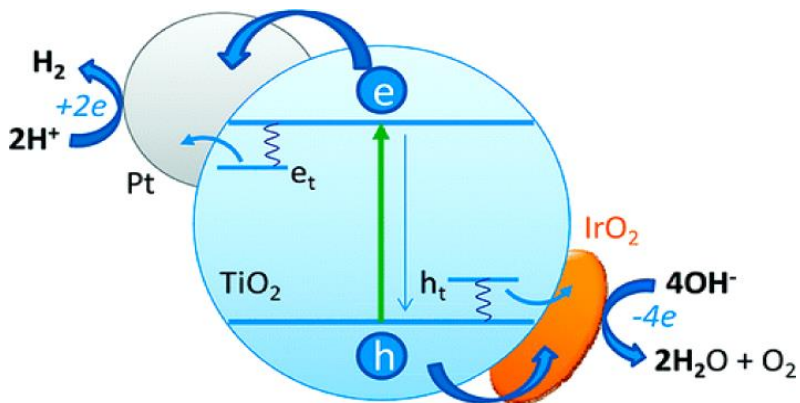
fotoscissione dell'acqua a doppio semiconduttore o tandem

Sistemi per la foto-scissione dell'acqua a singolo assorbitore

Questi sistemi in genere utilizzano co-catalizzatori adsorbiti sulla superficie del semiconduttore in modo da rendere più efficiente il processo di ossidazione o di riduzione o di entrambi



Semiconduttore con co-catalizzatore per migliorare il processo di riduzione del protone a idrogeno. Nello schema di sotto è mostrato il sistema con due co-catalizzatori per una più efficiente ossidazione dell'acqua e riduzione del protone.

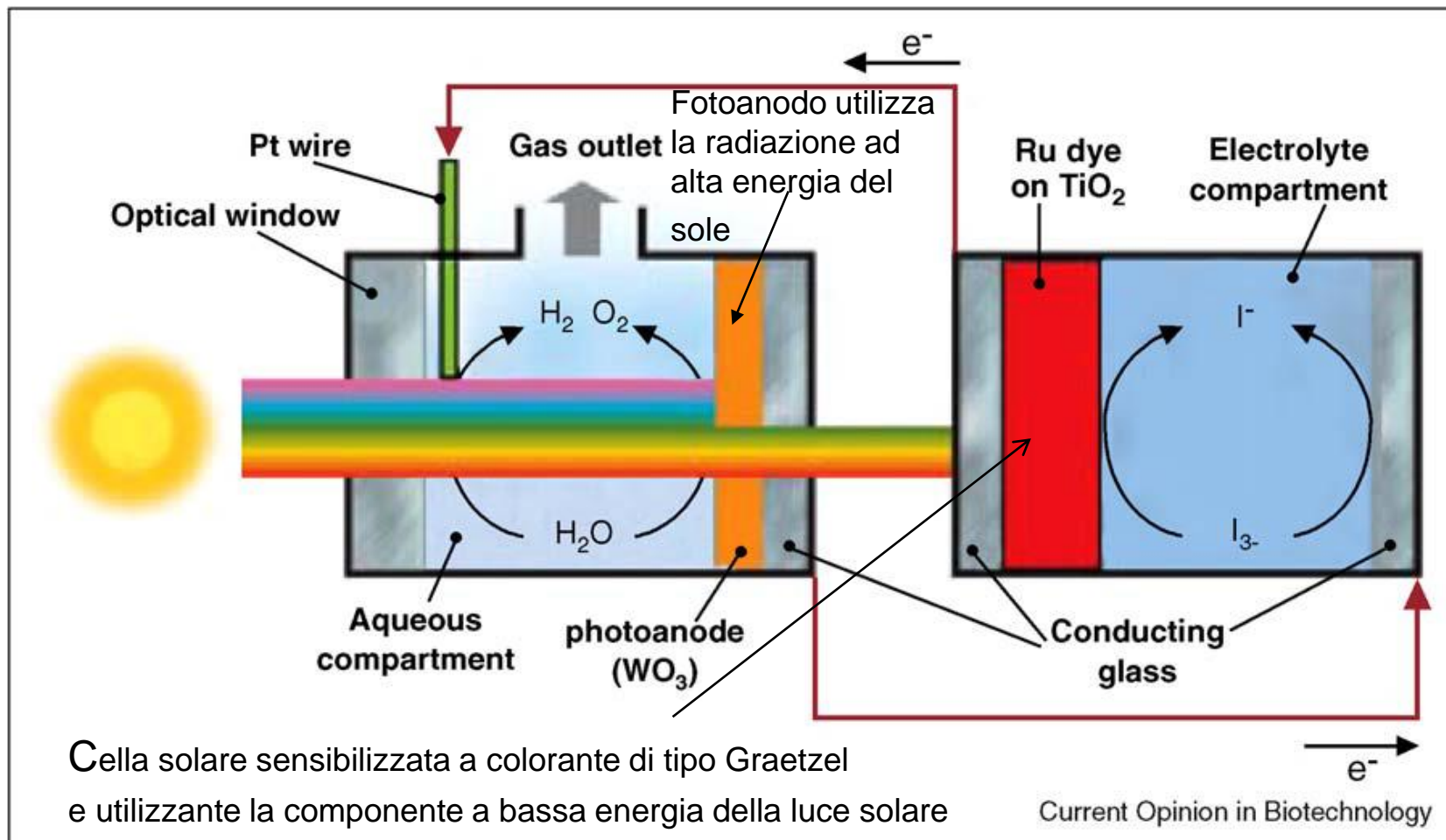


Sistema per separare idrogeno e ossigeno utilizzando membrana permeabile al solo idrogeno

J. Phys. Chem. C **2013**, *117*, 14873–14875,
Acc. Chem. Res., **2009**, *42*, 1890-1898
MRS BULLETIN, **2011**, *6*, 17,

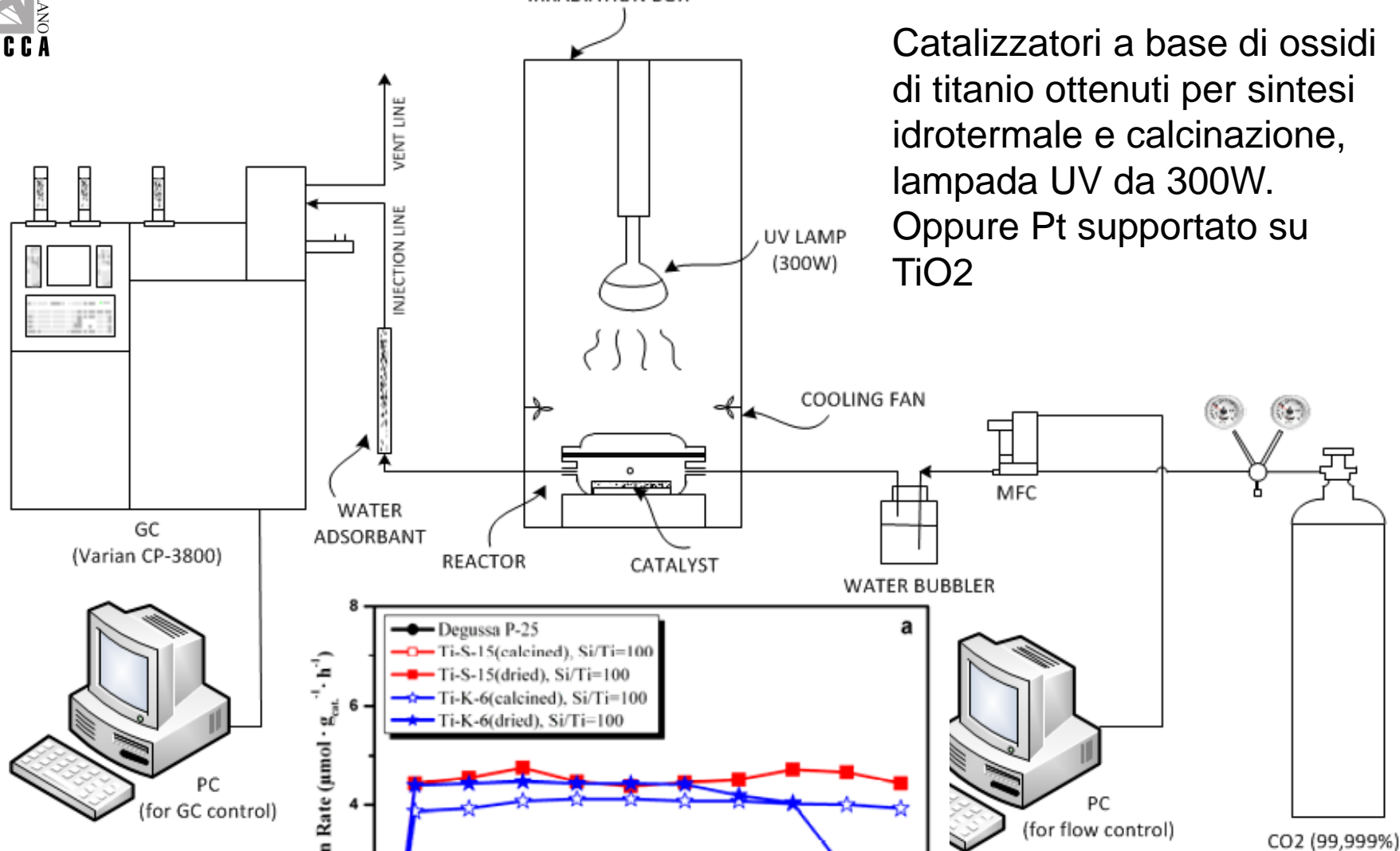
Sistema Tandem per la foto-scissione dell'acqua

Fotoelettrolisi dell'acqua usando un fotoanodo a base di ossido di tungsteno (WO_3 ossidazione acqua) in una configurazione tandem con una cella solare sensibilizzata da colorante che fornisce la tensione e gli elettroni per la riduzione dei protoni al catodo (filo di platino). L'immagine mostra l'evoluzione di idrogeno e ossigeno rispettivamente agli elettrodi di Pt e WO_3 .

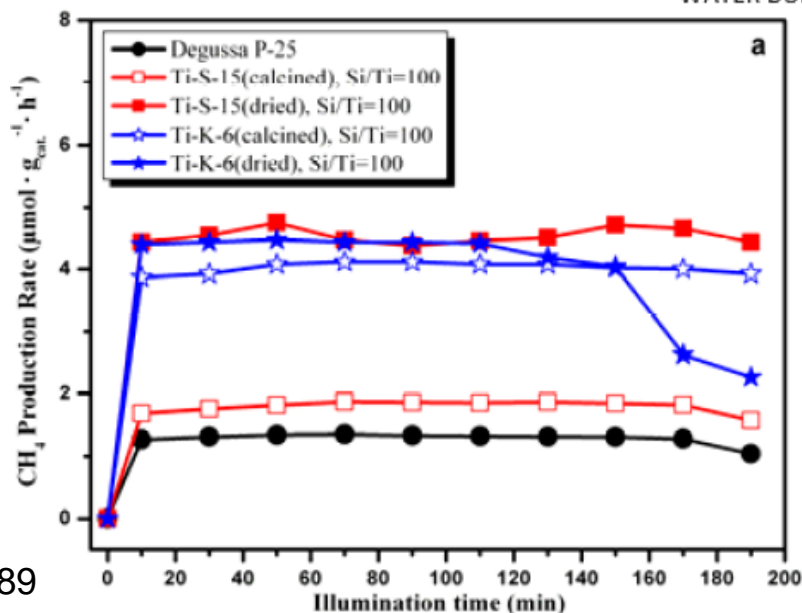


Fotoriduzione CO₂ a Metano

IRRADIATION BOX

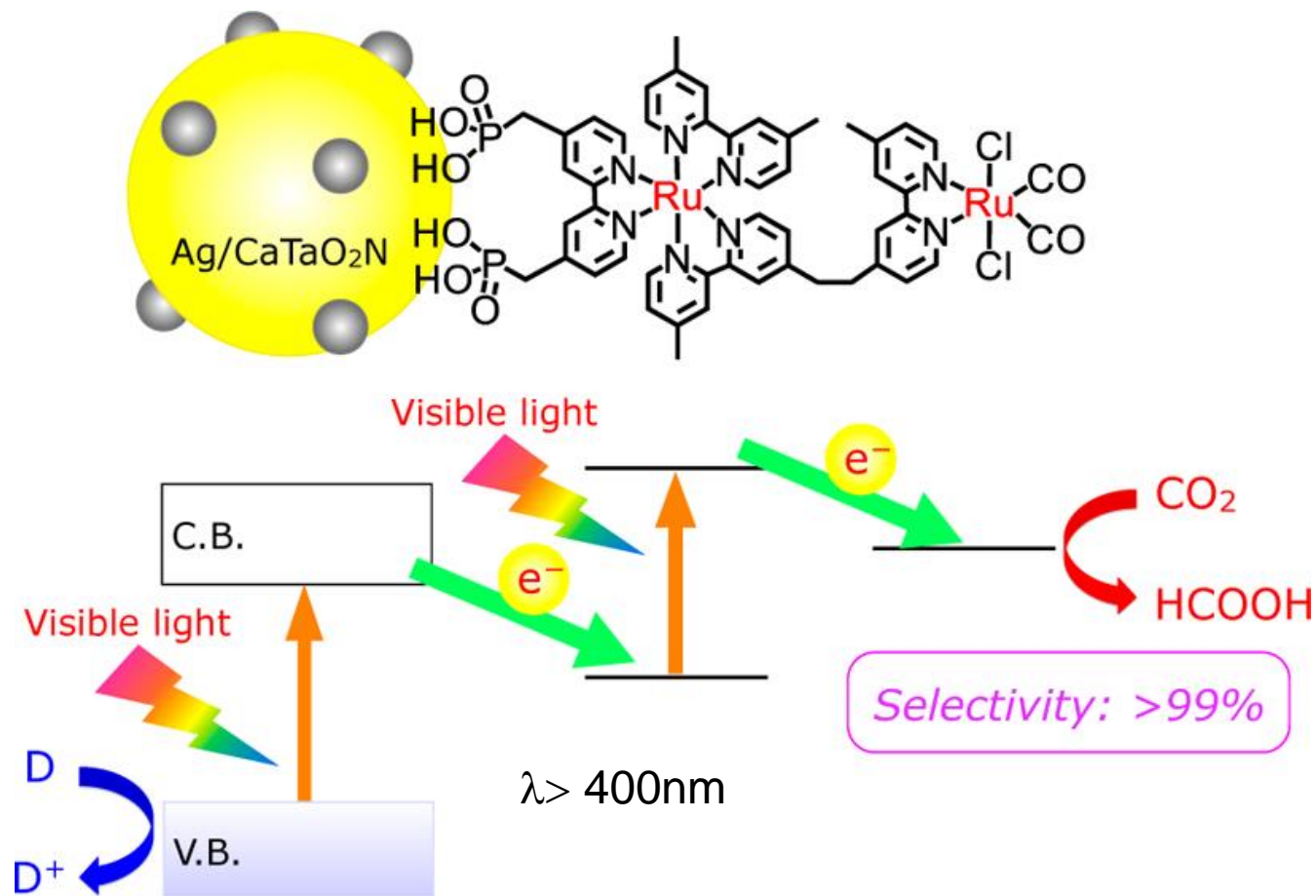


Catalizzatori a base di ossidi di titanio ottenuti per sintesi idrotermale e calcinazione, lampada UV da 300W. Oppure Pt supportato su TiO₂



XXXV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Milan, October 10-12, 2012

Selettiva Fotoriduzione CO₂ ad Acido Formico usando luce visibile

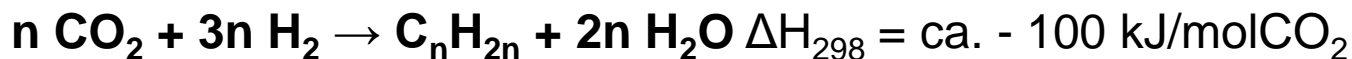


Donatore D di elettroni: trietanol ammina

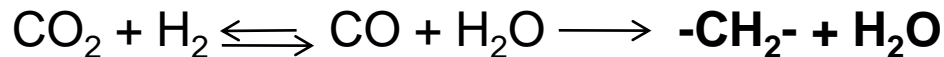
Processi di Fischer-Tropsch per la sintesi di idrocarburi

Sintesi di idrocarburi da Syngas (CO e H₂) o CO₂ e H₂

CO + 2 H₂ → -CH₂- + H₂O $\Delta H_{298}^{\circ} = \text{ca. } -150 \text{ kJ/mol}$ CO catalizzatori a base di ferro e cobalto



La produzione di idrocarburi da CO₂ e H₂ rappresenta il processo inverso della loro combustione e, quindi, meno favorito del processo da Syngas, tuttavia è conveniente dal punto di vista ambientale in quanto non contribuisce all'effetto serra (CO₂ prodotta dalla combustione utilizzata nella loro preparazione). Catalizzatori a base di ferro supportati su Al₂O₃ forniscono gli stessi prodotti della classica F-T (CO and H₂). La reazione procede con la riduzione della anidride carbonica a monossido di carbonio e acqua e gli idrocarburi a questo punto si generano tramite il classico processo di F-T:



MATERIALI PER L'ELETTRONICA, LA FOTONICA E L'ENERGETICA

SEMICONDUTTORI ORGANICI ALTERNATIVI AL SILICIO

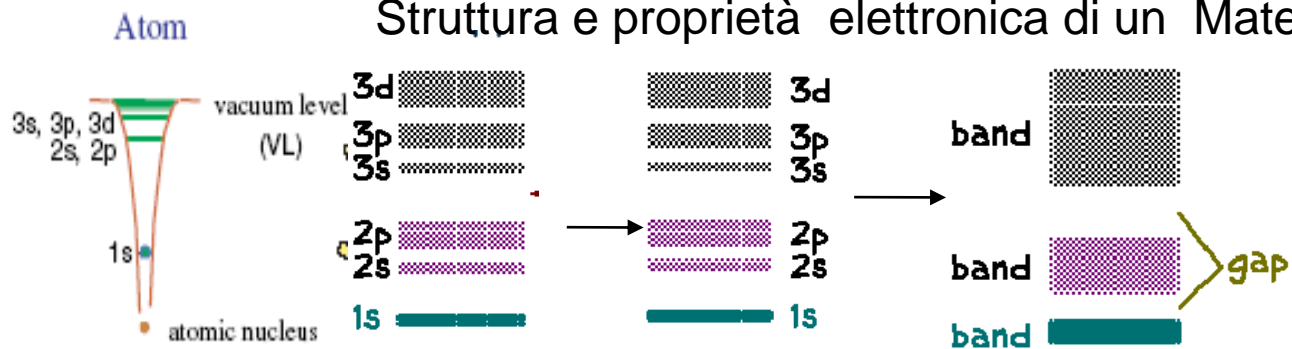
SISTEMI ELETTROLUMINESCENTI PER ILLUMINAZIONE CIVILE E PER DISPLAYS

SISTEMI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA:

- 1) CELLE FOTOCOLTATICHE ORGANICHE
- 2) IBRIDE INORGANICHE-ORGANICHE
- 3) CELLE A COMBUSTIBILE

SEMICONDUTTORI ORGANICI

Struttura e proprietà elettronica di un Materiale

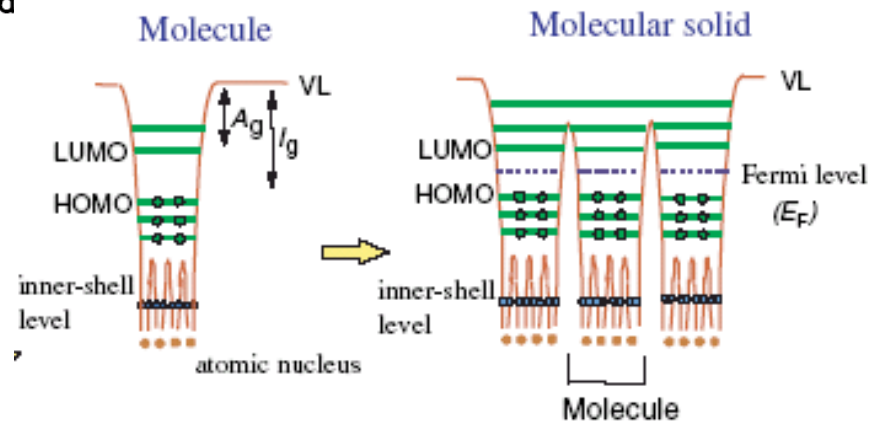
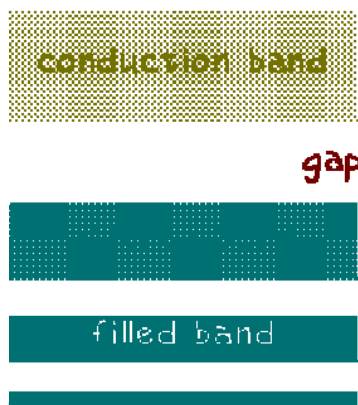
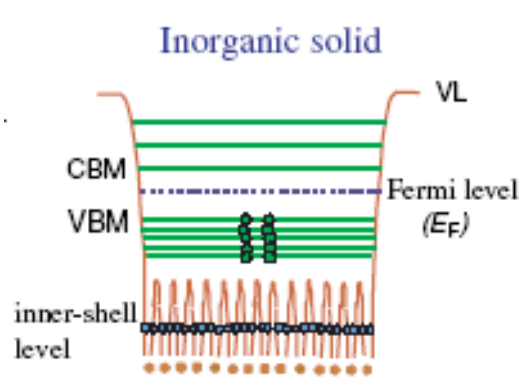


Mescolamento degli orbitali produce delle bande al posto di singoli orbitali atomici

Orbitali atomici di atomi che si uniscono per formare un materiale

La banda a più alta energia occupata da elettroni si chiama banda di valenza, mentre quella vuota e chiamata di conduzione. In chimica organica a questi concetti corrispondono i concetti di HOMO e LUMO. Nei materiali organici rimane memoria delle proprietà delle singole molecole di cui è costituito e ciò consente una modulazione delle sue proprietà agendo su quelle delle singole molecola

Valence Band, Conduction Band



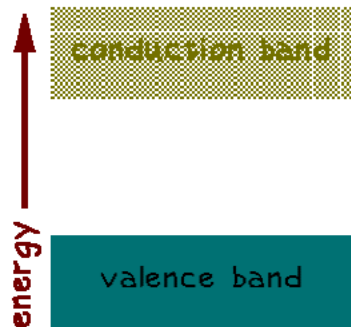
Molecola isolata

Situazione nello stato solido

Ag affinità elettronica, Ig potenziale di ionizzazione; EF livello di Fermi o la metà dell'energia tra HOMO e LUMO

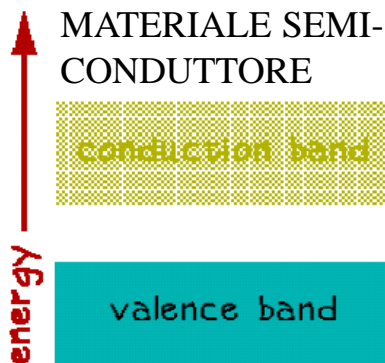
Classificazione dei materiali in base alle proprietà elettriche

MATERIALE ISOLANTE



Banda di valenza piena di elettroni con alta barriera energetica con la banda di conduzione: elettroni confinati nella banda valenza

MATERIALE SEMI-CONDUTTORE

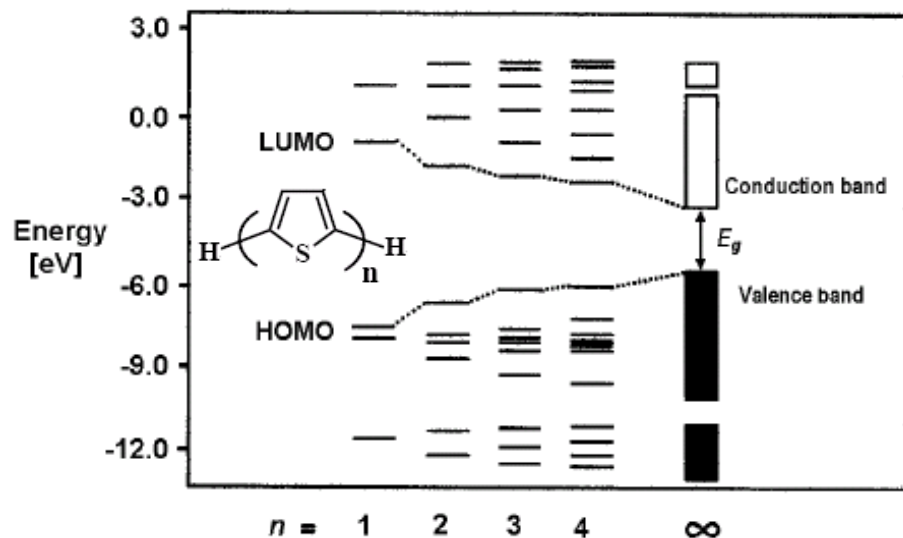
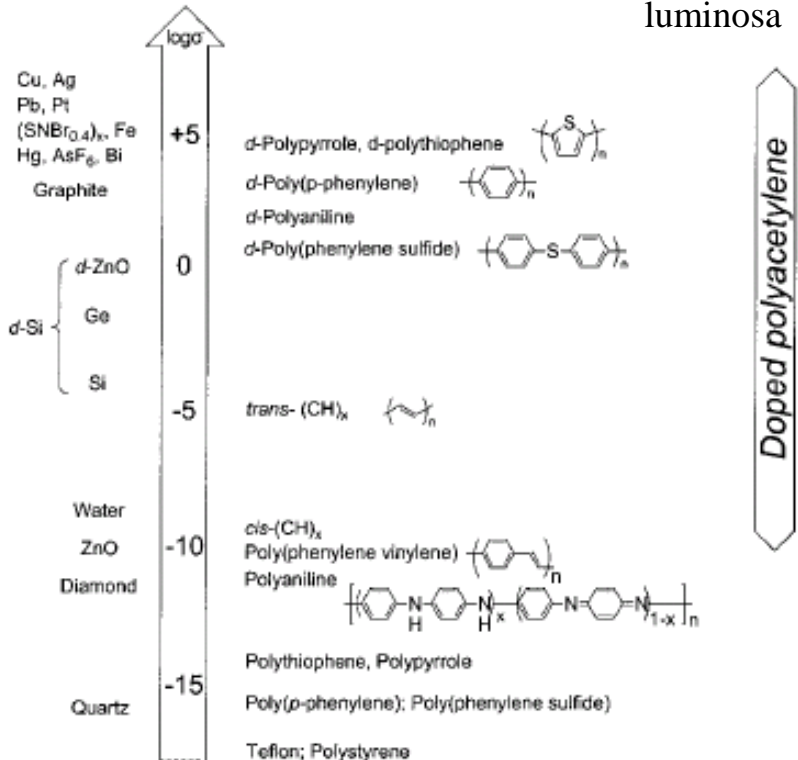


Nei semiconduttori gli elettroni sono tutti in banda di valenza, ma possono facilmente passare in banda di conduzione per stimolazione termica o luminosa

MATERIALE CONDUTTORE



Nei materiali conduttori la banda di valenza e di conduzione si sovrappongono e gli elettroni sono liberi di muoversi lungo tutto il materiale



Variazione energia in oligotiofeni all'aumentare del numero di nuclei tiofenici

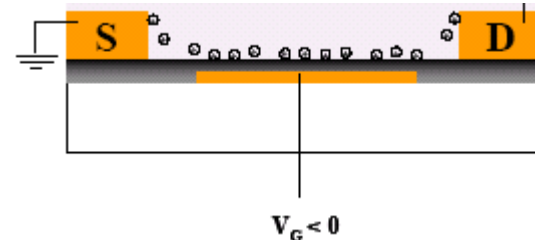
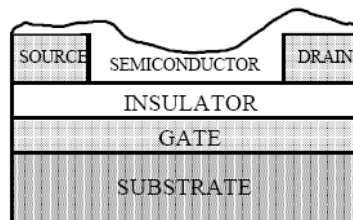
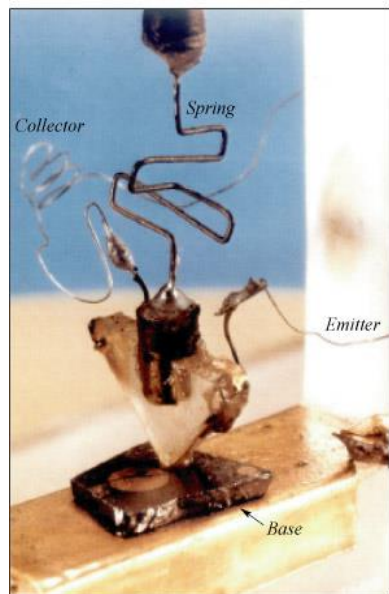
SEMICONDUCTORI

The first point contact transistor

William Shockley, John Bardeen, and Walter Brattain
Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey (1947)

Nel 1947 nasce il *transistor*, un dispositivo elettronico a base di silicio, che determina un rivoluzionario sviluppo nell'uso del computer.

1988 Primi transistor organici ad effetto campo (FET)



Purezza del semiconduttore organico

Parti per mille ↓ ↓ Parti per miliardo

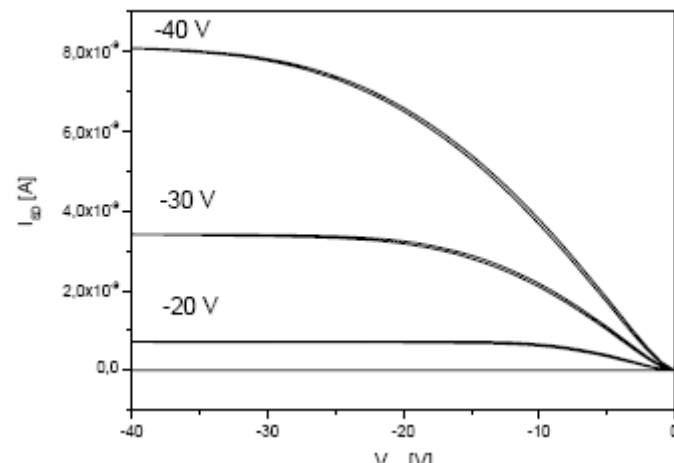
Punto di vista fisico: 99,9999999...%

↑ Parti per milione

Punto di vista chimico: 70% -90% purezza di tipo tecnico

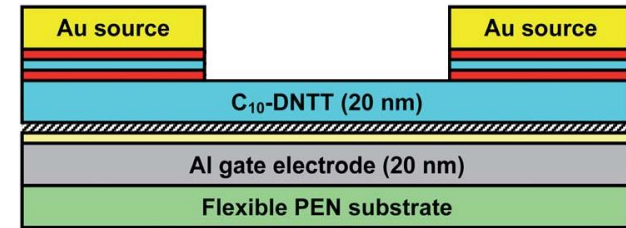
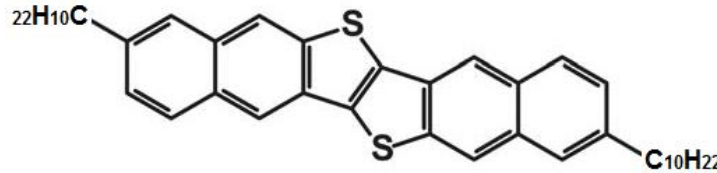
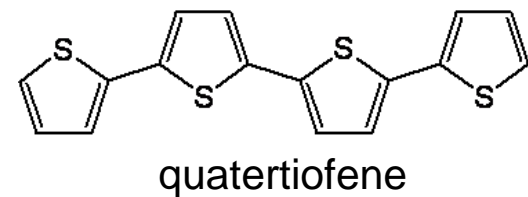
95% puro

>98% altamente puro (di solito > 99,5%)

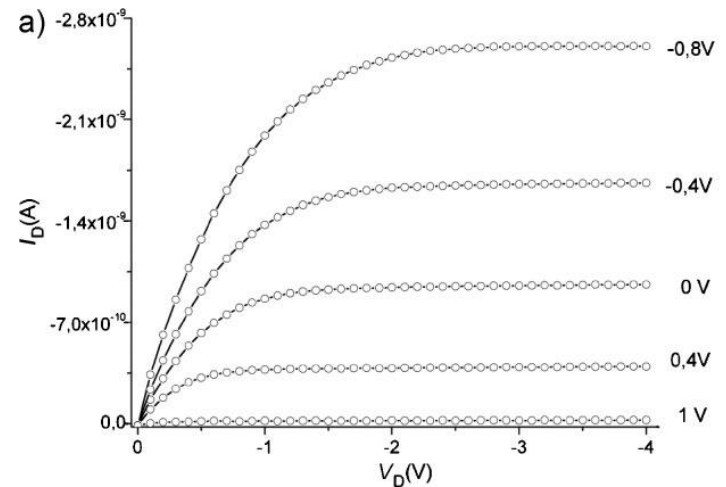
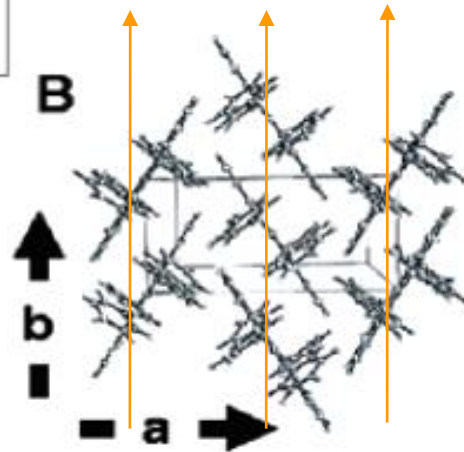
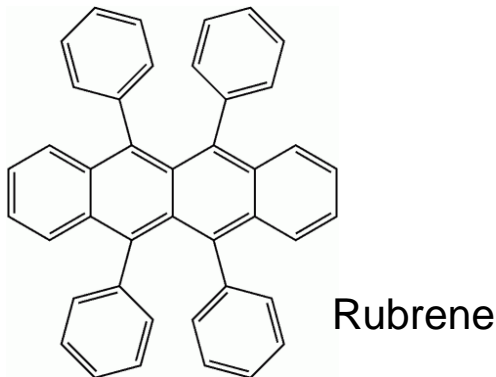
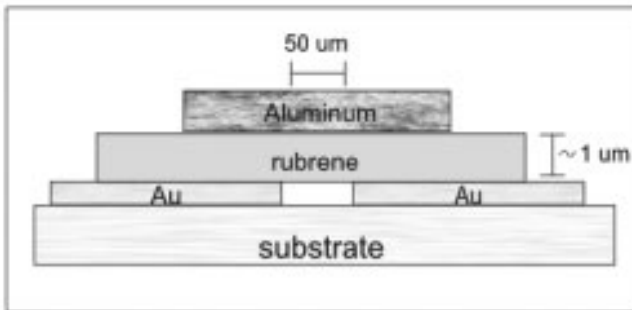


ESEMPI DI SEMICONDUTTORI ORGANICI

E' molto attiva la ricerca di sistemi organici che possano essere utilizzati in sostituzione del silicio in quanto il processo di produzione del silicio ultrapuro necessario per scopi elettronici è molto energivoro, mentre i semiconduttori organici vengono preparati mediante processi a minor consumo energetico. Attualmente le prestazioni di alcuni semiconduttori organici sono vicine a quelle del silicio trovano un potenziale utilizzo in dispositivi nei quali la velocità e le prestazioni non sono importanti (ad esempio etichette elettroniche di prodotti)

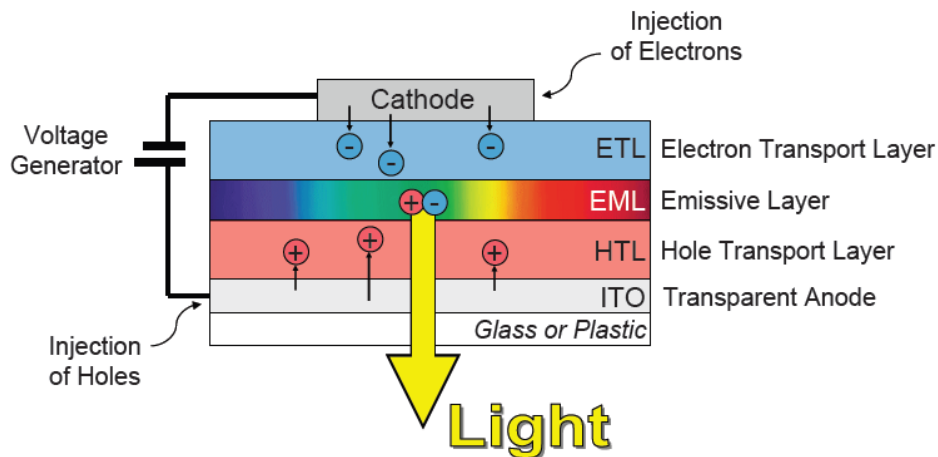
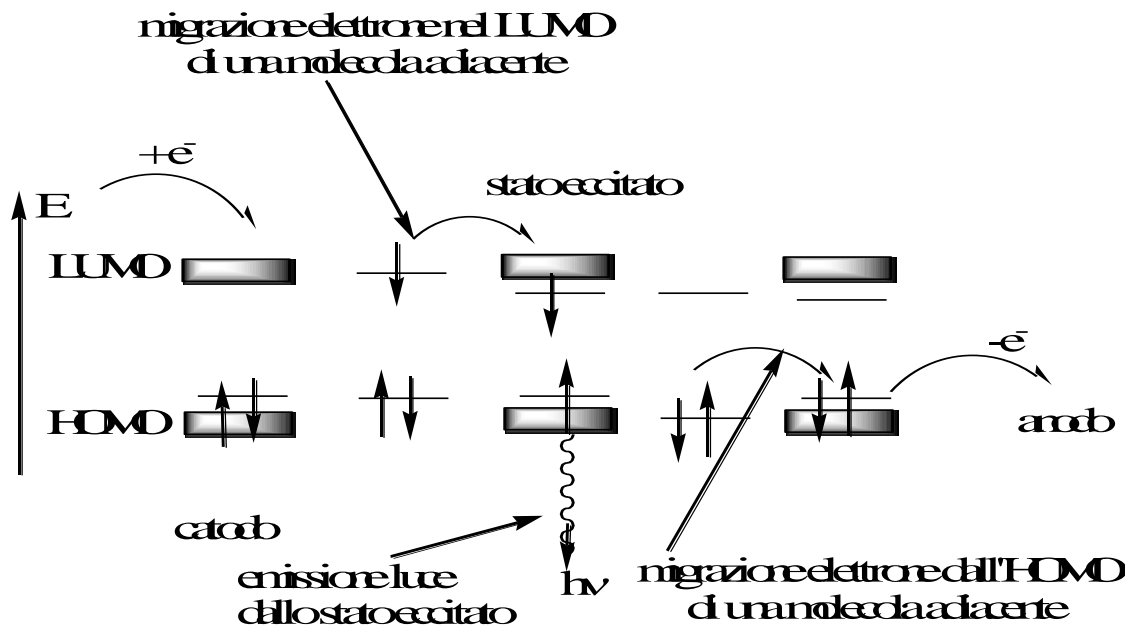


Mobilità fino $45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
comparabile a quella del silicio



Sistemi elettroluminescenti (OLED)

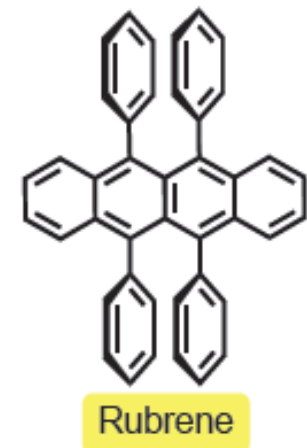
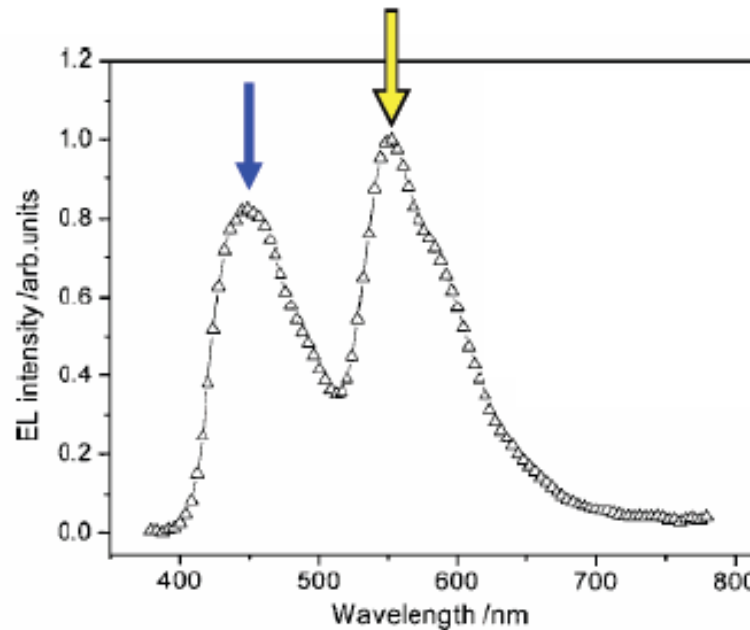
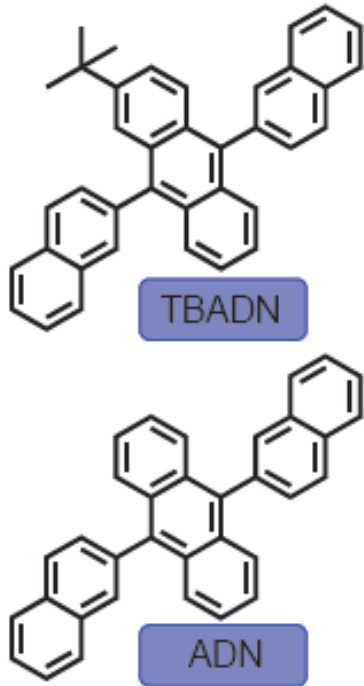
I sistemi elettroluminescenti rappresentano un altro campo di impiego dei semiconduttori organici



SISTEMI ELETTROLUMINESCENTI (OLED)

Rubrene come componente di diodi emettitori di luce bianca

0.025% Rubrene/ 2.5% TBADN/ ADN



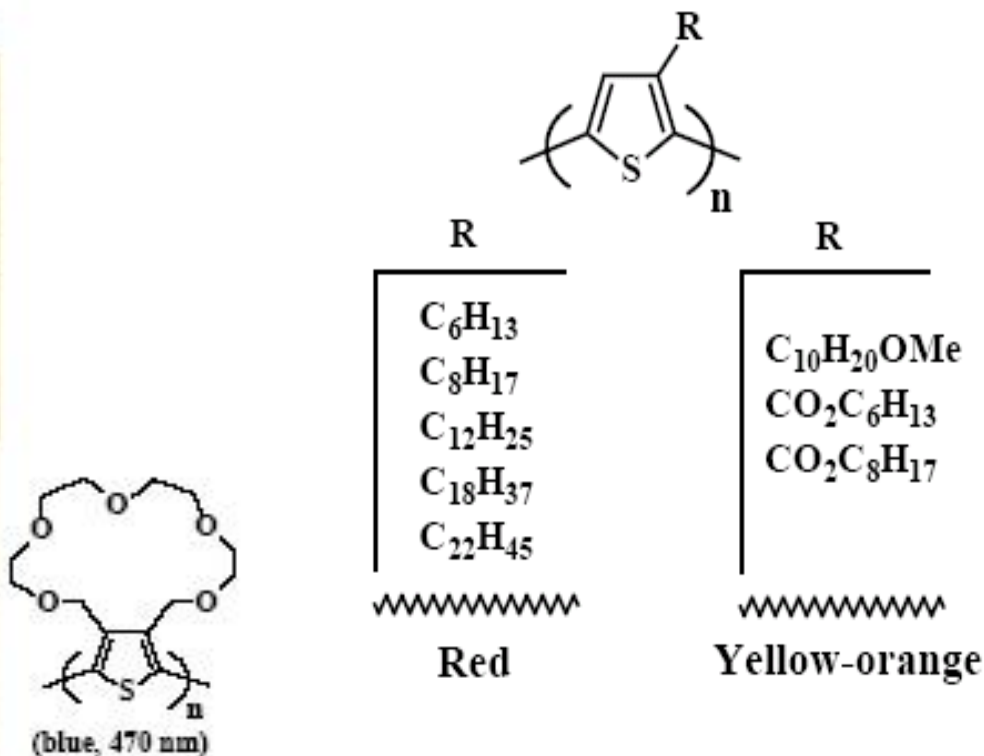
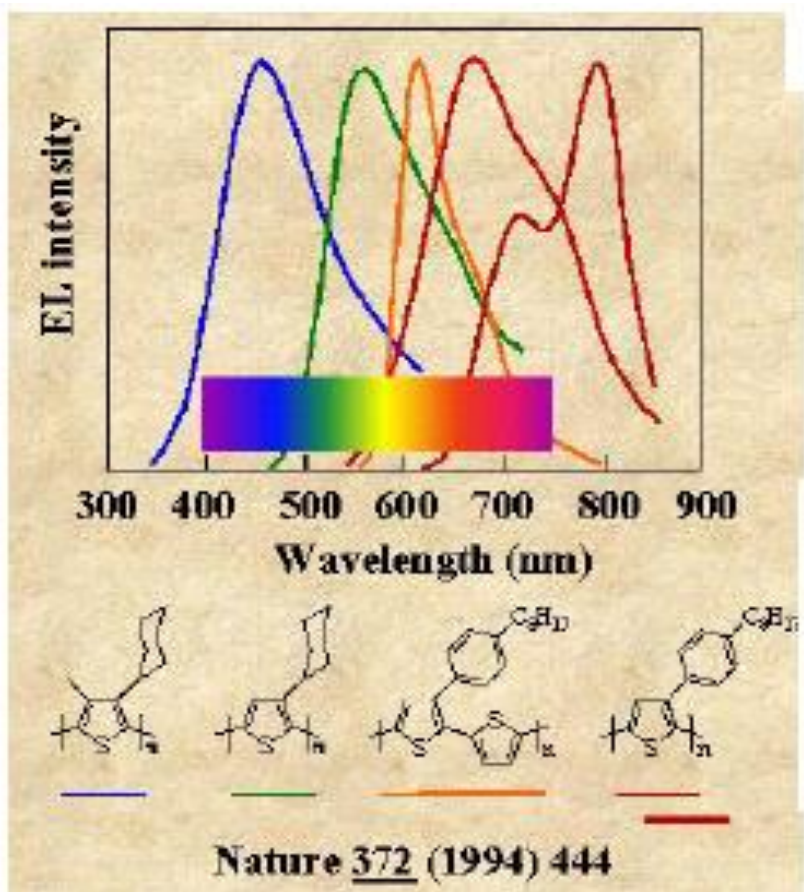
Emettitore luce giallo-arancio

Emettitore luce blu



Sistemi polimerici a base di tiofeni come emettitori pancromatici

I sistemi politiofenici rappresentano una classe molto interessante di emettitori in quanto la luce emessa può essere modulata entro un largo range di colori agendo sul numero e natura dei sostituenti in posizione 3e 4 del nucleo tiofenico.

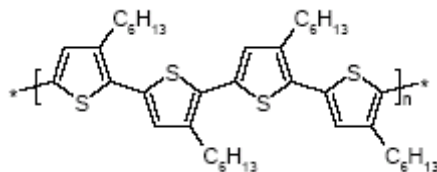


Polimeri a base tiofenica commerciali per applicazioni in display organici

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

Golden Fiber, Average M_w 20K – 50K (GPC vs PS)

$\lambda_{Abs.}$ 450 nm (THF), λ_{PL} 573 nm (THF)

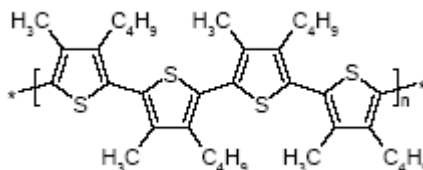


Luce emessa: arancio

Poly(3-methyl-4-butylthiophene-2,5-diyl)

Golden Fiber, Average M_w 40K – 80K (GPC vs PS)

$\lambda_{Abs.}$ 324 nm (THF), λ_{PL} 470 nm (THF)



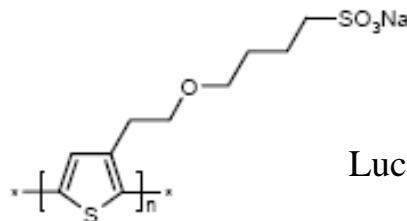
Luce emessa: blu

Poly[2-(3-thienyl)ethoxy-4-butylsulfonate] sodium salt

Yellow powder, Average M_w 100K – 1000K (GPC vs PS)

$\lambda_{Abs.}$ 435 nm (pH > 7), $\lambda_{Abs.}$ 773 nm (pH < 7)

λ_{PL} 587 nm (pH > 7)

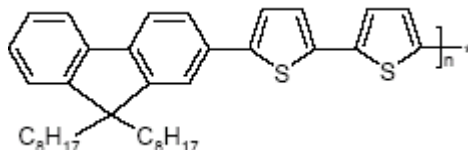


Luce emessa: arancio

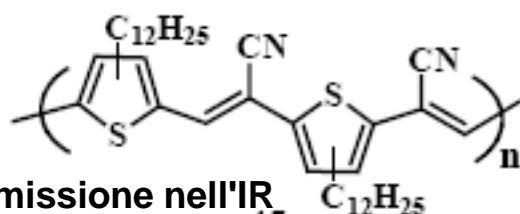
Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophene)]

Yellow powder, Average M_w 15K – 30K (GPC vs PS)

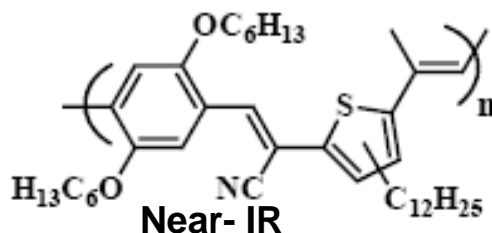
$\lambda_{Abs.}$ 450 nm (THF), λ_{PL} 492 nm (THF), λ_{PL} 552 nm (Film)



Luce emessa: arancio



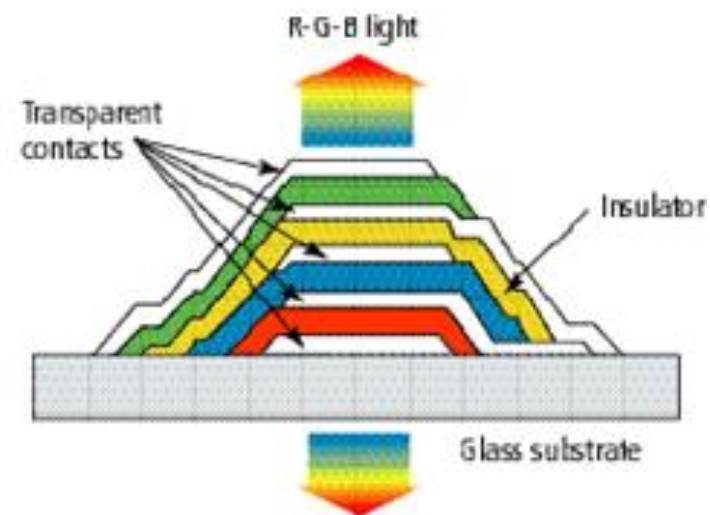
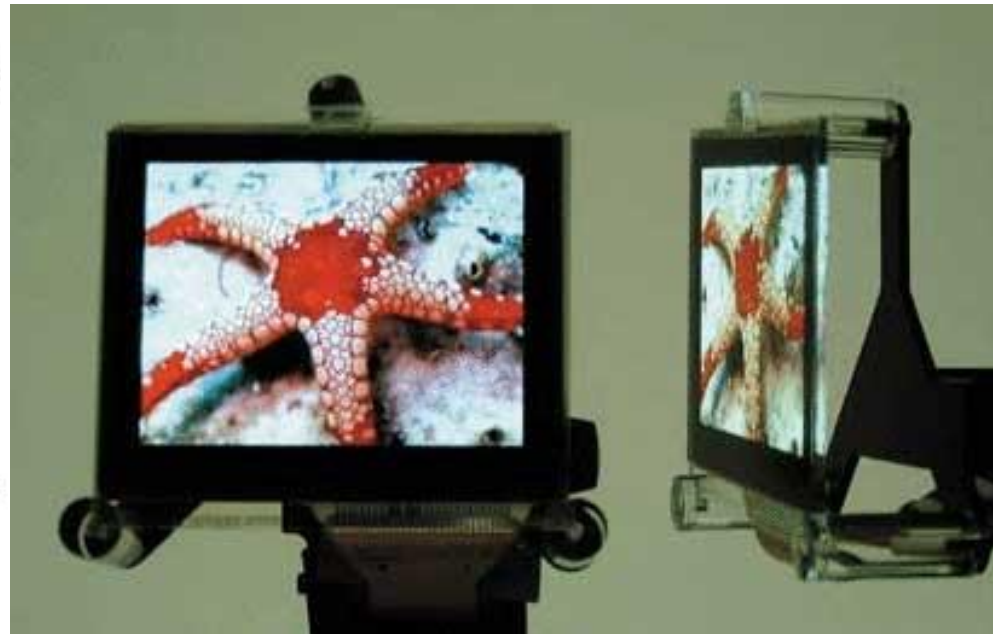
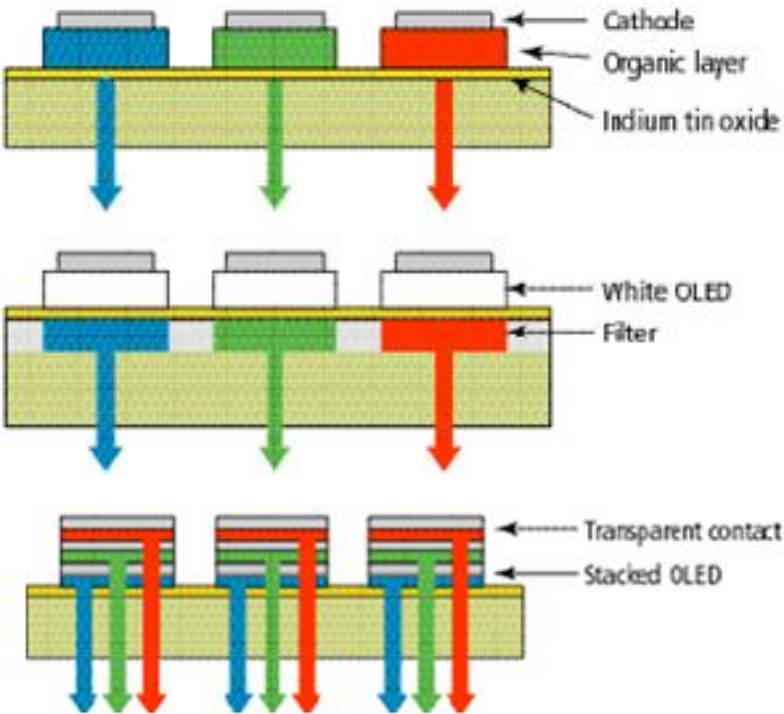
Emissione nell'IR_n



Near- IR

SISTEMI ELETTROLUNINESCENTI A LED COMMERCIALI

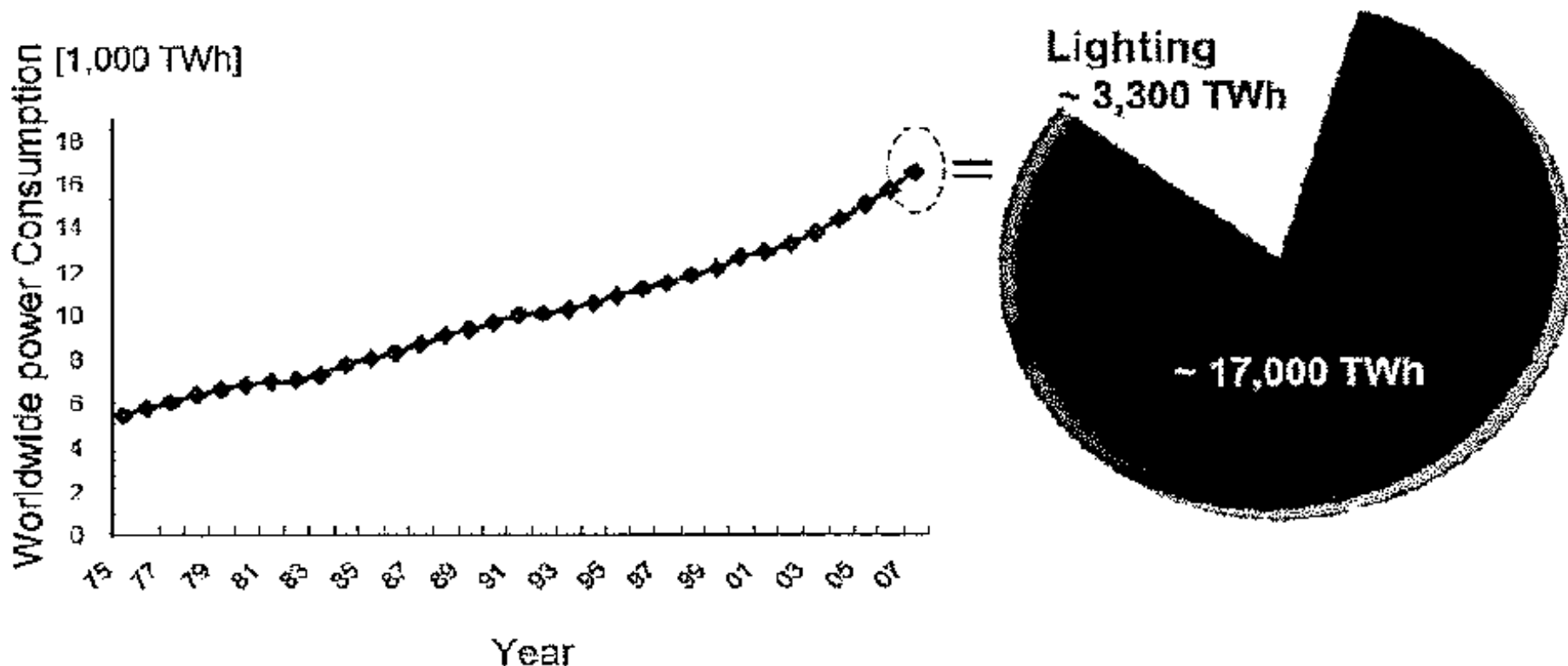
SCHERMI ULTRAPIATTI



L'importanza dell'illuminazione nella sostenibilità

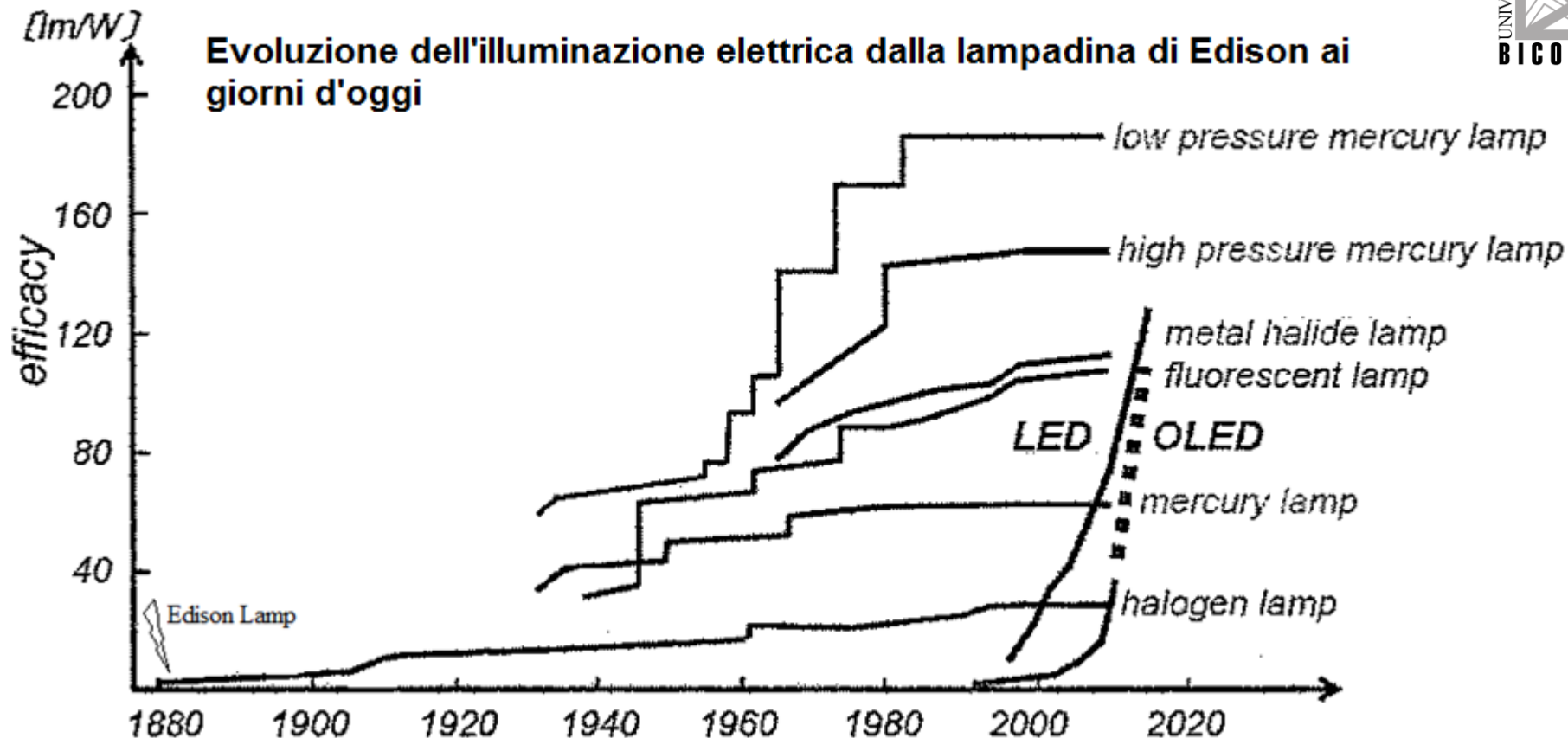
L'illuminazione civile e industriale rappresenta circa il 20% del consumo di energia mondiale e l'aumento della efficienza degli oled è un fattore strategico e cruciale per la sua ottimizzazione e riduzione.

"Lighting" Consumes about 20 % of Total Power Consumption Worldwide



Reference: Energy white paper 2010 issued by Agency for Natural Resources and Energy

Evoluzione dell'illuminazione elettrica dalla lampadina di Edison ai giorni d'oggi



Illuminazione a stato solido confronto OLED e LED

Diffusive Light Source

Directional Light Source

sottili

pannelli illuminati

spessi

Punto Luce

<1 mm

10 mm

100 mm

OLED

Superfici illuminanti a Led

matrice a LED

lampade a LED

Aspetti dell'illuminazione a OLED

Vantaggi

potenziale basso consumo di energia

uso di materiali non tossici (esempio mercurio)

molto sottili e leggeri

basso voltaggio di alimentazione

Risposte alte e facile modulazione

Basse o nulle emissioni UV e IR

buona emissione superficiale con alto CRI
(*color rendering index*)

rispetto
dell'ambiente

dimensioni e forma

Controllo
ottimale

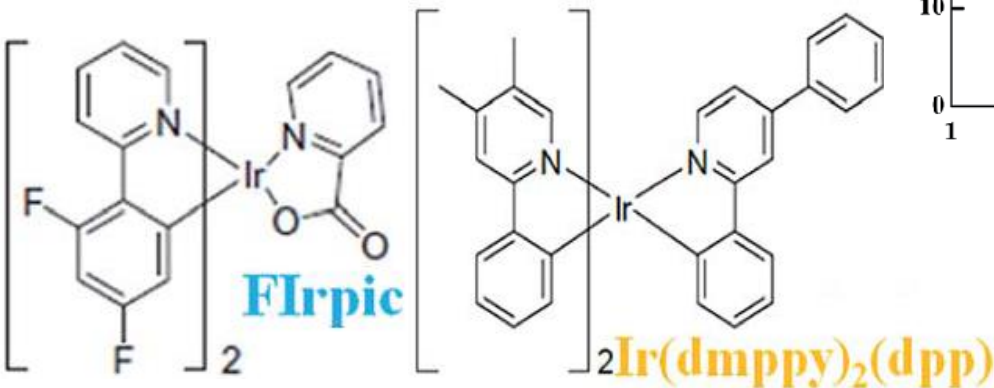
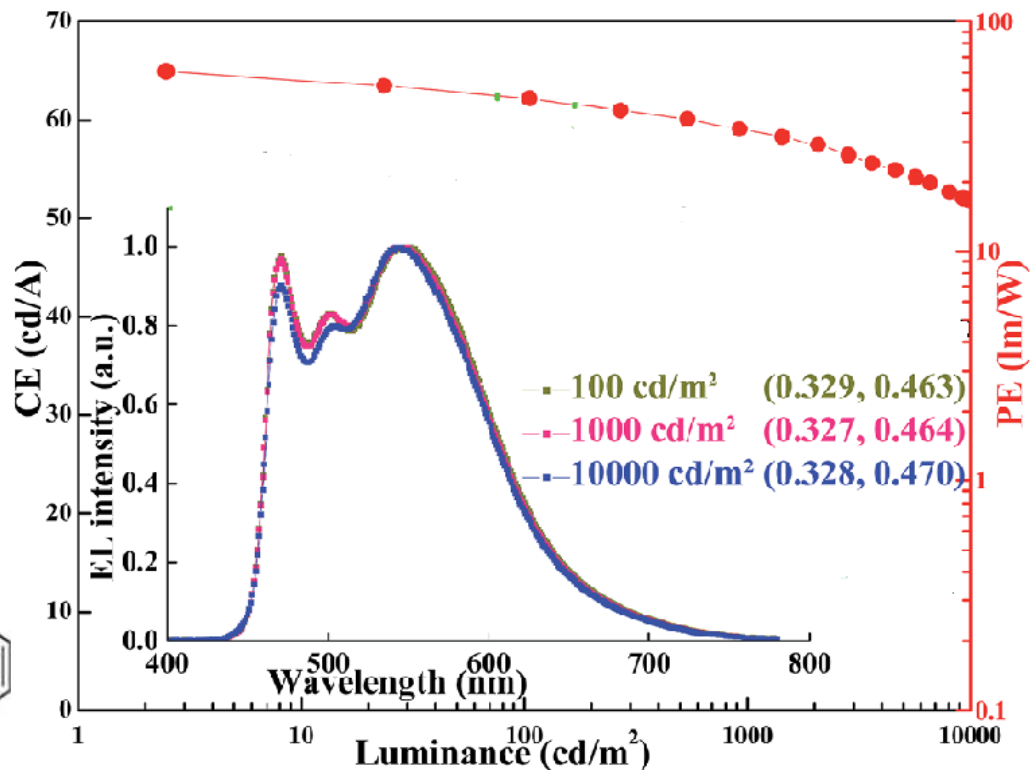
qualità della luce

Fattori importanti nella illuminazione civile e industriale

Per l'illuminazione civile e industriale (luce bianca), il mercato impone alcuni requisiti che devono essere soddisfatti contemporaneamente: alta efficienza, lunga vita a alte luminosità, qualità della luce per illuminazione e chiaramente anche bassi costi.

Le prestazioni degli attuali OLED sono lontani dal soddisfare tutti questi requisiti necessari per l'illuminazione civile e industriale, ma per applicazioni meno esigenti come la segnaletica in generale, gli oled soddisfano i requisiti richiesti dal mercato. Per luci di colore verde e rosso le prestazioni degli attuali oled sono molto buone e vicine a quelle dei led inorganici con efficienze intorno a 130 lm/W. A basse luminosità si ottengono tempi di vita di milioni di ore. Queste prestazioni sono ottenuti da emettitori per fosforescenza che forniscono un flusso di fotoni 3 volte maggiore di emettitori per fluorescenza. Luce bianca può essere ottenuta (come si è visto) dal mescolamento di luce ottenuta da emettitori a 2 o più colori ad esempio luce blu con quella gialla o combinando i 3 colori primari Rosso, Giallo, Blu (RGB). Attualmente non si dispone di emettitori per fosforescenza efficienti nel blu e i sistemi sviluppati oggi utilizzano sia emettitori per fosforescenza sia quelli per fluorescenza (emettitori per fluorescenza nel blu sono più disponibili rispetto a quelli per fosforescenza). Fortunatamente non è necessaria una grossa quantità di luce blu per ottenere buone tonalità di luce bianca. Come sistemi per la produzione di luce bianca, gli oled hanno già superato le efficienze delle lampade a incandescenza e alogene. Già nel 2007 è stato presentato (progetto OLLA) un oled con 25 lm/W e 5000 ore di vita. Attualmente il grosso ostacolo allo sviluppo degli oled per illuminazione risiede nell'alto costo di questi sistemi per un uso di massa (da 100 a 1000 volte più costosi di altri sistemi) per cui non si è ancora partiti con una vera e propria produzione.

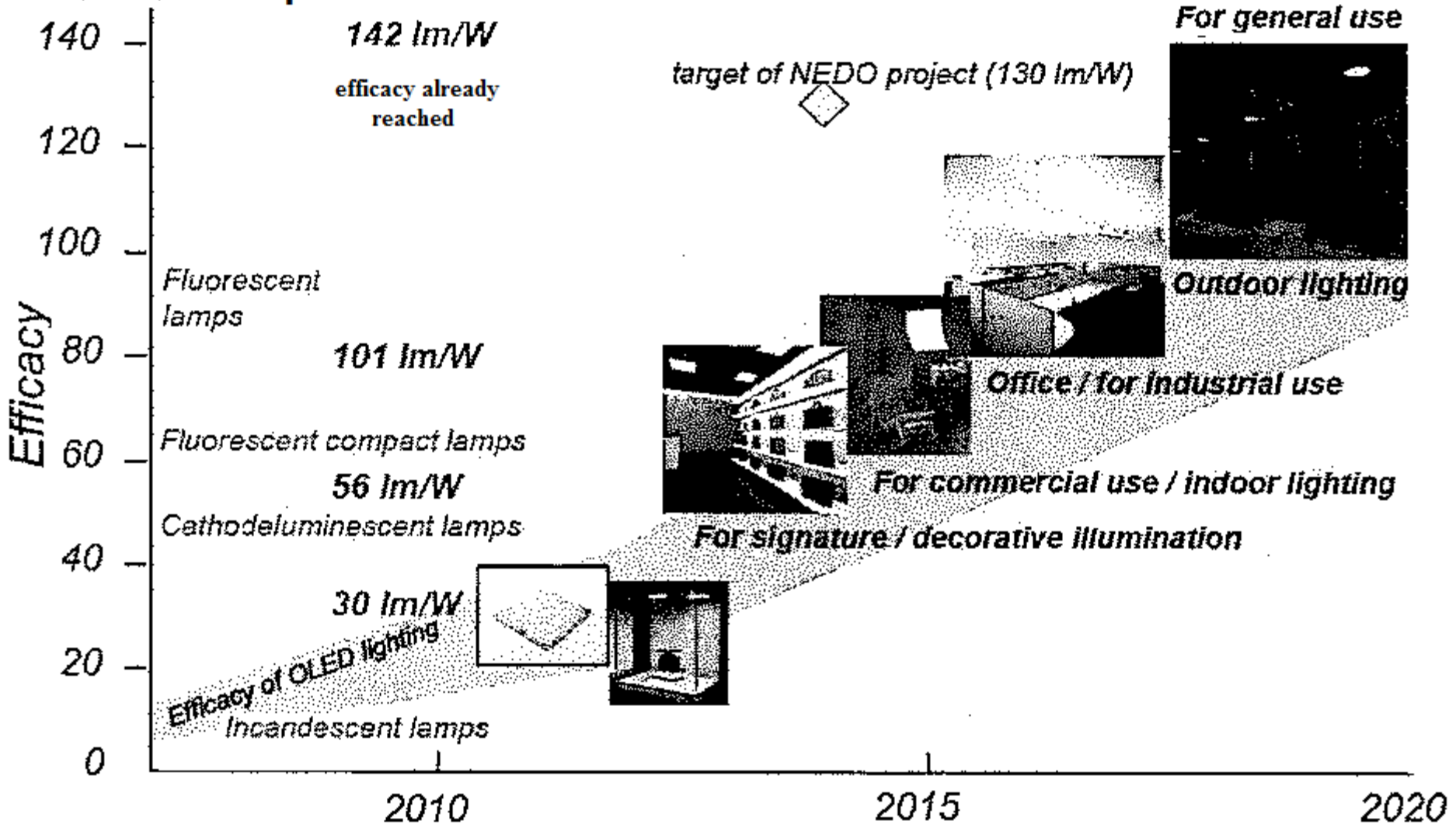
OLED bianco, flessibile ad alta efficienza luminosa (circa 70lum/W): potenziale utilizzo nell'illuminazione domestica



J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 9836–984

Questa alta efficienza in luminanza per watt e stabilità del colore bianco candida questi sistemi organometallici come potenziali sistemi per l'illuminazione domestica alternativi agli attuali LED bianchi a base di semiconduttori inorganici. Iridio è un elemento raro e molto costoso)

(lm/W) Prospettive future dell'illuminazione a base di OLED



Lista dei recenti OLED a Luce Bianca per applicazione nell'illuminazione

		Method of light extraction	CRI	Efficacy at 1000 cd/m ²	Life time (LT50) at 1000 cd/m ²	Materials R/G/B (P= Phosphorescent) (F= Fluorescent)
Panasonic (NEDO Projects)	2012	High Index Lens	85	142 lm/W	over 100,000 h	P/P/P
	2012	Out-coupling Substrate	87	101 lm/W	over 30,000 h	P/P/P
	2012	Out-coupling Substrate	82	87 lm/W	over 100,000 h	P/P/P
	2011	Out-Coupling foil	91	56 lm/W	over 150,000 h	P/P/F
	2010	Out-Coupling foil	90	42 lm/W	over 100,000 h	P/P/F
Novaled	2011	Light Scattering Layer	87	60 lm/W	100,000 h	P/P/F
Osram	2011	?	---	87 lm/W	---	P/P/P
LG Chemical	2011	?	---	53 lm/W	15,000 h	P/P/P
Philips-Konica-Minolta	2011	Out-coupling Foil	---	45 lm/W	10,000 h	P/P/P
NEC Lighting	2011	?	---	62 lm/W	> 10,000 h	P/P/P
UDC	2010	Lens/Prism	80	79 lm/W	25,000 h	P/P/P
Philips	2010	Out-coupling foil	---	54 lm/W	---	P/P/P
Hyon	2010	High Index Prism	80	113 lm/W	LT50: 30,000 h	P/P/P
University of Dresden and Novaled	2009	High Index Lens	69	124 lm/W	---	P/P/P
Idemitsu	2009	---	---	27.4 lm/W	200,000 h	P/P/F
NEC Lighting (NEDO project)	2009	---	87	31.8 lm/W	---	(P/P/P)
UDC	2008	Prism	~ 70	102 lm/W	8,000 h	P/P/P
BASF/Osram	2008	---	>75	100 lm/W	---	P/P/P
OLLA Project	2008	High Index Substrate	---	51 lm/W	10,000 h	P/P/F

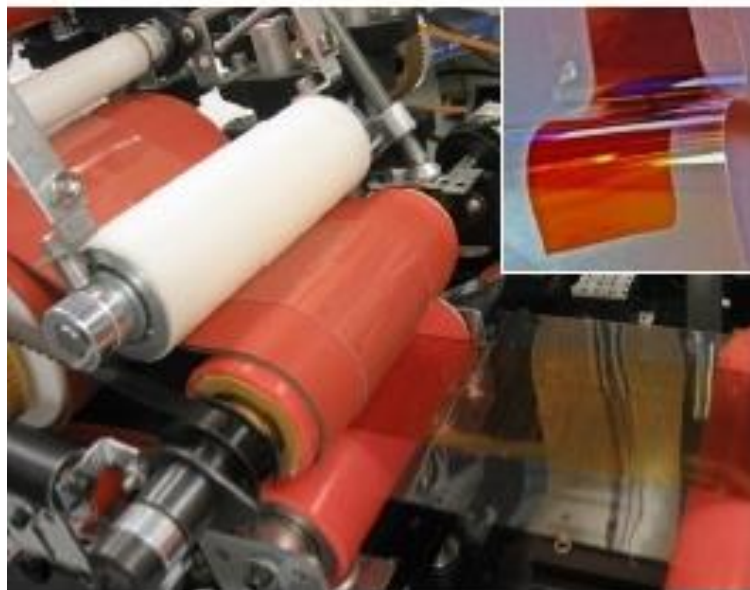
CONFRONTO FRA ALCUNI SISTEMI DI ILLUMINAZIONE

categoria	Tipo	Efficienza (Lumen/W) o PE
Combustione	candela	0,30
incandescenza	Lampada tungsteno (220V) 100W (1380 lumen)	13,80
Led	Led Bianco, Led attacco a vite da 40W (circa 3133 lumen)	Da 10 a 300 78.33

L'unità di misura fotometrica della potenza luminosa è il Lumen mentre l'efficienza luminosa è la potenza luminosa per Watt. Un Led da 40 W ha una potenza luminosa di circa 3 volte quella di una lampada a incandescenza da 100W ma una efficienza luminosa di circa 6 volte. Grossa parte di questa differenza sta nella componente infrarossa decisamente maggiore per la lampada a incandescenza. La luminanza è la misura fotometrica dell'intensità luminosa per unità di area della luce che viaggia lungo una certa direttrice e cade entro un certo angolo solido. Nel sistema SI l'unità di misura della luminanza è la candela/m². In altri sistemi si usa il "nit" mentre nel sistema CGS si usa lo "stilb" che è uguale a una candela/cm² o 10 kcd/m².

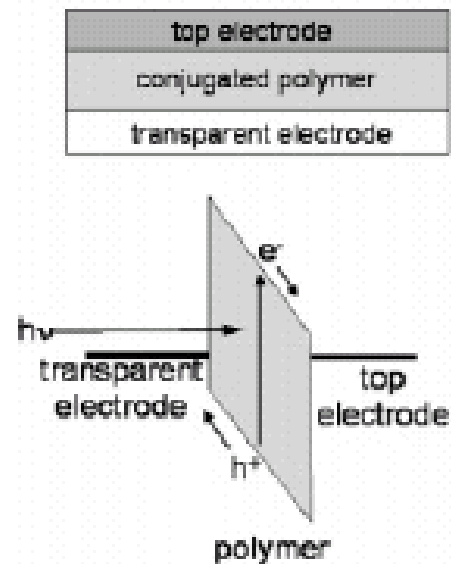
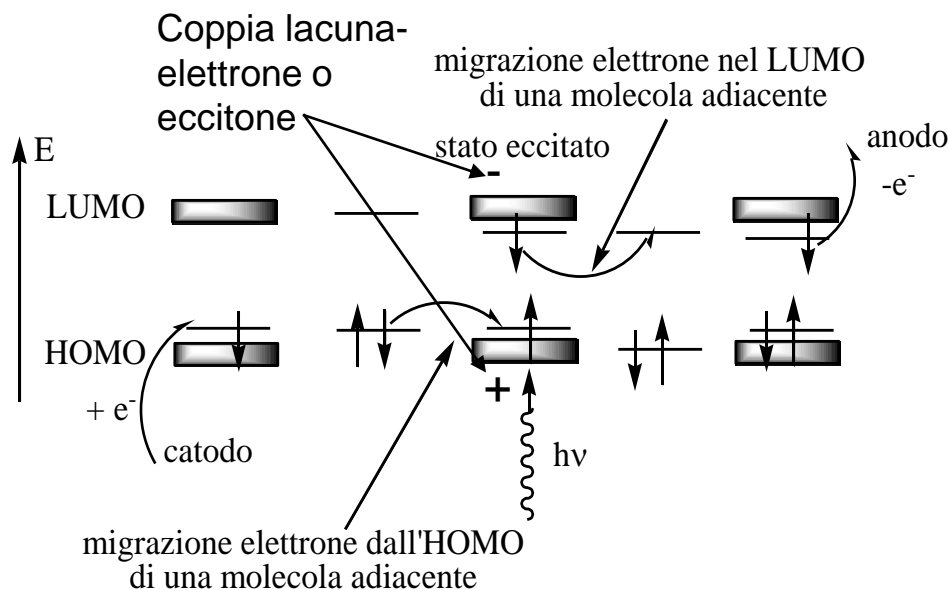
Celle fotovoltaiche organiche

- Flessibilità (tecniche di produzione Roll to Roll)
- Elaborabilità (Deposizione da soluzione)
- Materiali economici (materiali organici hanno procedure di preparazione e costi decisamente più bassi di quelli inorganici, meno energivore)
- Vari colori (assorbimento in diverse regioni dello spettro luce solare mediante una agevole modifica della struttura e natura del materiale)

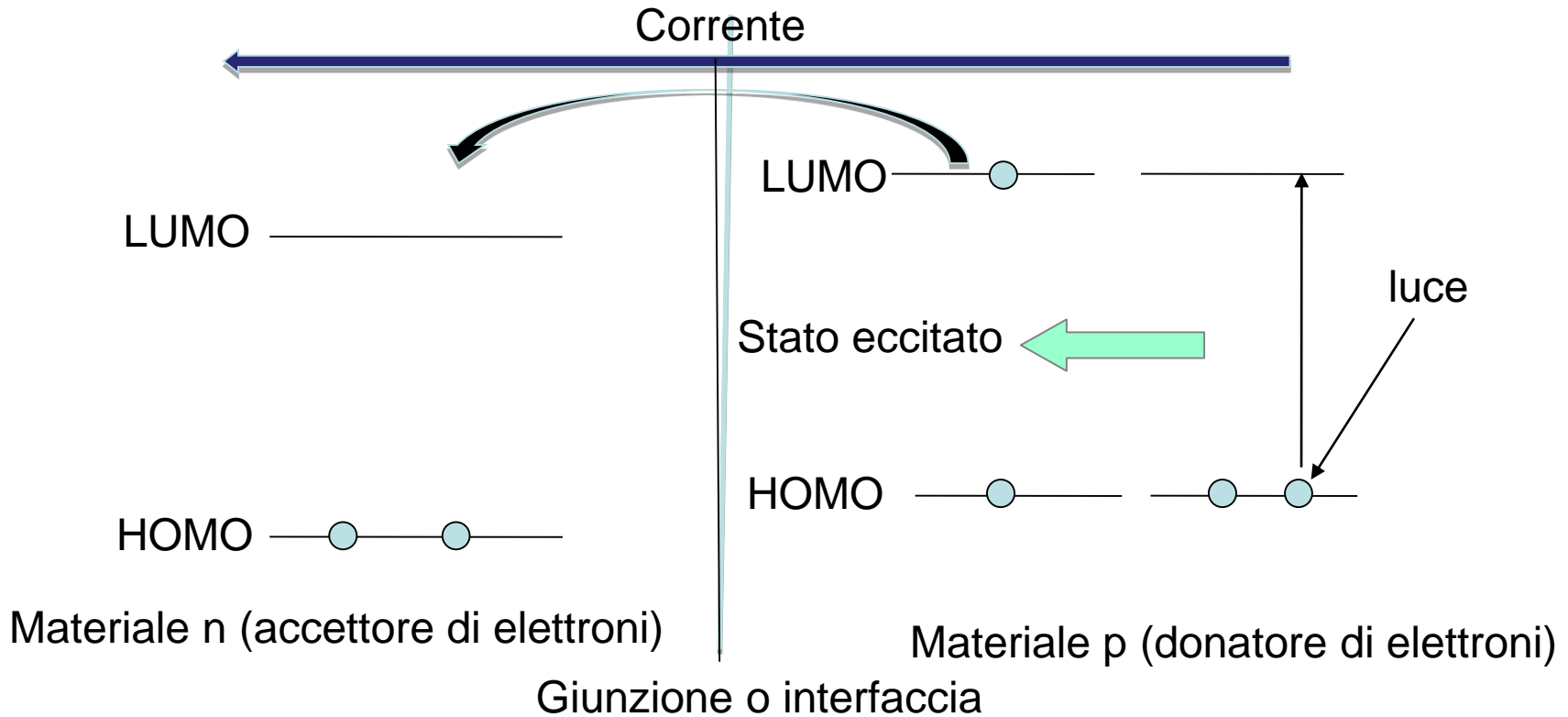


Sistemi fotovoltaici organici

IL PROCESSO FOTOVOLTAICO E' L'INVERSO DI QUELLO VISTO NEI MATERIALI ELETTROLUMINESCENTI



L'effetto fotovoltaico dal punto di vista fotochimico



L'effetto fotovoltaico è in effetti una ossido-riduzione fotoindotta nel quale un elettrone promosso dalla luce nel LUMO di una molecola (chiamata donatrice di elettroni) viene successivamente trasferito nel LUMO di un'altra (chiamata accettrice di elettroni). Il LUMO dell'accettore deve avere una energia più bassa di quella del donatore.

Due sono le principali tipologie di sistemi fotovoltaici organici:

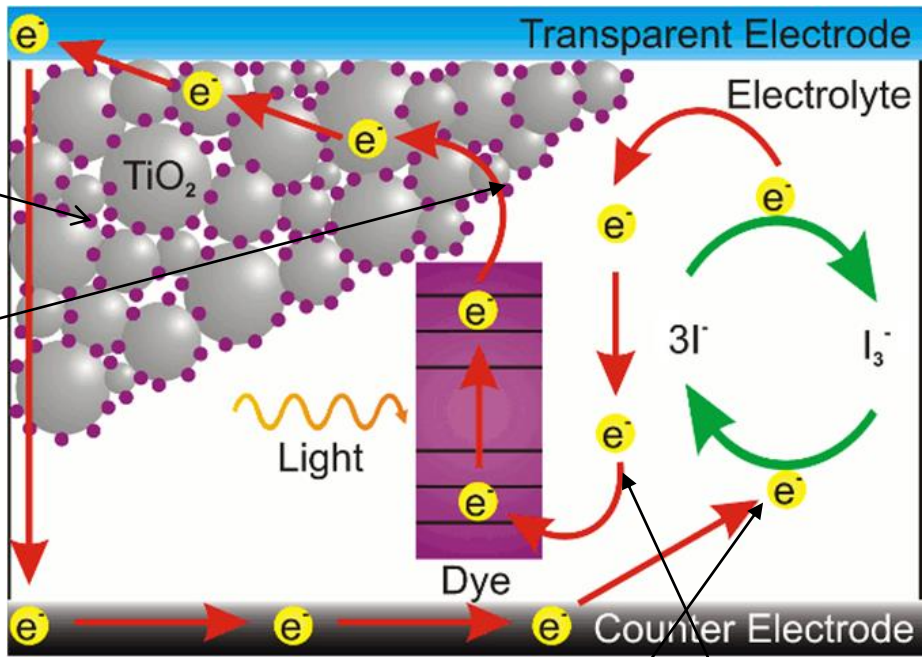
Celle a colorante o di Graetzel

Celle a eterogiunzione

Cella di Graetzel

Molecole di colorante adsorbite sul TiO_2

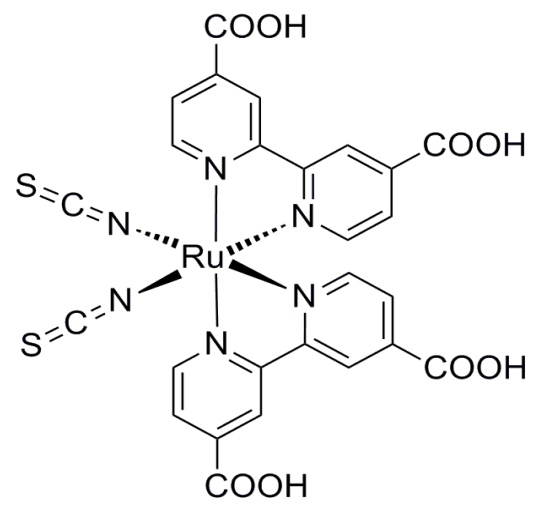
Trasferimento elettronico da colorante a TiO_2



Riduzione elettrolita

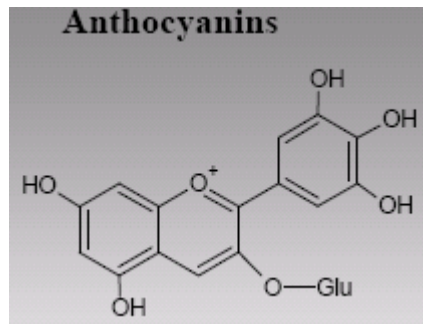
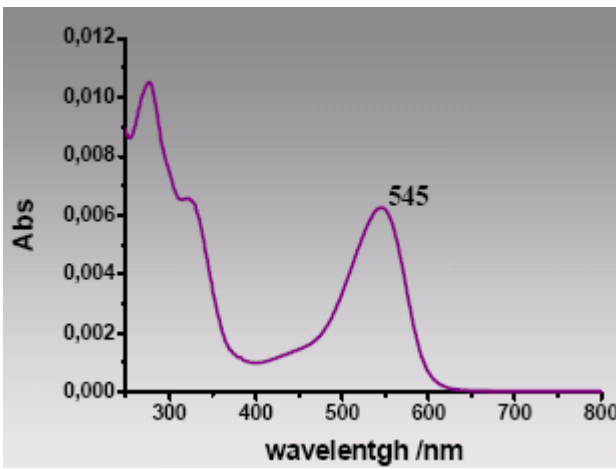
Riduzione del colorante

Efficienza >10%



Alcuni coloranti naturali utilizzabili in celle di Graetzel

Coloranti a base antocianinica



radiccio



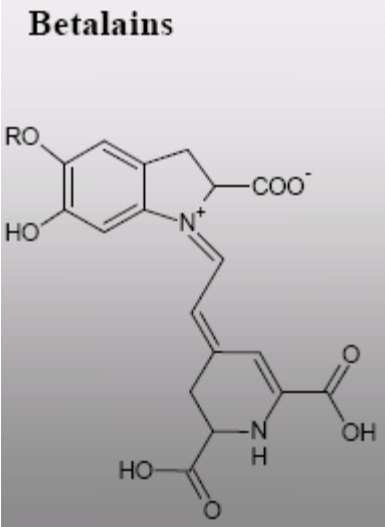
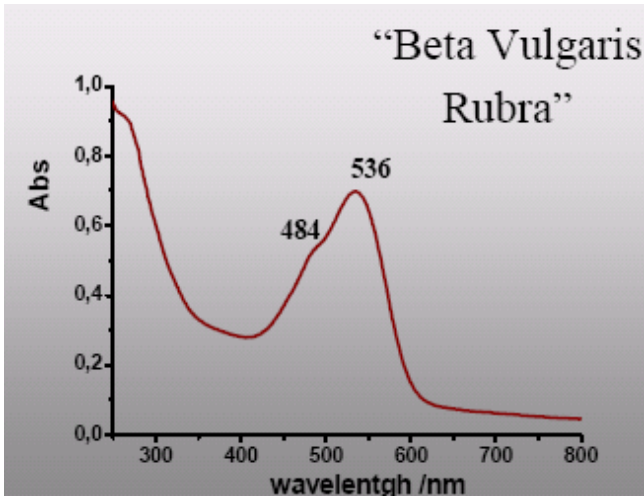
Mirtilli



Uva

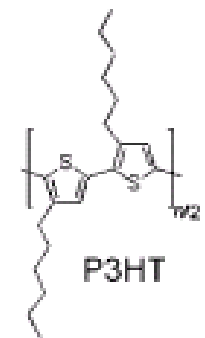
Coloranti a base di Betalaine

Barbabietola rossa

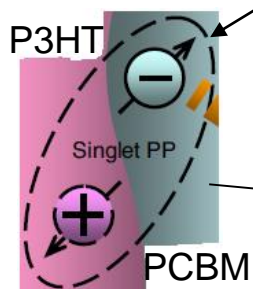


Fichi d'India

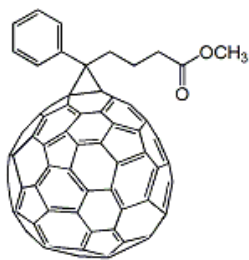
Cella a eterogiunzione massiva



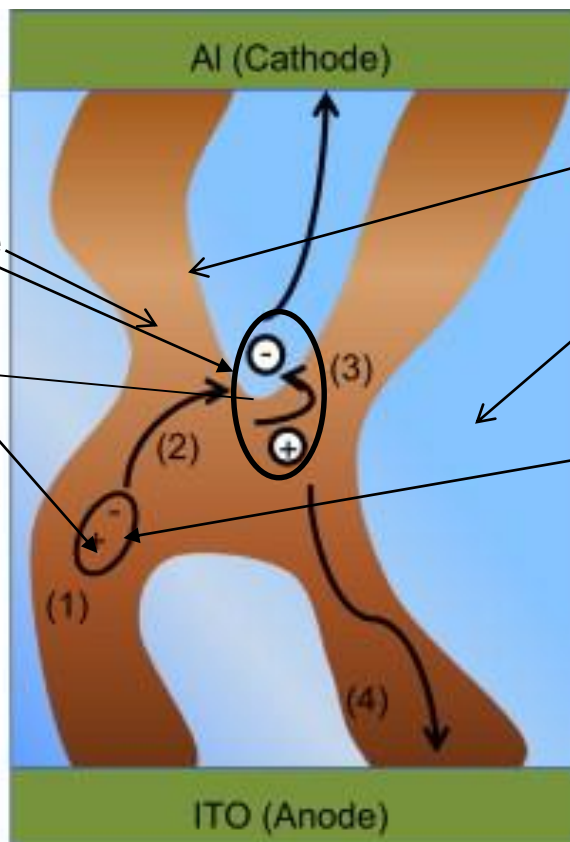
Polarone generato all'interfaccia



P3HT componente donatore $h\nu$

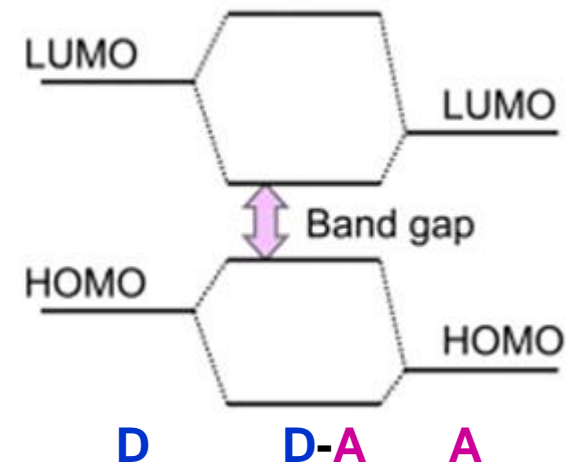
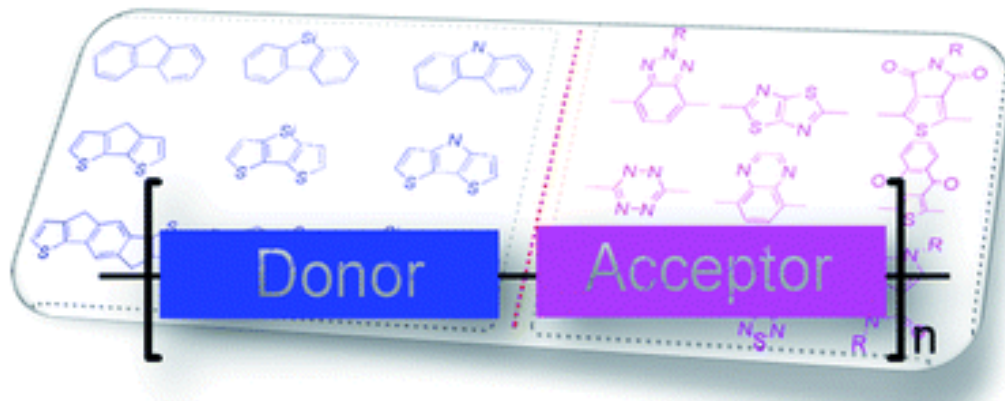


- 1) Photon Absorption
- 2) Exciton Diffusion
- 3) Charge Transfer
- 4) Carrier Transport

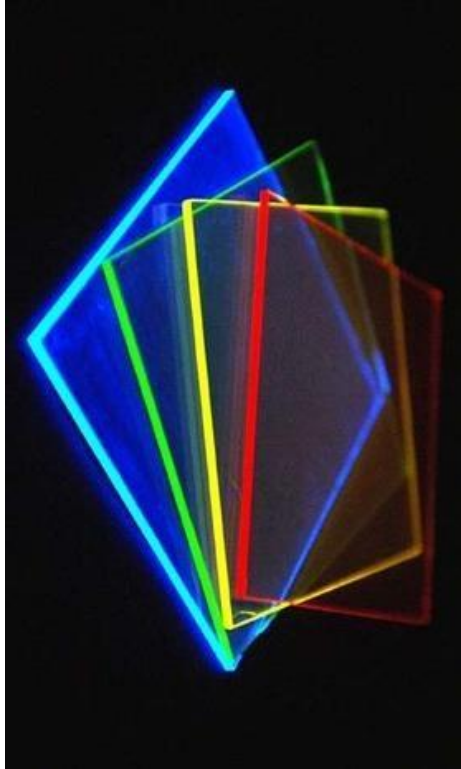


Celle ad eterogiunzione di nuova generazione: Polimeri Donor-Acceptor

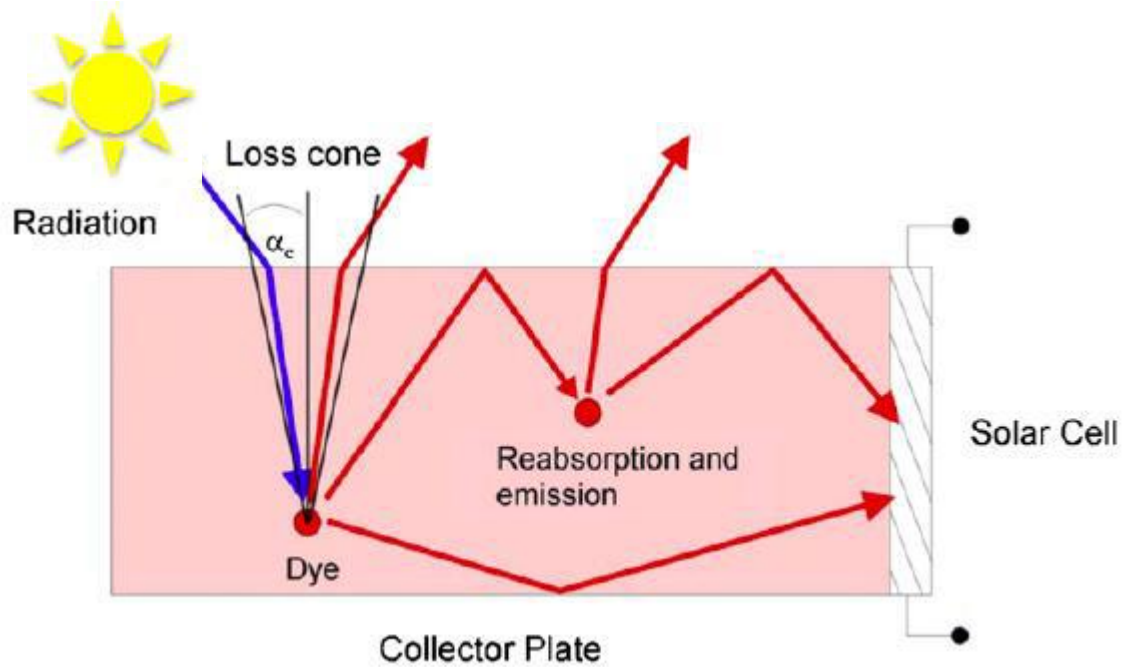
I polimeri utilizzati nelle celle ad eterogiunzione di ultima generazione si basano sul concetto di avere nel loro interno unità elettrone-povere (acceptor) unite ad unità elettronricche (Donor) in quanto questa soluzione consente di intercettare una porzione più ampia della radiazione elettromagnetica e in ultima analisi questa possa essere in grado di venire convertita in energia elettrica.



CELLE FOTOVOLTAICHE A CONCENTRAZIONE DELLA LUCE SOLARE



Smart Windows



"Luminescent and optical materials for sustainable energy applications"

"Sub nanosecond dynamics in luminescent materials"

TUDelft

TUDelft

Finestre o Lucernai dotati di celle fotovoltaiche





Sistemi fotovoltaici organici

Efficienza e Stabilità

Attualmente le efficienze in termini di elettricità prodotta rispetto alla luce assorbita di celle fotovoltaiche organiche è nei sistemi migliori di poco superiore al 10%, contro un 20-30% di quelle al silicio. Questo significa che molto si deve ancora fare per avere sistemi competitivi a base organica. Tuttavia queste efficienze sono commercialmente interessanti in virtù di applicazioni di bassa potenza, anche grazie alla loro leggerezza e bassi costi di produzione. Tra i problemi principali ancora da risolvere per una commercializzazione su ampia scala è la relativa scarsa stabilità temporale dei sistemi organici. Questi infatti, se non adeguatamente stabilizzati, subiscono processi di fotodegradazione ossidativa che non esistono nelle celle a semiconduttori inorganici. I sistemi organici devono essere incapsulati per proteggerli dagli agenti atmosferici (ossigeno e umidità) e non ultimo dall'aggressione da parte di microorganismi che, nelle molecole organiche, spesso trovano una fonte di alimento.

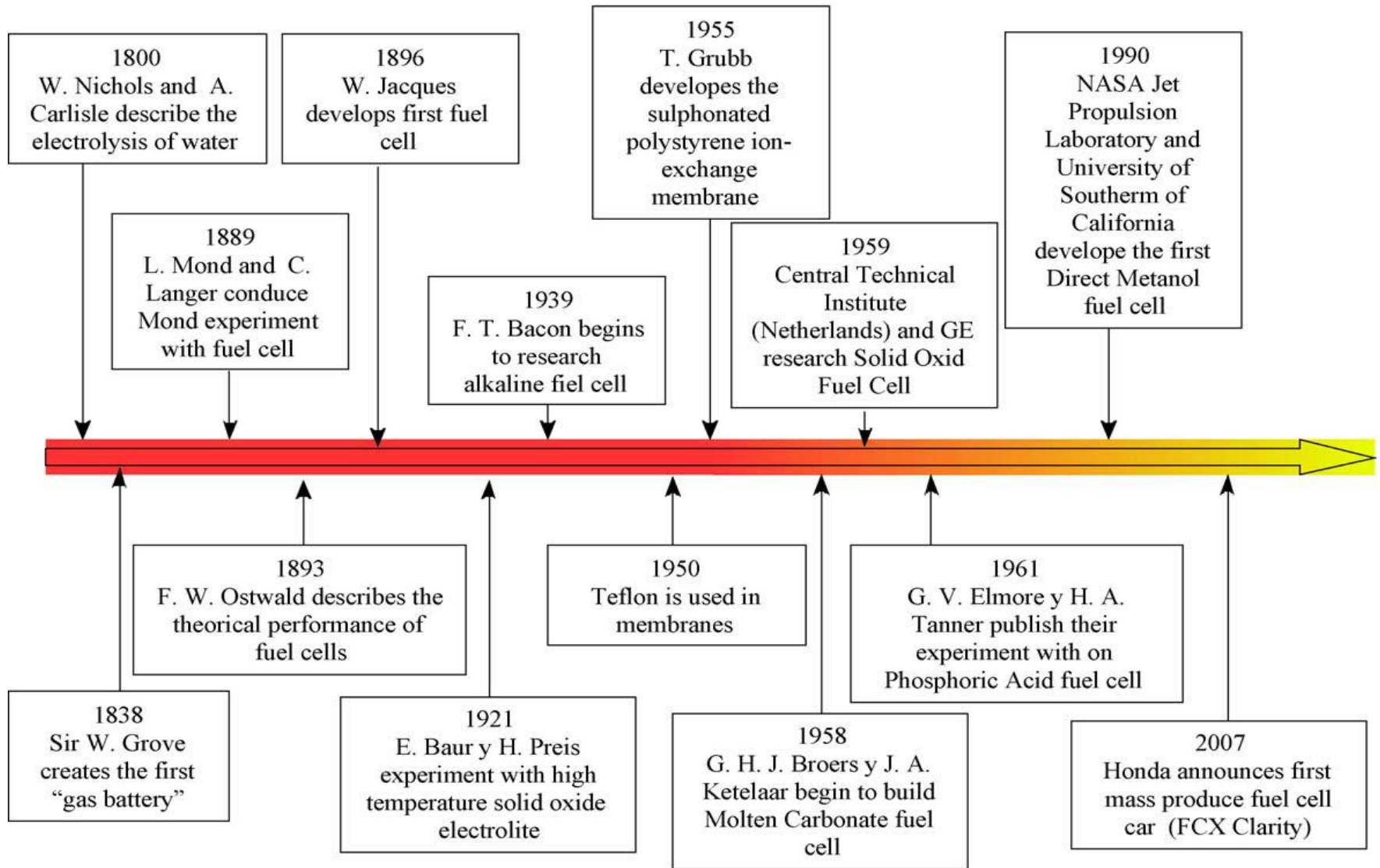


Celle a combustibile

Un cella a combustibile è un dispositivo che converte energia chimica contenuta in un combustibile in energia elettrica mediante una reazione di ossidazione (idrogeno per la maggior parte) a opera di un ossidante (in genere aria o ossigeno). Le celle a combustibile differiscono dalle batterie per il fatto che necessitano un apporto continuo di combustibile per sostenere la reazione chimica e la produzione di elettroni, mentre nelle batterie i reagenti sono già presenti in essa e reagiscono per generare la forza elettromotrice o la corrente elettrica. Le celle a combustibile producono continuamente energia finché la cella viene alimentata dal combustibile e comburente. Ci sono molti tipi di celle a combustibile, ma tutte sono composte da un anodo, da un catodo e da un elettrolita che garantisce il movimento delle specie cariche (di solito H^+) tra i due elettrodi della cella. Sia l'anodo che il catodo contengono di solito catalizzatori necessari alla ossidazione del combustibile fornendo atomi carichi positivamente (H^+) ed elettroni. Gli elettroni, muovendosi dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno, producono lavoro elettrico. Al catodo, i protoni e l'ossigeno, ridotto dagli elettroni provenienti dall'anodo, si combinano per formare acqua. Le celle a combustibili si distinguono primariamente per il tipo di elettrolita e per il tempo di avvio della cella. Quest'ultimo va da 1sec per le celle che usano idrogeno come combustibile ((PEM o celle a membrana o PEMFC) fino a 10 min per le celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC). Singole celle a combustibile producono mediamente una tensione tra i 0,7V e un 1V e, per ottenere le tensioni necessarie, queste vengono collegate in serie, mentre in parallelo per ottenere le correnti richieste. L'efficienza energetica delle celle a combustibile varia generalmente tra il 40 e il 60% e può arrivare fino all'85% nei sistemi ottimizzati nel recupero e utilizzo del calore prodotto dalla cella.

Il mercato delle celle a combustibile è in continua crescita e la Pike Research ha stimato che nel 2020, 50GW saranno prodotti da celle a combustibile .

Evoluzione storica delle celle a combustibile

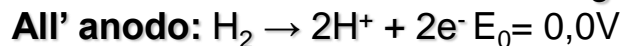


Celle a combustibile a membrana a scambio protonico

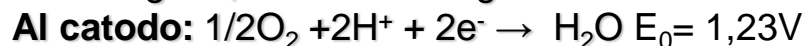
Celle a combustibile a membrana a scambio protonico note anche come celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica (PEM) o (PEMFC), sono un tipo di celle sviluppate per applicazioni nel trasporto oltre per sistemi fissi. Lavorano a temperature tra 50 i 100 °C, a pressioni relativamente basse e sono le candidate principali nel sostituire le tecnologicamente vecchie celle a combustibile alcaline (queste ultime sono state usate nei Space Shuttle)

Una cella a combustibile a membrana elettrolitica polimerica trasforma energia chimica, liberata mediante un processo elettrochimico, in energia elettrica. Formalmente è il processo opposto alla combustione dell'idrogeno con ossigeno a produrre energia termica.

Un flusso di idrogeno è fornito all'anodo, la semicella membrana-elettrodo, dove è suddiviso in protoni ovvero la reazione di ossidazione dell'idrogeno secondo la seguente reazione:



I protoni formati attraversano la membrana elettrolitica polimerica spostandosi verso il catodo (carico negativamente), mentre gli elettroni, muovendosi lungo il circuito esterno e, dopo aver prodotto lavoro elettrico, rientrano nel catodo. Contestualmente al catodo viene fornito ossigeno che dopo essere stato ridotto dagli elettroni provenienti da catodo reagisce con i protoni producendo acqua. Al catodo o semicella di riduzione dell'ossigeno, avviene la seguente reazione:



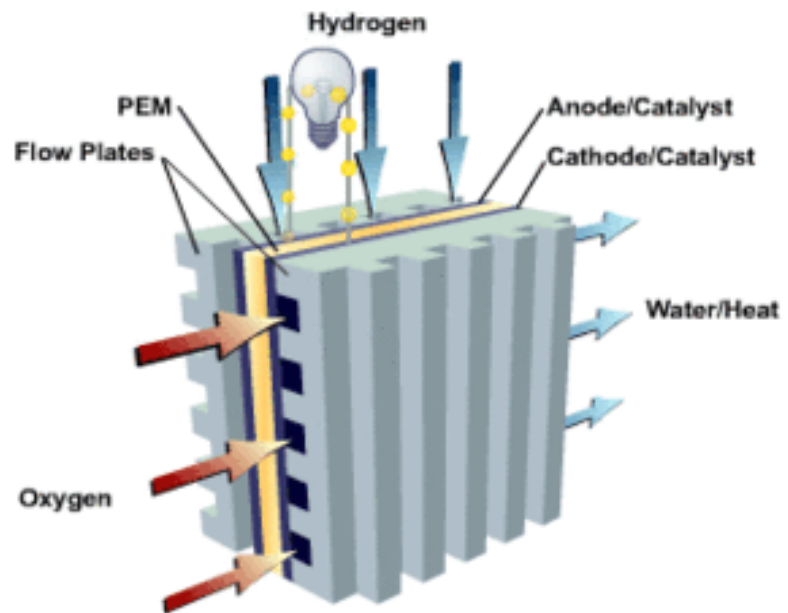
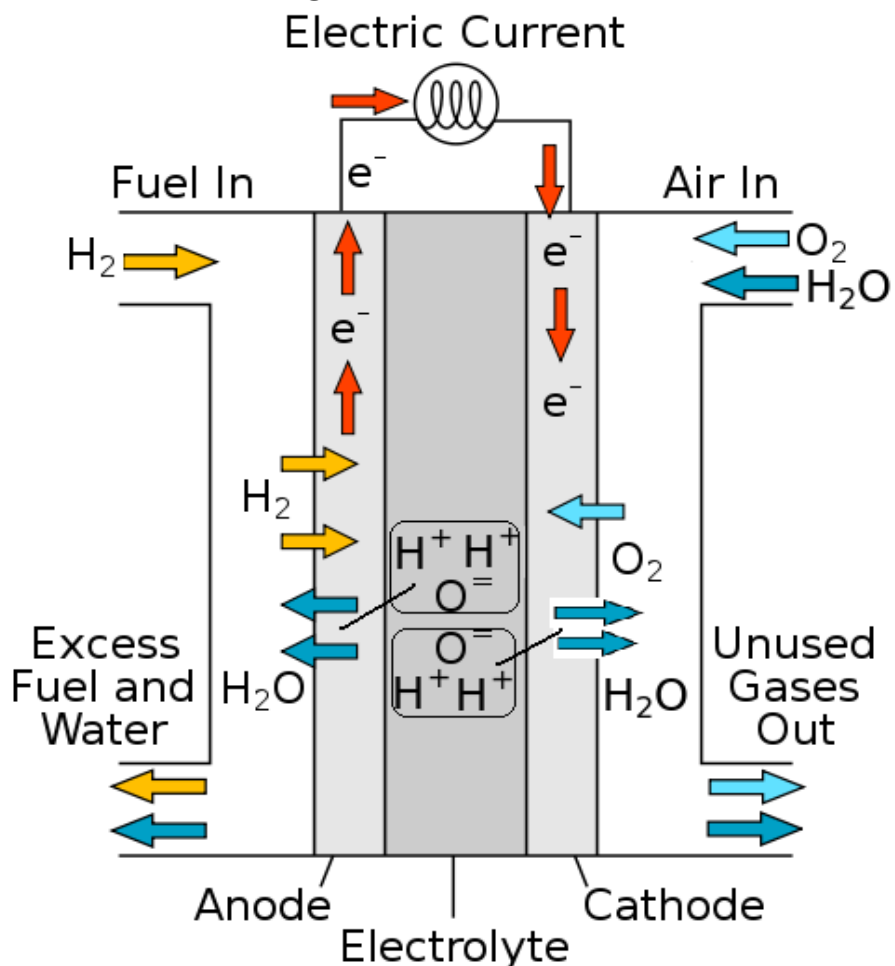
Reazione complessiva: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{elettricità o lavoro elettrico}$ e un potenziale elettrico di 1,23V

La cella per funzionare necessita che la membrana conduca selettivamente i protoni e non gli elettroni per evitare il corto circuito della cella, Inoltre deve essere impermeabile ad entrambi i gas (H_2 e O_2) e resistere alle condizioni riducenti del catodo e a quelle ossidanti dell'anodo.

La scissione della molecola di idrogeno è abbastanza semplice con catalizzatori a base di platino, mentre la scissione della molecola di ossigeno è più difficoltosa e il catalizzatore ottimale per questo processo non è stato ancora individuato; il platino è al momento la scelta migliore. Una alternativa meno costosa è stata individuata nell'ossido di Cerio(IV) da Vladimír Matolín nel sviluppare PEMFC.

Celle a combustibile a membrana a scambio protonico

Celle a combustibile per la produzione di energia elettrica sono pensate per alimentare motori elettrici o celle per l'elettrolisi dell'acqua. L'elettrolisi dell'acqua è interessante se come combustibile si usa metanolo o zuccheri in quanto questi prodotti possono essere ottenuti da bio-masse o dalla fotoreduzione dell'anidride carbonica e quindi non utilizzando idrogeno



Celle a combustibile per ossidazione diretta di acido formico (DFAFC)

Nelle celle a combustibile basate sull'acido formico, quest'ultimo viene ossidato con ossigeno a dare CO_2 , acqua e producendo energia elettrica. L'acido formico è ossidato all'anodo dove è deposto il catalizzatore per questo processo. Il processo di ossidazione produce elettroni, CO_2 e H^+ . Questi ultimi, attraversando una membrana polimerica, si combinano con l'ossigeno ridotto dal catalizzatore presente sul catodo (dagli elettroni prodotti nel processo di ossidazione) formando acqua. Gli elettroni che fluiscono nel circuito esterno partendo dall'anodo e arrivando al catodo forniscono energia elettrica al dispositivo collegato alla cella.

Processo elettrochimico complessivo:

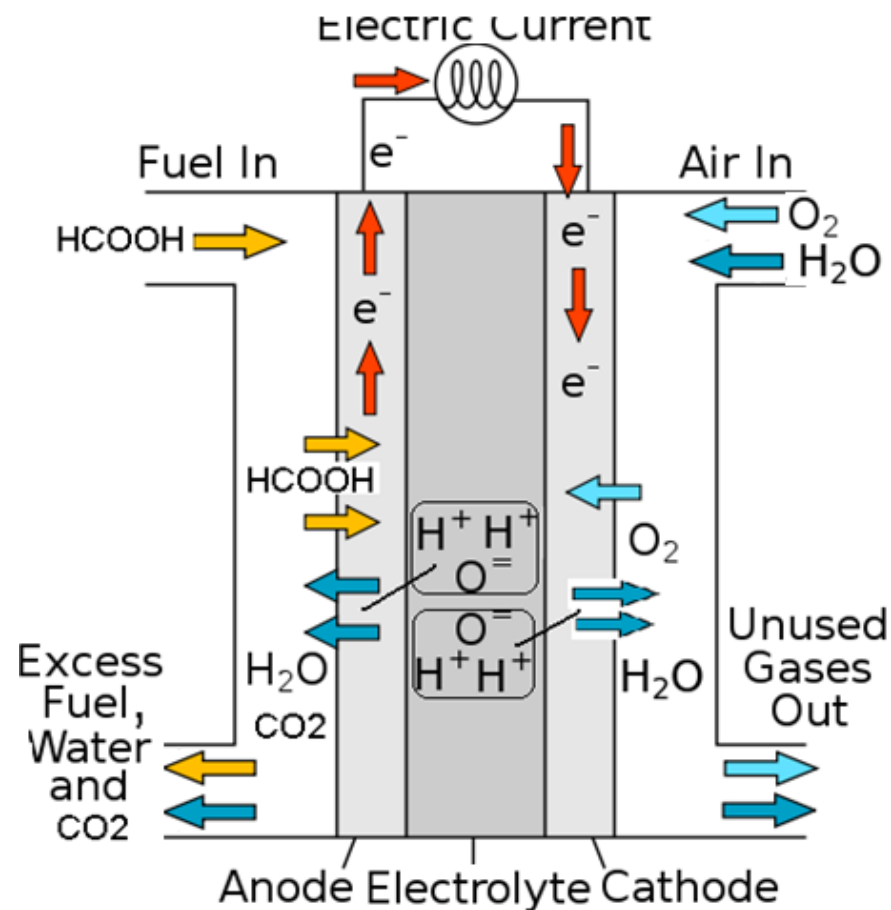
Anodo: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E_0 = -0,22\text{V}$

Catodo: $1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $E_0 = 1,23\text{V}$

reazione complessiva: $\text{HCOOH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$E_0 = 1,45\text{V}$

Come combustibili si possono utilizzare anche Sali dell'acido formico (formiato di sodio o potassio e di ammonio)



Cella a combustibile diretta a metanolo

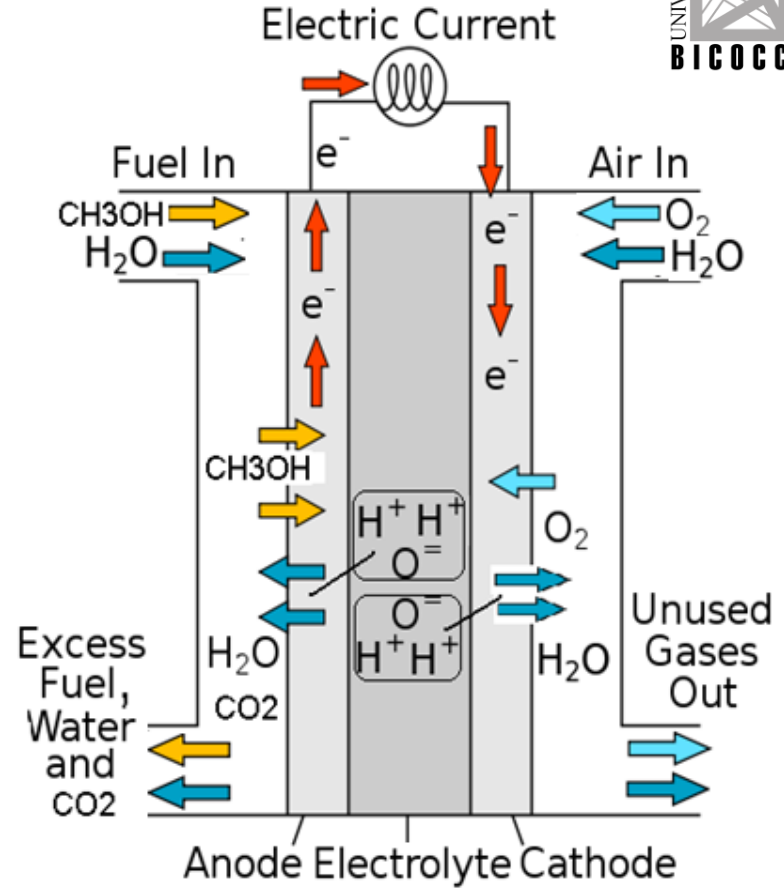
La cella a metanolo diretta si basa sulla ossidazione catalizzata del metanolo a dare CO₂. Acqua viene utilizzata all'anodo (interviene nel processo di ossidazione del metanolo fornendo protoni) e prodotta al catodo (riduzione ossigeno). I protoni prodotti all'anodo attraverso una membrana arrivano al catodo dove avviene la riduzione dell'ossigeno e produzione di acqua), la membrana è spesso costituita da Nafion, un polimero polisolfonico perfluorurato. Gli elettroni prodotti all'anodo dalla ossidazione del metanolo uscendo dall'anodo, producono lavoro elettrico e rientrano nel catodo per la riduzione dell'ossigeno.

Le semireazioni che avvengono agli elettrodi sono:

Ossidazione anodica: $\text{CH}_3\text{OH} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^-$
 $E_0 = 0,02\text{V}$

Riduzione catodica: $3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 9\text{H}_2\text{O}$ $E_0 = 1,23\text{V}$

Reazione Redox complessiva: $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E_0 = (E_{0 \text{ cat}} - E_{0 \text{ an}}) = 1,21\text{V}$



Nel processo di ossidazione, metanolo e acqua sono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore costituito da particelle di platino e rutenio, e ossidati (metanolo) a protoni e CO₂. L'acqua è consumata insieme al metanolo e la cella non funziona senza di essa che deve essere fornita o per un processo di osmosi (o di retrodiffusione) o tramite una pompa insieme al metanolo. Una mole di acqua è necessaria per mole di metanolo e ciò limita la densità di energia del combustibile (l'acqua non subisce alcun processo di ossidazione). Il platino è anche utilizzato come catalizzatore al catodo. L'uso dello stesso catalizzatore in entrambi i processi (ossidazione e riduzione) riduce il potenziale di cella in quanto ogni molecola di metanolo che attraversa insieme ai protoni la membrana viene ossidata al catodo. Se si individuasse un catalizzatore diverso dal platino il problema della ossidazione del metanolo che passa la membrana si ridurrebbe. Il costo elevato del platino contribuisce pesantemente al costo per KW prodotto.

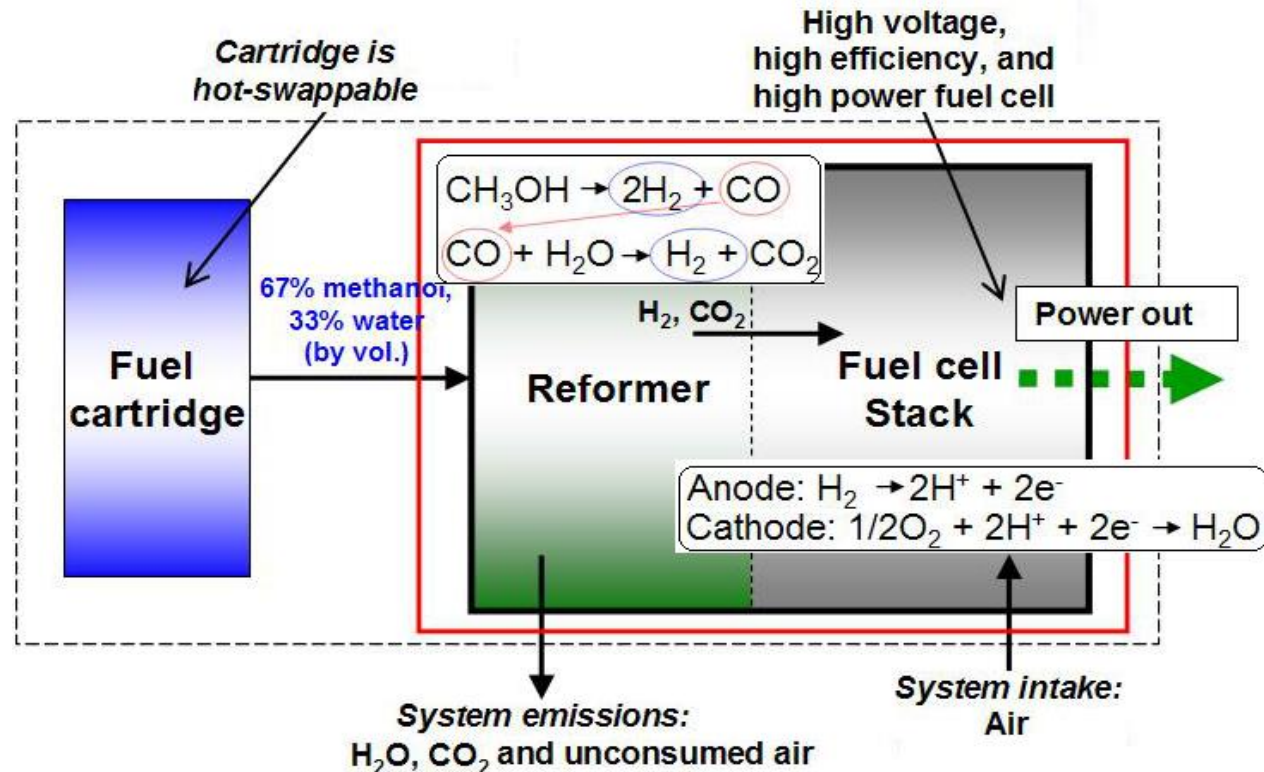
Celle a trasformazione (reforming) del metanolo (RMFC) o celle a metanolo indirette (IMFC):

Sono una sottocategoria di celle a combustibile a scambio protonico dove il combustibile, il metanolo, subisce un processo di trasformazione (reforming) in idrogeno prima di alimentare la cella. Queste celle offrono vantaggi rispetto a quelle dirette (DMFC) come più alta efficienza, pile di celle più piccole, nessun utilizzo di acqua, migliore esercizio a basse temperature e possibilità di immagazzinare o stoccare combustibile a basse temperature in quanto metanolo è liquido da $-97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $64.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-142.6\text{ }^{\circ}\text{F}$ a $148.5\text{ }^{\circ}\text{F}$). Il compromesso è che le RMFC operano a temperature più calde e quindi necessitano di un controllo e isolamento del calore più sofisticato. I prodotti di scarto sono anidride carbonica e acqua.

Il metanolo viene utilizzato con combustibile in quanto ha una alta densità di idrogeno (12,5%, un buon trasportatore di idrogeno) e può essere trasformato in idrogeno a temperature relativamente basse con vapore (Steam reforming) rispetto ad altri combustibili. Infine il metanolo è una sostanza naturale biodegradabile e ad alto contenuto energetico

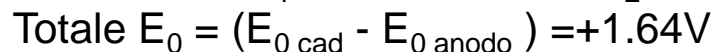
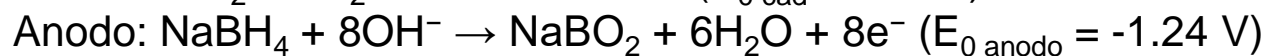
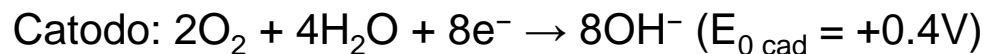
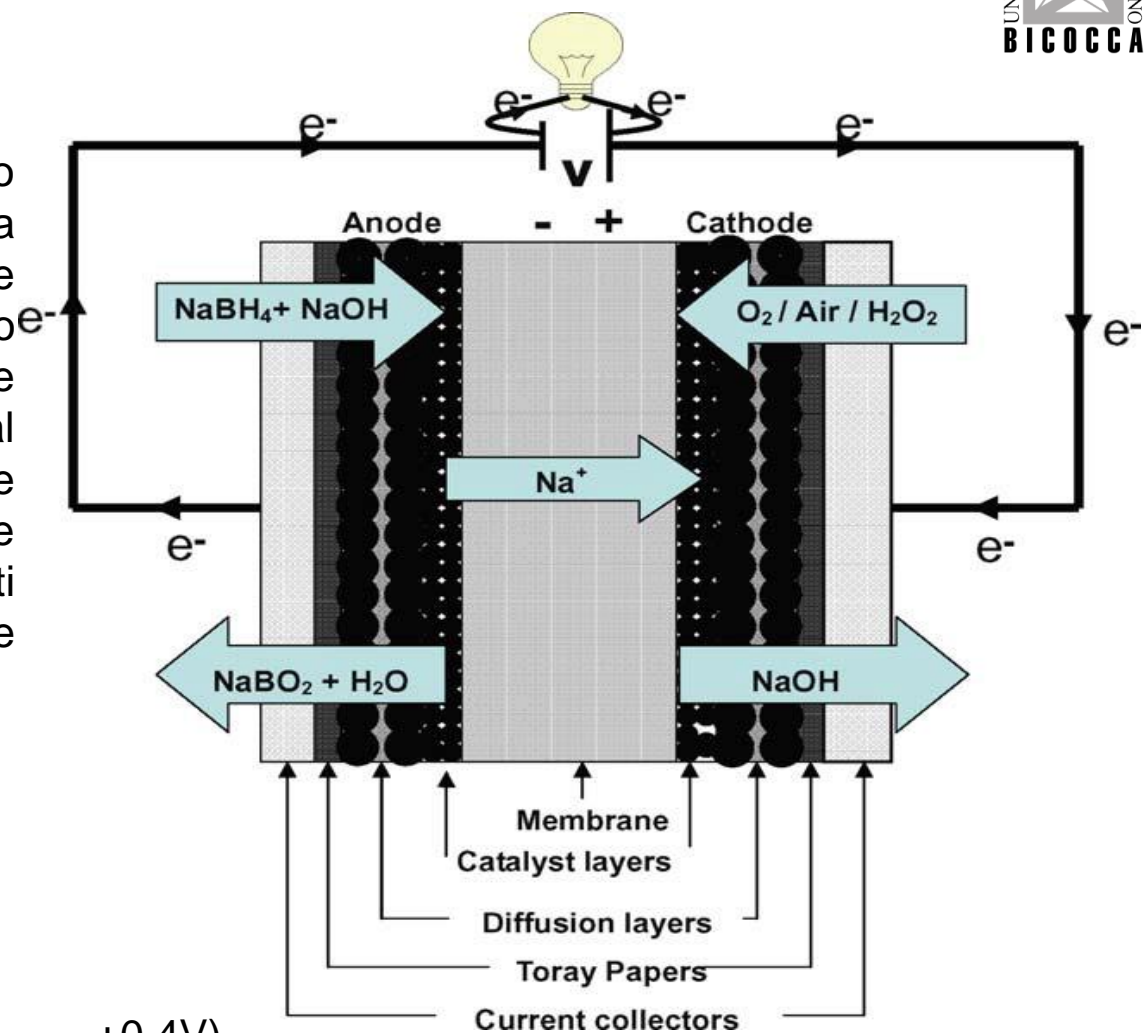
La RMFC consiste in un sistema di elaborazione del combustibile (reformer), una cella a combustibile, una cartuccia contenente il combustibile e un sistema di bilanciamento dell'impianto.

Cartidge hot-swappable: cartuccia o serbatoio sostituibile senza interrompere il processo



Cella a combustibile diretta con sodio boroidruro

Celle dirette a sodio boroidruro (DBFCs) rappresentano una sottocategoria delle celle alcaline e sono alimentate direttamente da sodio o potassio boroidruro all'anodo e ossigeno (o acqua ossigenata) al catodo. Le DBFC sono relativamente un nuovo tipo di celle, di recente fase di sviluppo in quanto sono interessanti per il loro alto potenziale operativo se confrontato con altre celle.

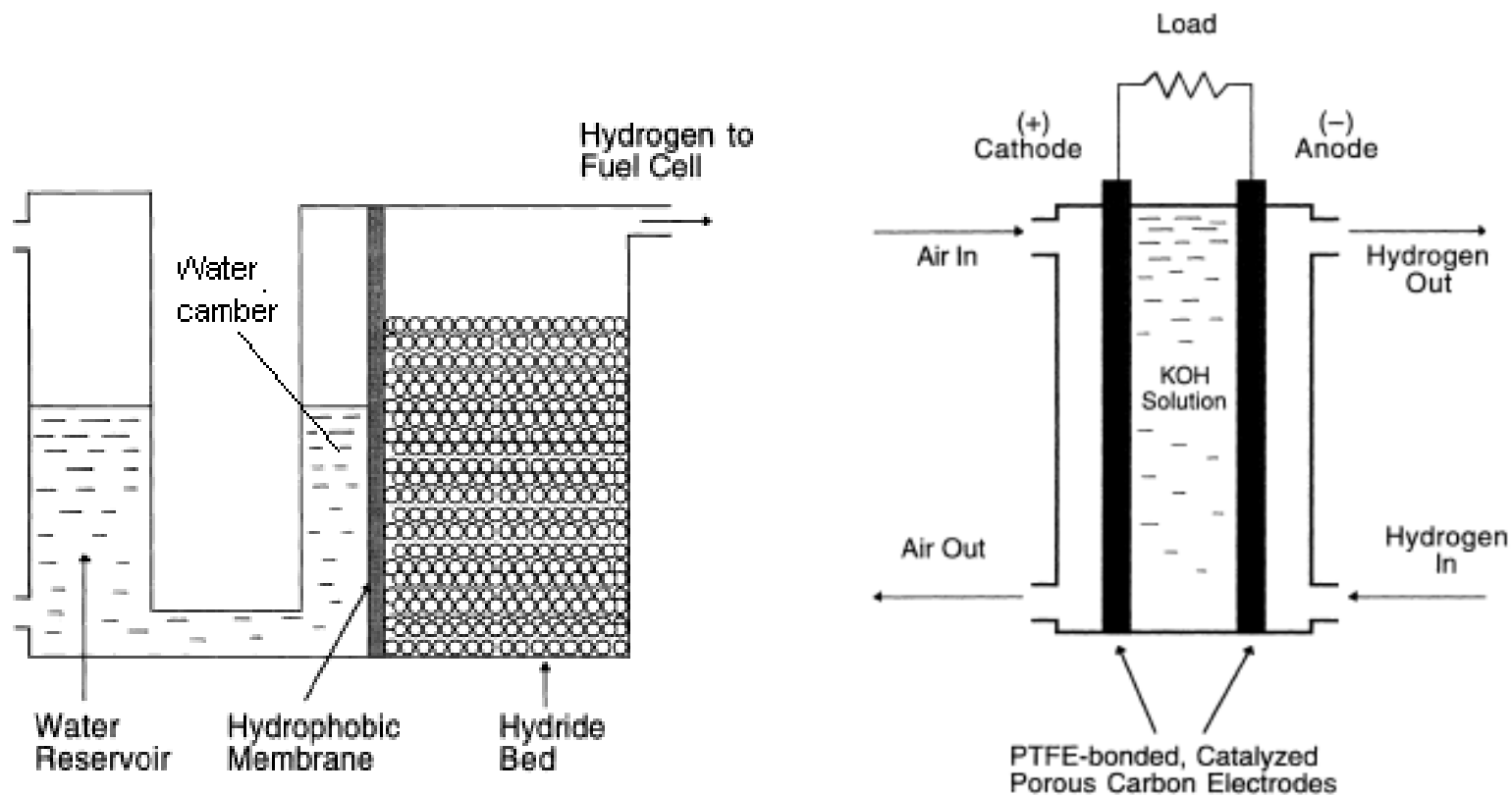


La reazione complessiva è:



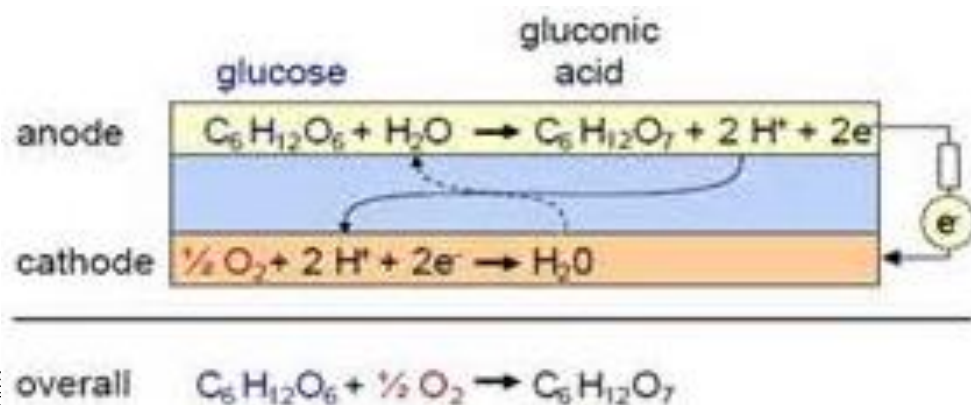
Cella a Idrogeno in combinata (tandem) con idrolisi idruri

In queste celle, l'acqua fluisce da un serbatoio in una camera a contatto con una membrana idrofobica. L'acqua, che per diffusione, attraversa la membrana entra in una camera riempita da granuli di idruro e reagendo con essi (idrolisi idruro) produce idrogeno. L'idrogeno alimenta una cella a idrogeno. Quando la cella non è utilizzata la pressione di idrogeno nella camera di idruro impedisce la diffusione dell'acqua attraverso la membrana e la produzione di idrogeno si interrompe. Non appena l'idrogeno viene consumato dalla cella a combustibile, l'acqua riprende a diffondere attraverso la membrana producendo altro idrogeno per idrolisi. In questo modo solo la quantità di idrogeno necessaria al funzionamento della cella a combustibile viene prodotta.

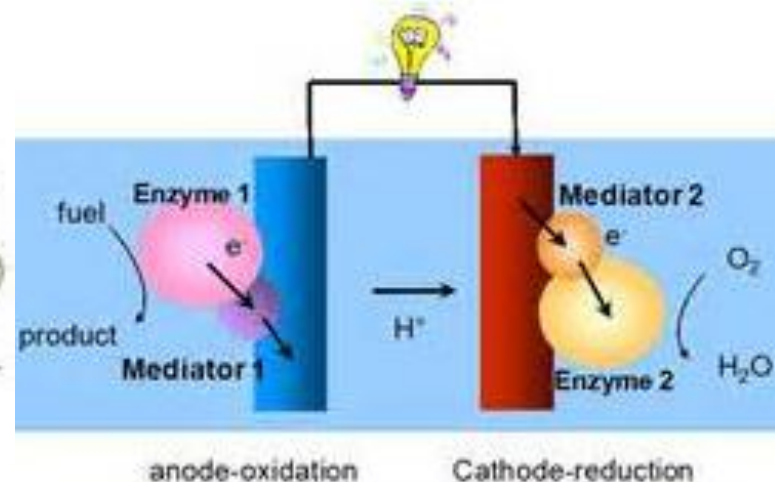


Celle enzimatiche a biocombustibile

Le celle enzimatiche a biocombustibile lavorano sugli stessi principi generali di tutte le celle a combustibile: uso di catalizzatore che separa elettroni da una molecola (combustibile che viene ossidato), questi si muovono lungo un circuito esterno e compiendo un lavoro elettrico. Gli elettroni, rientrando nel catodo, sono coinvolti nella riduzione dell'ossigeno ad acqua. La cosa che le rende differenti dalle altre celle a combustibile è il tipo di catalizzatore e il combustibile utilizzato. Mentre, come si è visto, la maggior parte delle celle a combustibile usano catalizzatori a base di platino e nichel, nelle celle enzimatiche si usano enzimi isolati da cellule (nelle celle a combustibile microbico si usa il sistema enzimatico di cellule vive). Ciò offre un paio di vantaggi: 1) gli enzimi si possono ottenere in gran quantità, mentre i metalli preziosi devono essere estratti da miniere; 2) gli enzimi disegnati specificatamente per elaborare composti organici come zuccheri e alcoli sono molto comuni in natura. Inoltre, nelle normali celle a combustibile, sono pochi composti organici possono essere utilizzati in quanto CO, sottoprodotto del processo di ossidazione, avvelena il catalizzatore metallico rendendole rapidamente inutili. Poiché zuccheri e altri biocombustibili possono essere ottenuti su larga scala, le celle enzimatiche a biocombustibile sono molto economiche e utilizzabili in qualsiasi parte del mondo e, per questi motivi, rappresentano una interessante soluzione non solo da un punto di vista logistico ma anche per quanto concerne l'uso di fonti energetiche rinnovabili. Queste celle non condividono gli stessi requisiti operativi delle altre celle. La cosa più importante è che l'enzima sia immobilizzato vicino all'anodo e/o catodo in modo che possa operare in maniera corretta. Se non lo sono gli elettroni generati non raggiungono gli elettrodi compromettendo la sua efficienza. Anche con una corretta immobilizzazione, l'uso di altri mezzi o mediatori è necessario affinché gli elettroni raggiungano o siano trasferiti agli elettrodi. Il trasferimento degli elettroni può essere fatto direttamente da enzima all'elettrodo ma avviene praticamente solo con quegli enzimi che abbiano il sito attivo vicino alla superficie dell'elettrodo. Nella maggior parte dei casi si ricorre a mediatori, altri enzimi (uno per ogni processo metabolico del combustibile) o sistemi chimici. L'utilizzo di più enzimi o di altri sistemi chimici e il loro mantenimento nelle posizioni corrette è un serio problema. Potenziale delle celle da 0,2V a 0,6V e potenze inferiori al Watt.



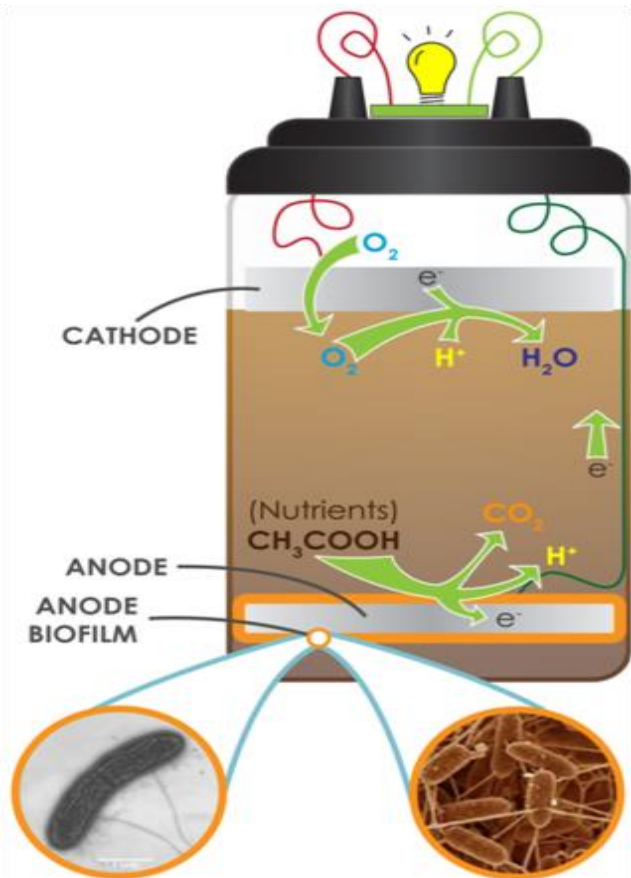
J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 6588-6594



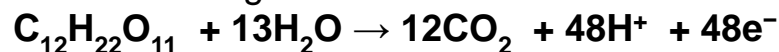
Accounts of Chem. Res. **2009**, 42, 1890-1898

Celle Microbiche o celle biologiche

Un cella microbica (MFC) o celle biologica a combustibile è un sistema bio-elettrochimico che produce una corrente usando batteri. Le MFC possono essere riassunte in due gruppi: quelle che usano un mediatore e quelle che non l'usano. Le prime già investigate agli inizi del 20 secolo usavano un mediatore: una sostanza chimica inorganica che trasferisce gli elettroni dal batterio (dall'interno della cellula) all'anodo. Quelle senza mediatore sono più recenti e investigate e sviluppate negli anni 70. In queste il batterio possiede tipicamente un sistema redox elettrochimicamente attivo come citocromi nella parte esterna della membrana che può trasferire direttamente gli elettroni all'anodo. Agli inizi del 21 secolo queste celle hanno iniziato a trovare un uso commerciale nel trattamento delle acque reflue o scarico.

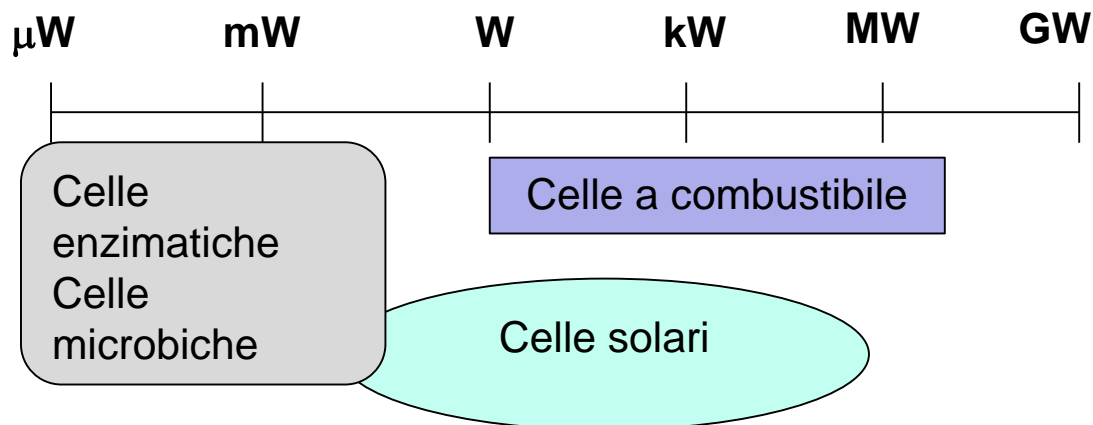


Quando un microrganismo consuma una sostanza, come zucchero, in condizioni aerobiche la ossida a CO₂ e H₂O. Tuttavia quando non è presente ossigeno (condizioni anaerobiche) l'ossidazione produce CO₂, H⁺ ed elettroni secondo la seguente reazione:



Celle microbiche usano mediatori inorganici utilizzati per produrre un canale specifico per il trasporto di elettroni verso l'anodo. Il mediatore attraversa la parte lipidica della membrana della cellula e la parte esterna della membrana del batterio; successivamente libera gli elettroni dalla catena di trasporto che normalmente verrebbero presi dall'ossigeno o da altri intermedi. Queste celle hanno numerosi potenziali usi e quello più disponibile è quello di intercettare l'elettricità prodotta da usare come fonte di energia per applicazioni a bassa potenza (in sostituzione di batterie o rete sensori wireless). Praticamente qualsiasi materiale organico può essere usato per alimentare queste celle ed è possibile combinarle nel trattamento delle acque di scarico di impianti industriali.

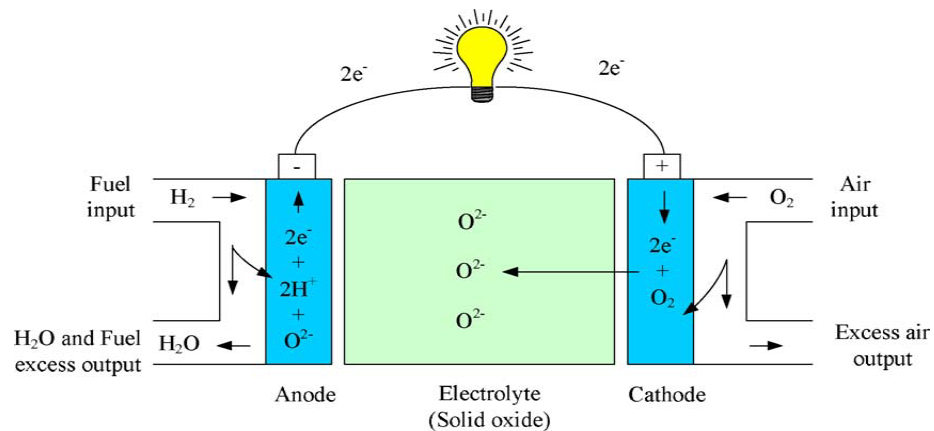
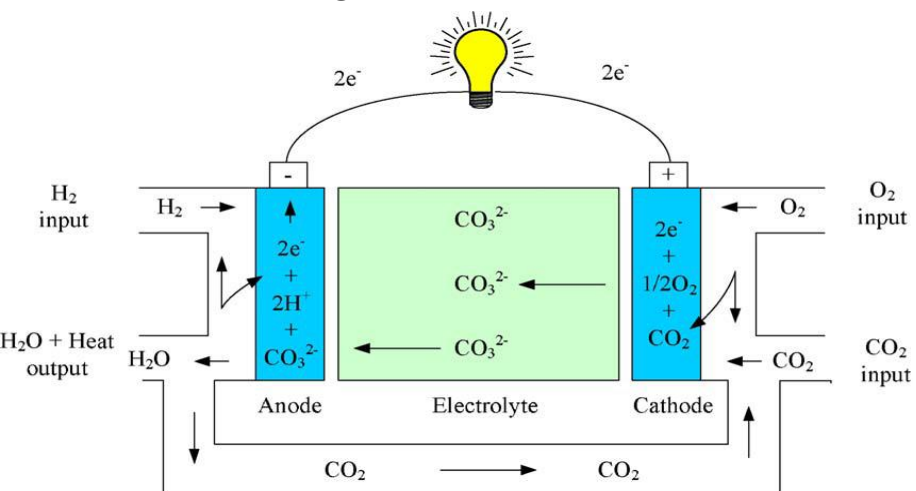
Energie coinvolte con le varie tipologie di celle



ACS Symposium Series No. 566: Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production M. E. Himmel, J. O. Baker, and R. P. Overend (Eds), **1994**, 271-290.

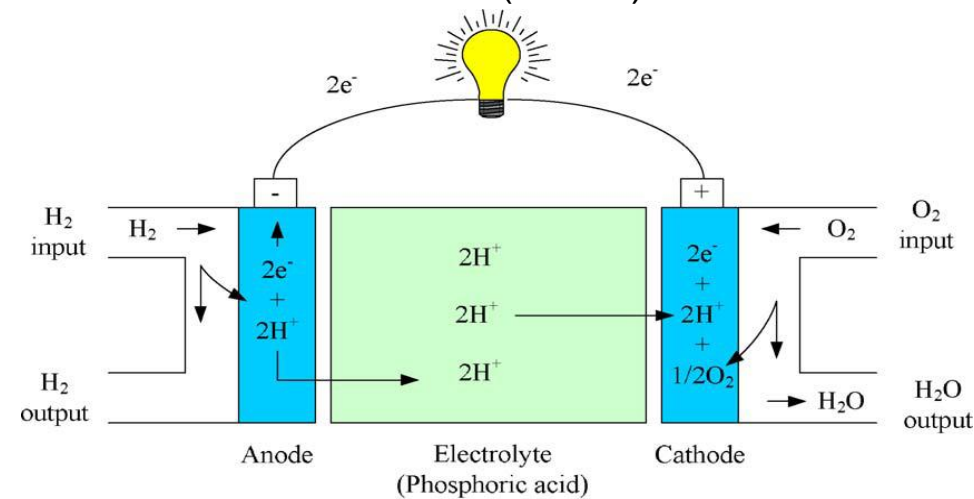
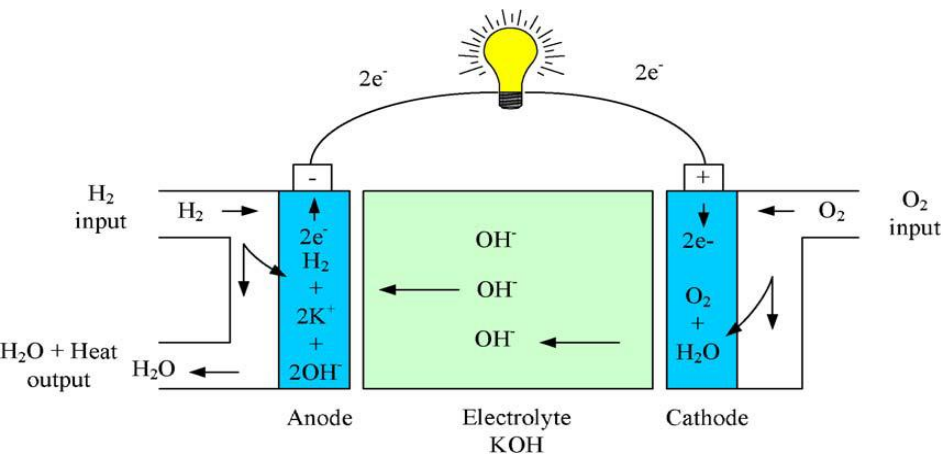
Biomass-to-Fuel-Cell Power: For Renewable Distributed Power Generation, Ballard February **2013**

Altre tipologie di celle a combustibile con impieghi commerciali per grossi impianti



Cella a combustibile, elettrolita: carbonati fusi (MCFC)

Cella a combustibile elettrolita: Ossidi solidi (SOFC)



Cella a combustibile alcalina; elettrolita: KOH(AFC)

Cella a combustibile acida; elettrolita: Acido fosforico (PAFC)

Confronto tra le varie celle a combustibile

Costi specifici per impianti a co-generazione di calore a base di celle a combustibile commerciali.

	PEMFC (BPS) ^a	PAFC (ONSI) ^b	MCFC (MTU) ^c	SOFC (SWPC) ^d
Potenza elettrica	250 kWe	200 kWe	280 kWe	100 kWe
Efficienza	34%	38%	48%	47%
Costi specifici, €/kWe	10000	5000	8000	20000

KWe=1000W di capacità elettrica. Uso in impianti elettrici

^a BPS: Ballard Power System, BEWAG Berlin da 250 kWe; cella: PEMFC, gas naturale, co-generazione.

^b ONSI: 200 kWe; cella: PAFC gas naturale, co-generazione.

^c MTU: Hot module, Stardwerke Bielefeld, RWE, 250 kWe; cella: MCFC, gas naturale, co-generazione.

^d SWPC: Siemens Westing House Power Corporation, 100 kWe; cella: SOFC, co-generazione.

Recenti sistemi di autotrazione per usi civili e pubblici a celle a combustibile

<i>Azienda</i>	<i>anno</i>	<i>Auto a cella a combustibile cella a combustibile</i>	<i>Autonomia / velocità</i>
Daimler-Chrysler	2008	Hybrid Fuel Cell + Battery	483 km–185 km/h
Fiat Panda	2007	Nuvera	200 km–130 km/h
Ford HySeries edge	2007	Ballard	491 km–137 km/h
GM Provoq	2008	GM	483 km–160 km/h
Honda FCX Clarity	2007	Honda	570 km–160 km/h
Hyundai I-Blue	2007	Fuel cell	600 km–165 km/h
Morgan LIFECar	2008	QinetiQ	402 km–137 km/h
Peugeot H ₂ Origin	2008	Intelligent Energy	300 km
Renault Scenic FCV H ₂	2008	Nissan	240 km–161 km/h
Mitsubishi SX4-FCV	2008	GM	250 km–150 km/h
Toyota FCHV-adv	2008	Hybrid Fuel Cell + Battery	830 km–155 km/h

Autobus a cella a combustibile

<i>Azienda</i>	<i>anno</i>	<i>cella a combustibile</i>	<i>Autonomia / velocità</i>
Volvo	2005	Ballard	563 km–106 km/h
Mercedes Benz Citaro	2003	Ballard	200 km–80 km/h
Bavaria	2000	Ballard	300 km–80 km/h
Neoplan	2000	GmbH	250 km–80 km/h
Van Hol	2006	UTC	400 km–105 km/h
Toyota	2001	Toyota	300 km–80 km/h

Nota conclusiva:

Molti dei sistemi visti forniscono tensione o corrente continua, per cui è sorprendente come ancora oggi l'energia elettrica per usi civili o industriali, anche per dispositivi di bassa potenza (che opererebbero meglio utilizzando corrente continua), debbano ricorrere alla corrente alternata e convertire questa in continua. Una operazione non esente da sprechi di energia. La soluzione ottimale vedrebbe l'uso della corrente alternata per impieghi di potenza e di elevate tensioni o il suo trasporto a lunga distanza e affiancando a questi un uso diretto della corrente continua fornita da dispositivi che la producono (celle fotovoltaiche e celle a combustibile). Questo impiego diretto della corrente continua eviterebbe, come attualmente avviene, di ricorrere a due dispositivi che la convertano prima in alternata e successivamente ancora in corrente continua con un evidente spreco di energia. Inoltre, da un punto di vista storico, in una soluzione combinata e specifica di utilizzo di corrente alternata e continua, oltre a un effettivo risparmio energetico, si troverebbe la giusta valorizzazione del contributo scientifico e tecnologico fornito da due grandissimi personaggi dell'epoca industriale moderna: Thomas Alva Edison e Nikola Tesla che, sulla distribuzione e utilizzo dell'energia elettrica, hanno scritto le pagine più significative e importanti del nostro sviluppo tecnologico.

Confronto tra le varie celle a combustibile

Fuel cell name	Electrolyte	Qualified power (W)	Working temperature (°C)	Efficiency (cell)	Status	Cost (USD/W)
Metal hydride fuel cell	Aqueous alkaline solution		> -20 (50% P _{peak} @ 0 °C		Commercial / Research	
Direct formic acid fuel cell (DFAFC)	Polymer membrane (ionomer)	< 50 W	< 40		Commercial / Research	
Microbial fuel cell	Polymer membrane or humic acid		< 40		Research	
Direct borohydride fuel cell	Aqueous alkaline solution		70		Commercial	
Direct methanol fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	100 mW – 1 kW	90–120	20–30%	Commercial / Research	125
Reformed methanol fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	5 W – 100kW	250–300 (Reformer) 125–200 (PBI)	50–60%	Commercial / Research	
Proton exchange membrane fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	1 W – 500kW	50–100 (Nafion) 120–200 (PBI)	50–70%	Commercial / Research	50–100
Enzymatic Biofuel Cells	Any that will not denature the enzyme		< 40		Research	

Alkaline fuel cell (AFC)

Advantages:

- They can work at low temperature.
- They have a fast start.
- They have a high efficiency.
- They use very little amount of catalyst, and thereby lowers costs.
- They do not have corrosion problems.
- They have a simple operation.
- They have low weight and volume.

Disadvantages:

- They are extremely intolerant to CO₂ (up to 350 ppm) and show certain intolerance to CO. This limits both the type of oxidant and fuel.
- Oxidant must be pure oxygen or air free of CO₂. The fuel must be pure hydrogen.
- Employ a liquid electrolyte, resulting in handling problems.
- They require an evacuation of the water treatment complex.
- They have a relatively short lifetime.

Solid oxide fuel cell (SOFC)

Advantages:

- They allow spontaneous internal reforming fuel. Because the oxide ions travel through the electrolyte, fuel cell can be used to oxidize any combustible gas.
- Generate a lot of heat.
- Chemical reactions are very fast.
- They have a high efficiency. - You can work at current densities higher than molten carbonate fuel cells.
- The electrolyte is solid. Avoids the problems of liquid handling.
- No need noble metal catalysts.

Phosphoric acid fuel cell (PAFC)

Advantages:

- They tolerate up to 30% CO₂, therefore, these fuel cells may use air directly from the atmosphere. - While working at medium temperature, they can use the waste heat for cogeneration.
- They use an electrolyte with stable characteristics, low volatility even for temperatures above 200 °C.

Disadvantages:

- They have a maximum tolerance of 2% CO.
- They utilize liquid electrolyte, which is corrosive to average temperatures, which involves handling and safety problems.
- They allow the entry of water that can dilute the acid electrolyte.
- They are big and heavy.
- They cannot autoreform fuel.
- They need to reach a certain temperature before starting to work, i.e., they have an operating temperature.

Disadvantages:

- For total market penetration, they need to develop materials that have sufficient conductivity, which remain solid at temperatures of operation, which are chemically compatible with other components of the cell, which are dimensionally stable and have high resistance.
- They have a moderate intolerance to sulphur (50 ppm).
- It is not a mature technology.