



**scienza attiva<sup>®</sup>**

Le Nanoscienze in ingegneria:  
Nanotecnologie per l'energia

Marzia Quaglio

Politecnico di Milano

## Introduzione

Sono nanostrutture quegli oggetti le cui dimensioni variano tra 100 e poche unità di nanometro. Un nanometro è pari a  $10^{-9}$  m, cioè un miliardesimo di metro. Per comprendere meglio questa unità di misura si consideri che un capello umano ha un diametro medio che varia da 0,06 mm a 0,1 mm (Fig.1) ne segue così che un oggetto nanometrico è un milione di volte più piccolo di un nostro capello, come ad esempio le nanofibre proposte in Fig.1.

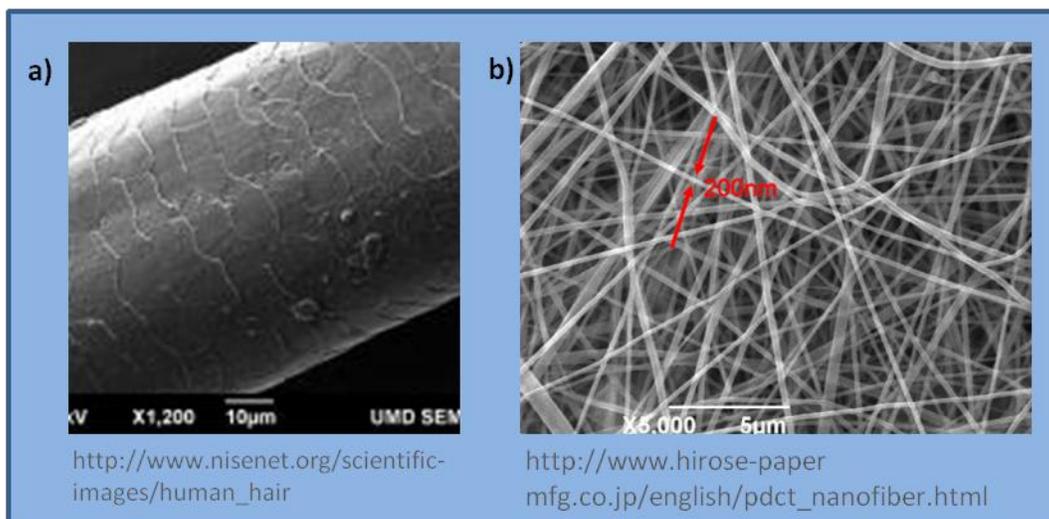


Fig.1. Confronto tra a) un'immagine al microscopio elettronico a scansione (SEM) di un capello umano e b) un insieme di nanofibre preparate in laboratorio.

La nanotecnologia è quel ramo della scienza applicata e dell'ingegneria che si occupa del controllo della materiali organizzati alla scala dimensionale nanometrica.

Le proprietà chimiche e fisiche dei nanomateriali e delle nanostrutture sono profondamente diverse da quelle mostrate dagli stessi materiali alla scala dimensionale macroscopica che siamo abituati a gestire (si consiglia di consultare il documento *“Le Nanoscienze: un’introduzione alle genesi e agli orizzonti”* del Prof. Fabrizio Pirri disponibile sul sito). Tale differenza di comportamento della materia alla nanoscala è molto interessante per lo sviluppo di nuove classi di materiali e di dispositivi, ma affinché nanomateriali e nanostrutture possano essere realmente utilizzati per migliorare la qualità della vita quotidiana delle persone è necessario imparare a controllare tali proprietà e a usarle opportunamente. Questo è possibile solo sviluppando nanotecnologie, che consentano di modificare in modo controllato e ben riproducibile i materiali e le loro strutture alla scala nanometrica.

Il settore dell’energia è stato oggetto, come gli altri ambiti della scienza e dell’ingegneria, di una vera e propria rivoluzione nel corso degli ultimi anni, dovuta all’introduzione delle nanotecnologie. Nel presente documento verranno introdotti i principali esempi di impiego di nanotecnologie per la progettazione delle nuove classi di dispositivi per la gestione dell’energia. La trattazione seguirà come riferimento il capitolo “Nanostructures for Energy” della “Encyclopedia of Nanotechnology” [1].

## Energia e nanotecnologie

I consumi energetici a livello planetario sono cresciuti enormemente a partire dalla seconda metà del XIX secolo con lo sviluppo industriale dei paesi occidentali e sono tutt’ora in fase di crescita per l’affermarsi delle economie delle nuove società asiatiche, soprattutto Cina e India. La richiesta energetica attuale si aggira sui 15 TW (\*) all’anno che sono ottenuti principalmente a partire da risorse energetiche tradizionali, come petrolio, carbone, energia idroelettrica, gas naturale e energia nucleare [2-5]. L’impatto sull’ambiente dell’utilizzo di queste risorse è enorme, soprattutto in termini di emissioni di gas serra con il conseguente aumento della temperatura media del pianeta.

---

(\*):1 TW =  $10^{12}$  W, cioè mille miliardi di Watt

Le richieste energetiche si stimano in crescita ulteriore nei prossimi decenni. Si consideri che i paesi in via di sviluppo hanno consumi energetici maggiori rispetto ai paesi con economie consolidate, essenzialmente perchè questi ultimi hanno già appreso come ottimizzare la spesa energetica e svolto investimenti per la riduzione degli sprechi e quindi dei costi associati.

In uno scenario come questo la possibilità di migliorare l'uso delle fonti energetiche tradizionali e utilizzare efficacemente le risorse alternative, specialmente le energie rinnovabili, recuperando l'energia dall'ambiente convertendola in energia elettrica, diventa di estrema importanza per rendere il progresso umano più sostenibile per il pianeta.

La chiave di volta per rendere possibile questo cambiamento sono proprio le nanotecnologie. Soprattutto nel settore delle energie alternative il contributo delle nanotecnologie già sta rappresentando una svolta fondamentale, aprendo la strada a vere e proprie rivoluzioni nel modo di concepire ed ideare i dispositivi. L'utilizzo delle nanotecnologie nella progettazione dei sistemi per la conversione dell'energia ha infatti introdotto nuovi approcci tecnici decisamente innovativi rispetto a quelli tradizionali. E' infatti possibile applicare le due filosofie di progettazione "*top-down*" e "*bottom-up*" tipiche delle nanotecnologie anche al campo dell'energia [4].

Usando un approccio "*top-down*" si inizia con materiali di dimensioni macroscopiche e se ne riducono le dimensioni con varie tecnologie in gradi di asportare il materiale in modo estremamente controllato per adattarne le dimensioni a quelle necessarie per il dispositivo da progettare. Una via più elegante è quella che viene definita approccio "*bottom-up*" e che consiste nell'assemblare i materiali a partire da singoli atomi e molecole, costruendo così il dispositivo finale assemblando i materiali alla scala nanometrica (Fig.2). Questo secondo approccio ha avuto un forte impulso grazie all'intensa attività scientifica che è stata svolta nel corso dell'ultimo decennio nell'ambito della sintesi di nanomateriali con tecniche di sintesi fisico-chimiche. A

questo si affianca l'acquisizione di competenze crescenti sul fronte della caratterizzazione e della manipolazione di oggetti nanometrici. E' così possibile oggi immaginare un dispositivo in cui il materiale nascendo alla scala nanometrica e a quella scala venendo controllato, esibisce proprietà ottimali, definite "a tavolino" per quella specifica applicazione.

Il quadro complessivo che si va prospettando per i prossimi decenni è quindi molto interessante, carico di novità da esplorare e sperabilmente capace di portare reali e

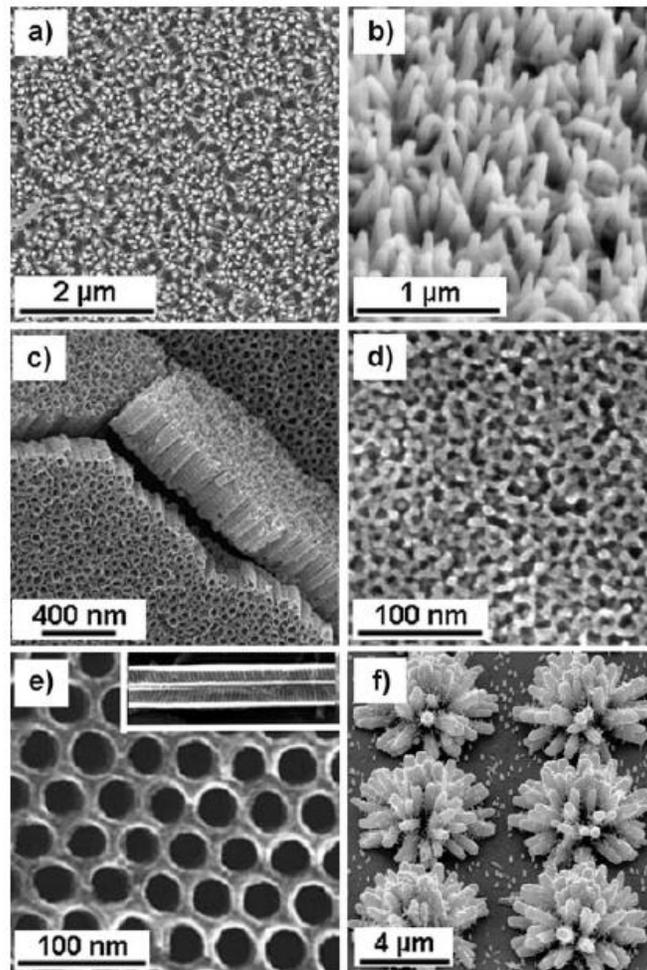


Fig.2 Immagini al microscopio elettronico a scansione di nanomateriali per applicazioni nel campo dell'energia: a,b) nanofili polimerici (polianilina) conduttivi preparati usando un template; c) nanotubi di  $\text{TiO}_2$  preparati con tecnica di ossidazione anodica; d) strutture di  $\text{TiO}_2$  preparate con una tecnica di riempimento di una struttura template; e) nanopori orientati di carbonio (e corrispondente film) ottenuti da un approccio di self-assembly; f) nanostrutture ordinate di  $\text{ZnO}$  ottenute con approccio bottom-up. [6]

significativi cambiamenti nel nostro modo di concepire e usare l'energia che, vale la pena di ricordarlo, si può trasformare più o meno da una forma ad un'altra ma mai creare dal nulla.

Quando si considerano le energie alternative e in particolare il recupero dell'energia dell'ambiente (ad esempio l'energia solare e quella del vento), diventa infatti evidente che la produzione dell'energia consiste in realtà in un insieme di processi chimici e fisici che consentono una conversione dell'energia iniziale (energia luminosa ed energia cinetica rispettivamente) in energia elettrica. Durante i processi di immagazzinamento dell'energia in dispositivi come, ad esempio, le batterie, l'energia elettrica viene convertita in energia potenziale, accumulata nei legami chimici che si formano tra i materiali della batteria durante il processo di carica, e che viene rilasciata spontaneamente come energia elettrica quando la batteria viene collegata all'oggetto da alimentare. E' quindi possibile parlare in modo più generale di dispositivi per la conversione dell'energia, che comprendono sia i sistemi per la *generazione*, sia i sistemi per l'*immagazzinamento*.

## L'impatto delle nanotecnologie sulla produzione di energia tradizionale e il suo utilizzo

L'urgenza di individuare metodi e tecnologie nuove per migliorare l'efficienza e la sostenibilità dei processi attualmente più diffusi per la produzione dell'energia è enorme. Una soluzione per avviare questo cambiamento è l'introduzione delle nanotecnologie, lavorando con materiali alla nanoscala che offrano proprietà nuove.

Un esempio interessante sono le ricerche attuali sul fronte dei materiali nanostrutturati che possono essere utilizzati come catalizzatori per i processi di produzione e raffinazione dei combustibili fossili. Un altro approccio che può risultare vincente per migliorare l'efficienza energetica è legata alla progettazione degli impianti di produzione e soprattutto ai componenti che si possono utilizzare per lo svolgimento



dei diversi processi. Esempi interessanti in questa direzione arrivano dall'impiego di nanomateriali con proprietà di resistenza al calore e alle alte pressioni ottimizzate per poter operare in centrali per la combustione del carbone. Un altro campo interessante è l'industria di distribuzione dell'energia elettrica. La possibilità di mettere a punto nuovi materiali per con proprietà di trasporto della corrente elettrica estremamente elevate consentirebbe un'ulteriore abbassamento delle perdite di trasferimento dell'energia. Un esempio interessante di materiale nanostrutturato con proprietà di conducibilità elettrica ottimale sono i nanotubi di carbonio (Fig. 3), che mostrano anche proprietà meccaniche estremamente migliori dei materiali tradizionali come l'acciaio e sono anche più leggeri dell'alluminio.

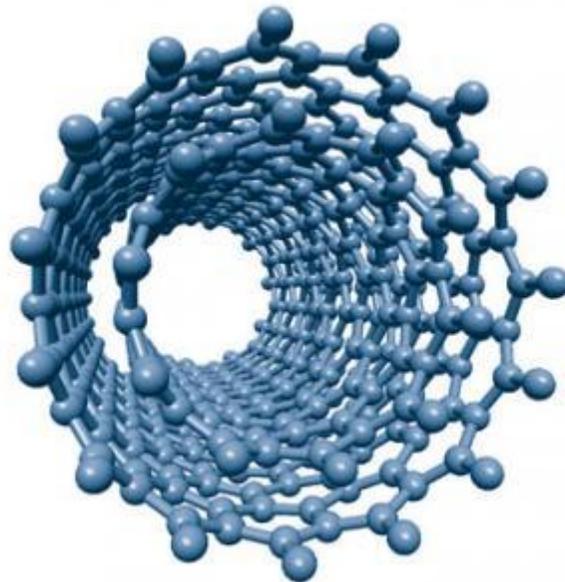


Fig.3 Schema della struttura di un nanotubo di carbonio a parete multipla (MWCNT).  
[<http://www.energyboom.com/carbon-nanotubes-more-efficient-energy-transporters-metals>]

Un'altra via per poter migliorare la gestione dell'energia è legata alla riduzione dei consumi. Questo non significa solo scegliere volontariamente di utilizzare meno apparecchiature che richiedono energia, ma anche progettare tali apparati in modo diverso, tale che essi stessi siano più efficienti, consumandone meno per svolgere le



stesse funzioni. In questa direzione le nanotecnologie hanno un'importanza enorme. Un esempio interessante nasce dall'integrazione delle nanotecnologie nelle nostre abitazioni. La realizzazione di finestre con vetri intelligenti in grado di cambiare le loro proprietà di riflessione della luce a seconda delle condizioni di illuminazione esterna ed interna è uno degli esempi in grado di rivoluzionare la gestione dell'energia.

Ma il concetto più innovativo del nuovo modo di pensare all'energia in questa era nanotecnologica è rappresentato dalle nuove reti di distribuzione dell'energia.

### L'evoluzione (o rivoluzione in corso?) nell'uso dell'energia

L'approccio tradizionale per garantire l'approvvigionamento energetico alle comunità umane nell'ultimo secolo è consistito nella produzione di ampie quantità di energia, fino ai GW (un miliardo di Watt), in pochi siti di produzione (normalmente definite *centrali energetiche*) localizzati in alcuni punti selezionati sul territorio e in un successivo trasferimento dell'energia fino alle singole utenze attraverso reti di distribuzione. Tale approccio ha sempre comportato notevoli perdite energetiche durante le fasi di distribuzione. Le sorgenti energetiche gestite in questo modo sono quelle tradizionali, da quella idroelettrica a quella nucleare, compreso il gas naturale e il petrolio.

Ci si aspetta che le nanotecnologie possano incrementare in modo significativo l'efficienza dei dispositivi per la produzione di energia da fonti alternative, consentendo la nascita di un metodo più responsabile e sostenibile per la gestione dell'energia. La previsione è infatti che nel prossimo futuro la produzione centralizzata dell'energia verrà accantonata in favore di una produzione e gestione locale proprio sfruttando i dispositivi basati sulle nanotecnologie e le energie rinnovabili. La produzione dell'energia avverrà quindi in stretta prossimità col punto di utilizzo, in modo tale che le efficienze di conversione non saranno più il parametro stringente per



definire la bontà di un dispositivo ma altri fattori quali la flessibilità, l'integrabilità e anche l'estetica acquisiranno maggiore rilevanza.

La Fig.4 confronta l'approccio tradizionale della gestione dell'energia con lo schema della produzione e rifornimento energetico che si affermerà nel secolo in corso [5].

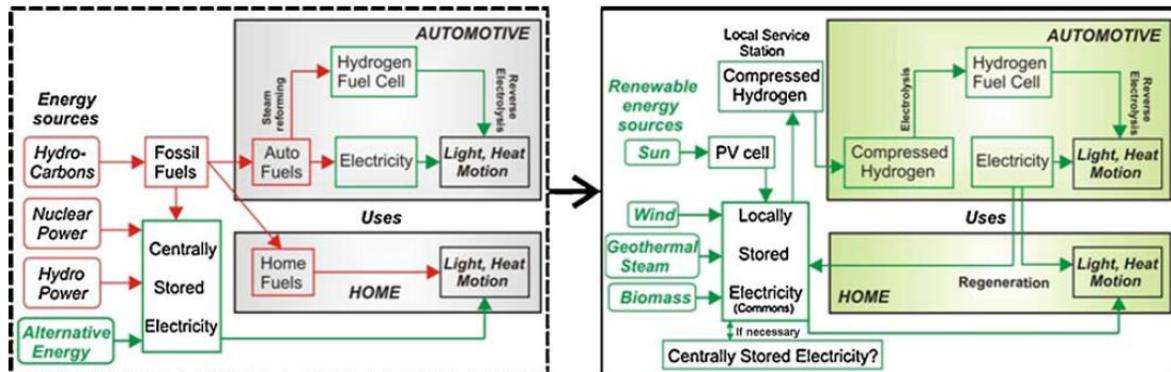


Fig.4 Confronto tra gli schemi di gestione dell'energia del XX (sinistra) e XXI (destra) secolo [5].

Questi tipi di approcci sono destinati a cambiare completamente il mondo intorno a noi, essendo alla base di nuovi approcci nell'edilizia e nella progettazione delle apparecchiature elettroniche di utilizzo quotidiano. Si pensi infatti alla possibilità di realizzare case intelligenti, capaci di integrare direttamente nelle pareti non solo materiali con migliori isolamenti ma soprattutto dispositivi, magari fotovoltaici, per generare energia utile per coprire i fabbisogni dell'abitazione. Le apparecchiature elettroniche ed elettriche avranno maggior efficienza energetica, ottimizzando i propri consumi (le classi energetiche delle apparecchiature), ma anche la possibilità di integrare dispositivi per la produzione di energia a partire dal recupero di energia presente nell'ambiente.



## Le nanotecnologie e i dispositivi per la conversione delle energie alternative

Si è fin qui evidenziato che le energie rinnovabili sono destinate a raccogliere i grandi benefici dall'impiego delle nanotecnologie e proprio su questi aspetti è necessario un ulteriore approfondimento.

Nell'ultimo decennio c'è stato un forte interessamento da parte dell'Unione Europea a finanziare le attività di ricerca in questa direzione. Una particolare spinta è stata data allo sviluppo nel settore del fotovoltaico, delle celle a combustibile (o fuel cells) e allo sviluppo di sistemi di immagazzinamento come le batterie al litio nell'ottica di promuovere la ricerca di nuovi materiali per garantire maggiori efficienze e minori impatti sull'ambiente.

Su questi tre temi vertono i paragrafi successivi.

### Le nanotecnologie per la produzione di energia dalla luce solare

Sebbene l'energia solare sia estremamente abbondante le tecnologie fotovoltaiche coprono soltanto lo 0,04% della produzione energetica a livello mondiale [5]. I problemi principali sono legati ai costi, nonostante negli ultimi venti anni i progressi in questo campo hanno consentito di realizzare dispositivi in grado di produrre energia a costi molto più bassi. Ma sforzi devono ancora essere fatti per avere una effettiva crescita dei volumi di energia producibile su larga scala. Si consideri che nel 1980 l'energia prodotta per via fotovoltaica costava 2 \$ per kWh, tale costo è sceso a 0,2-0,3 \$ nel 2003 ed è previsto che possa scendere ulteriormente nel 2020 fino a 0,06 \$/kWh grazie ai progressi scientifici e all'introduzione di materiali più performanti.

Una cella solare è in grado di produrre energia elettrica grazie all'effetto fotoelettrico. La luce solare (i fotoni che la compongono) può essere assorbita dal materiale che forma la cella e di conseguenza all'assorbimento emettere elettroni. La tecnologia più diffusa per convertire la luce in elettricità si basa sull'uso di silicio cristallino dello



spessore di circa 150-300 nm come materiale attivo. Questa tecnologia è nota come *fotovoltaico di prima generazione*, è estremamente costosa ma copre ben l'86% del mercato. La *seconda generazione* del fotovoltaico è rappresentata dalle celle a film sottile, che consentono una riduzione dei costi rispetto alle tecnologie tradizionali e introducono la flessibilità meccanica. Si prevede che diventi dominante sul mercato del solare per usi residenziali avendo raggiunto ottimi compromessi tra costi ed efficienza. L'attività di ricerca è compresa nella *terza generazione* del fotovoltaico. In quest'ultimo gruppo si trovano le celle solari in grado di utilizzare le nanotecnologie per la produzione di elettricità dal sole (Fig. 5), tra queste vanno considerate le celle a colorante o *Dye Sensitized solar Cells* (DSC), inventate da O'Regan e Graetzel introdusse nel 1991. Le DSC sono in grado di sfruttare nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  (ossido di titanio) sulle quali vengono ancorate delle molecole di colorante.

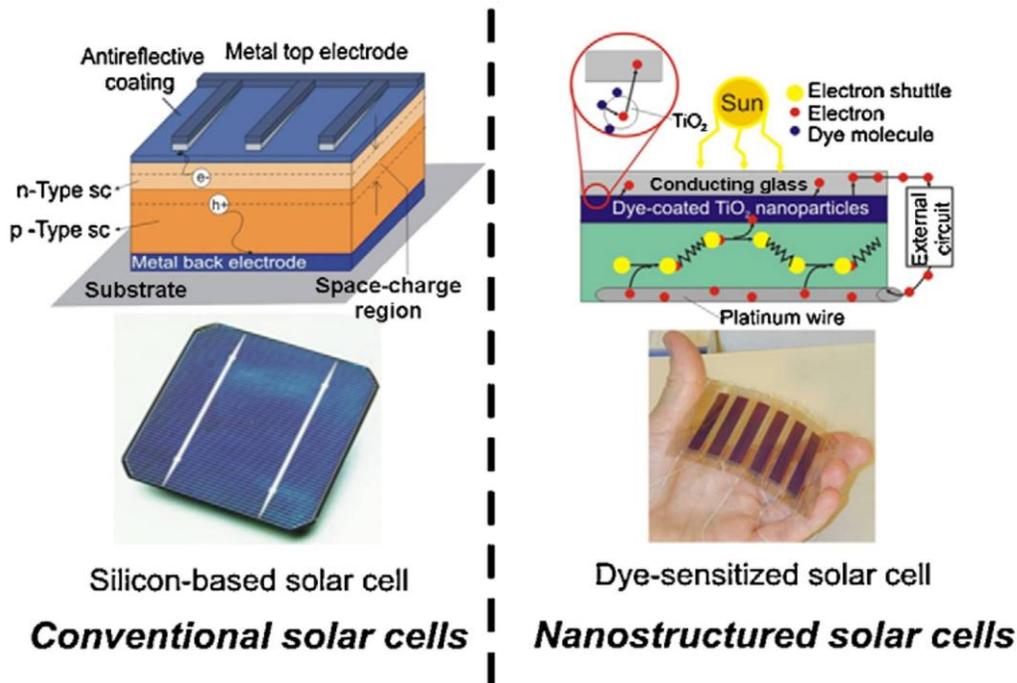


Fig.5 Confronto tra gli la struttura di celle solari basate sulla tecnologia del silicio e le DSC, esempio di celle nanostrutturate [5].



Sono queste ultime ad assorbire i fotoni presenti nella luce e a generare gli elettroni che vengono trasportati attraverso le nanoparticelle di titania. Le molecole di colorante possono recuperare l'elettrone fotogenerato attraverso una soluzione elettrolitica, normalmente a base iodio, presente nella cella. L'elettricità così generata può essere utilizzata per alimentare dispositivi.

Uno dei fattori chiave per il buon funzionamento del dispositivo è proprio la presenza del film di nanoparticelle di ossido titanio, che avendo una superficie specifica elevatissima è grado di esporre un'enorme quantità di molecole di colorante alla luce e all'elettrolita. E' attualmente in corso un'intensa fase di studio per comprendere a fondo le proprietà delle nanostrutture degli ossidi che si possono utilizzare nelle DSC, così come sono in fase di valutazione diverse strutture delle molecole di colorante. Al momento queste celle consentono di ottenere efficienze intorno al 10%, circa la metà di quelle ottenute con le celle realizzate in silicio. La loro ulteriore ottimizzazione a livello di ricerca è di interesse per poter sviluppare celle molto semplici da realizzare, bassi costi e con impatti ambientali che possono notevolmente ridursi.

### **Le nanotecnologie e le celle a combustibile**

Una cella a combustibile è una cella elettrochimica in grado di convertire direttamente l'energia chimica in elettricità con costi contenuti utilizzando come combustibili piccole molecole come idrogeno o etanolo e producendo acqua come scarto [1]. Tali celle sono costituite da un anodo (in cui è presente il combustibile) e da un catodo (contenente ossigeno) separati tra loro da un elettrolita. Lo schema di base della cella è proposto in Fig. 6.

L'introduzione delle nanotecnologie ha dato una spinta all'attività di ricerca in questo fronte, soprattutto perchè con l'introduzione di nanomateriali e nanostrutture è possibile aumentare l'affidabilità e ridurre allo stesso tempo i costi. Infatti con le nanotecnologie è possibile mettere a punto materiali con elevate aree superficiali e



forme ottimizzate che possono consentire aumenti di densità di potenza ed energia e facilitare la riduzione delle dimensioni dei dispositivi. Questi aspetti sono di cruciale importanza per l'alimentazione di oggetti di uso quotidiano come i dispositivi elettronici portatili.

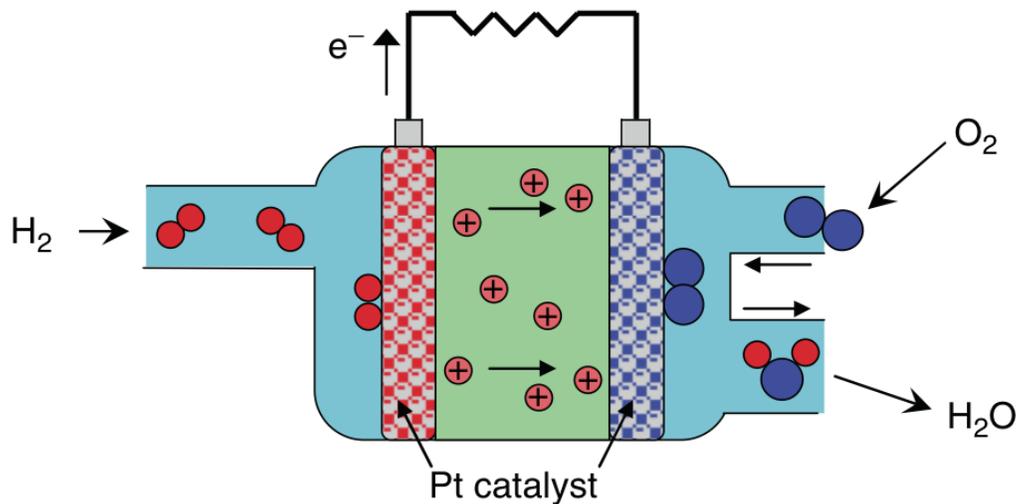


Fig.6 L'idrogeno entra all'anodo dove viene dissociato e ionizzato: gli ioni  $H^+$  sono attratti al catodo attraverso un elettrolita, gli elettroni vengono invece raccolti attraverso il circuito esterno e danno origine ad una corrente elettrica che può alimentare dispositivi prima di raggiungere il catodo. Al catodo le molecole di ossigeno reagiscono con i protoni e con gli elettroni formando molecole acqua (Immagine tratta da [1]).

I nanomateriali sono poi fondamentali per la produzione, purificazione e immagazzinamento dell'idrogeno. Uno dei problemi principali in questo settore è proprio la mancanza di tecnologie adeguate a stoccare l'idrogeno che serve per alimentare le celle a combustibile per poi rilasciarlo con sufficiente velocità e ridotta spesa energetica per poter alimentare correttamente la cella. Tra i materiali che sono stati proposti per questo scopo i nanomateriali sono i più promettenti e tra questi vanno sicuramente citati i nanotubi di carbonio, gli idruri di metalli leggeri e il grafene.

Esistono diversi tipi di fuel cells, caratterizzate da diversi tipi di elettroliti: celle a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFC), celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC) e celle combustibili a carbonati fusi (MCFC). Tra queste FC le più



ampiamente diffuse sono le PEMFC. Le nanotecnologie sono estremamente importanti per lo sviluppo di celle ad alte prestazioni e possono dare nuovi ampi contributi soprattutto per lo sviluppo di catalizzatori nanostrutturati agli elettrodi e per l'ottimizzazione delle membrane a scambio protonico. Proprio la membrana rappresenta uno dei nodi cruciali in questo settore. Al momento il materiale più diffuso e disponibile in commercio (Nafion®) è estremamente costoso e le messe a punti di nuovi materiali alternativi è estrema importanza.

## Le nanotecnologie e l'immagazzinamento dell'energia nelle batterie agli ioni litio

Le batterie *lithium-ion* (LIB) sono uno dispositivo elettrochimico in grado di immagazzinare energia elettrica (*carica*) al proprio interno e di rilasciarla (*scarica*) in un momento qualunque successivo alla carica. Le batterie sono composte da un elettrodo negativo (generalmente di grafite) e un elettrodo positivo (generalmente ossidi di litio metallico), entrambi in grado di *intercalare* reversibilmente ioni di litio metallico. I due elettrodi sono separati da un elettrolita non acquoso in grado di condurre ioni litio. Durante la scarica gli ioni  $\text{Li}^+$  trasportano la corrente dall'elettrodo negativo a quello positivo, mentre durante la carica una sorgente di potenza esterna applica un potenziale maggiore di quello prodotto dalla batteria forzando la corrente a passare in verso opposto. Gli ioni litio migrano dall'elettrodo positivo al negativo dove penetrano all'interno delle porosità del materiale dell'elettrodo secondo un processo noto come *intercalazione*. Lo schema principale della struttura e del funzionamento di una batteria *lithium-ion* è proposta nella Fig.7.

L'attuale generazione delle LIB sono di estremo interesse per l'elevata densità di energia e sono ampiamente diffuse a livello commerciale ma miglioramenti sono possibili soprattutto cercando di aumentare le densità di potenza, la sicurezza,



riducendo gli impatti ambientali e i costi. Miglioramenti sostanziali sono però difficili se si considerano i materiali tradizionali, le cui proprietà sono state sfruttate in modo ottimale. La svolta per ulteriori incrementi di prestazioni è rappresentata dalle nanotecnologie, dai materiali nanostrutturati ad altissima area superficiale. In materiali nanostrutturati le variazioni strutturali indotte nei materiali degli elettrodi dal processo di intercalazione degli ioni litio possono essere drammaticamente diverse, potendo migliorare la ciclabilità dei materiali stessi e quindi aumentando la vita della batteria.

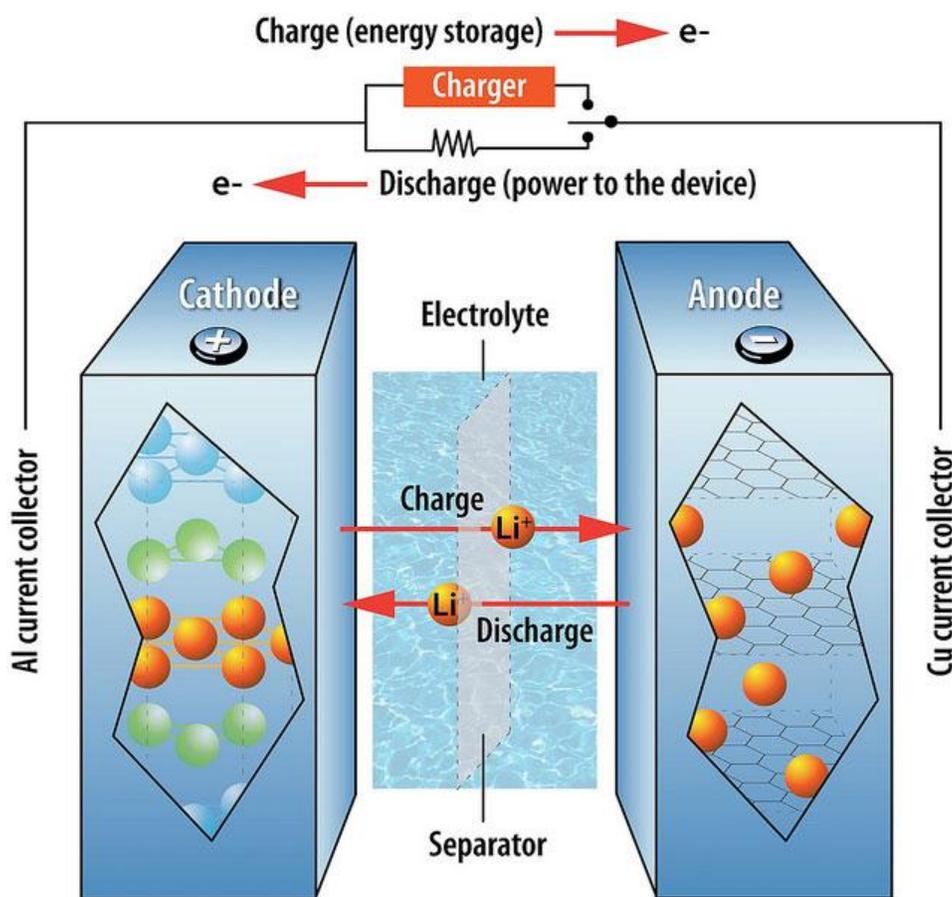


Fig. 7 Struttura di una batteria lithium-ion [<http://www.driveforinnovation.com/storing-volts>]

Ci sono numerosi esempi di materiali nanostrutturati che possono essere utilizzati in questi sistemi, tra di essi ha destato molto interessante il silicio nanostrutturato. Il



silicio è in grado di immagazzinare ioni litio al proprio interno dieci volte meglio della grafite, consentendo di sviluppare anodi ad altissima densità di energia e riducendo i pesi della batteria. Il problema dell'uso effettivo di questo materiale è però legato al danneggiamento distruttivo del materiale stesso durante l'intercalazione degli ioni litio a causa delle variazioni dimensionali (e quindi dello stress meccanico) che il processo comporta. La nanostrutturazione del silicio è la chiave di volta per poter superare questo problema. Come evidenziato in Fig. 8 la struttura dei nanofili di silicio non viene distrutta dall'intercalazione, consentendo l'impiego effettivo del materiale e ottenendo alte prestazioni [1].

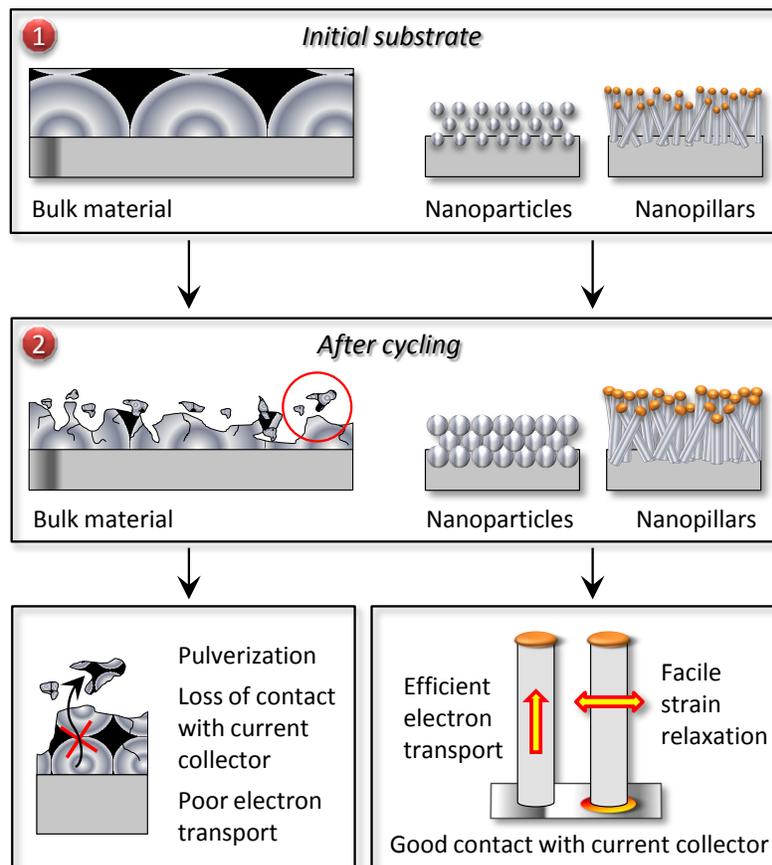


Fig. 8 Esempio di come la nanostrutturazione del materiale possa aiutare a migliorare le prestazioni delle batterie riducendo lo stress meccanico associato all'intercalazione degli ioni litio e alla loro rimozione [1]



I nanomateriali e le nanostrutture sono l'elemento fondamentale per l'evoluzione dei sistemi per la produzione e lo stoccaggio dell'energia. Il miglioramento sostanziale di questi sistemi è imprescindibile per recuperare la sostenibilità della specie umana e delle sue attività sul pianeta. Offrendo proprietà uniche che non sono immaginabili alla scala dimensionale macroscopica, nanomateriali e nanostrutture possono consentire di sviluppare nuove classi di dispositivi a maggiore efficienza, minor costo e sperabilmente minor impatto sull'ambiente.

## Bibliografia

- [1] S. Bianco, A. Chiodoni, C. Gerbaldi, M. Quaglio, "Nanostructures for energy", Encyclopedia of Nanotechnology edited by Springer Verlag, 2011, 435-464
- [2] US DOE Office of Basic Energy Sciences: Nanoscience Research for Energy Needs. March 2004 National Nanotechnology Initiative Grand Challenge Workshop, Second Edition, June 2005
- [3] V.S. Arunachalam, and E.L. Fleisher, "Harnessing Materials for Energy" MRS Bulletin, 33 (2008)
- [4] K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, "Themed issue: nanomaterials for energy conversion and storage", J. Mater. Chem., 22 (2012) 24190
- [5] E. Serrano, G. Rus, J. Garcia-Martinez, "Nanotechnology for sustainable energy", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009) 2373–2384
- [6] J. Liu, G. Cao, Z. Yang, D. Wang, D. Dubois, X. Zhou, G. L. Graff, L. R. Pederson, and J-G. Zhang, "Oriented Nanostructures for Energy Conversion and Storage", ChemSusChem, 1 (2008) 676 – 697