



WASTE MANAGEMENT EUROPE EXHIBITION AND CONFERENCE

Bergamo, 22 Giugno 2022

INNOVAZIONE TECNOLOGICA E CIRCOLARITÀ PER LA VALORIZZAZIONE
DEI RIFIUTI ORGANICI

NANOTECNOLOGIE E CELLE A COMBUSTIBILE: PROSPETTIVE E SFIDE TECNOLOGICHE

Dott. Dario Zappa

Università degli Studi di Brescia (LE2C)



Consumo Energetico

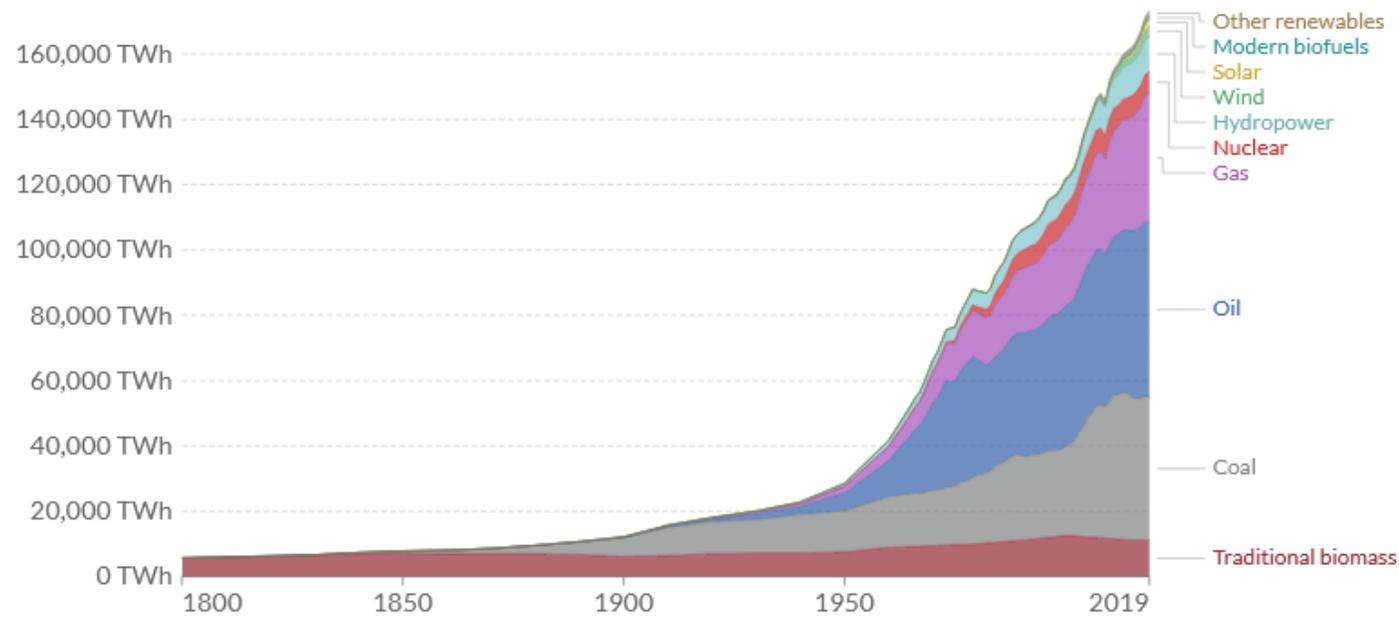
Nelle ultime decine di anni, l'avanzamento tecnologico ha portato ad un costante aumento del fabbisogno energetico mondiale

Global primary energy consumption by source

Primary energy is calculated based on the 'substitution method' which takes account of the inefficiencies in fossil fuel production by converting non-fossil energy into the energy inputs required if they had the same conversion losses as fossil fuels.

Our World
in Data

Relative



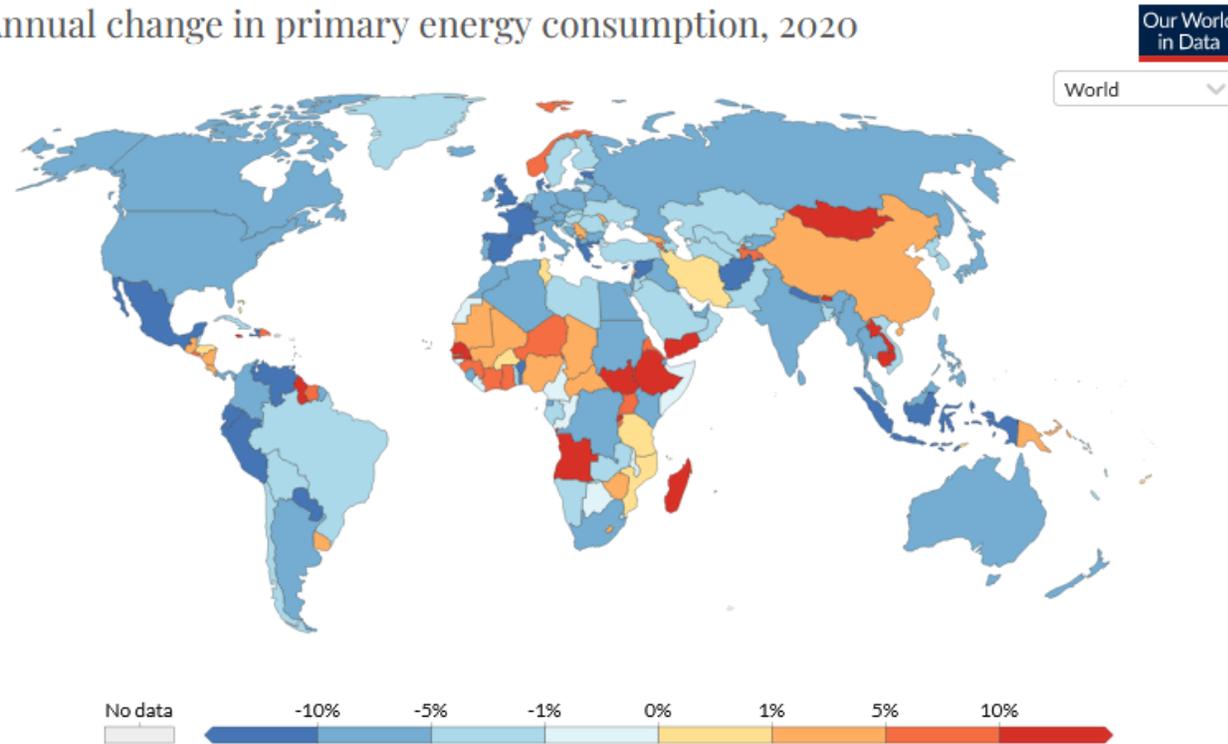
Source: Vaclav Smil (2017) & BP Statistical Review of World Energy

OurWorldInData.org/energy • CC BY

Consumo Energetico

Il consumo energetico sta crescendo nei paesi in pieno “boom” economico e demografico. Tuttavia, nei paesi più ricchi e più attenti a tematiche ambientali ed energetiche, il consumo totale sta diminuendo anno dopo anno.

Annual change in primary energy consumption, 2020



Source: Our World in Data based on BP Statistical Review of World Energy & World Bank

OurWorldInData.org/energy • CC BY

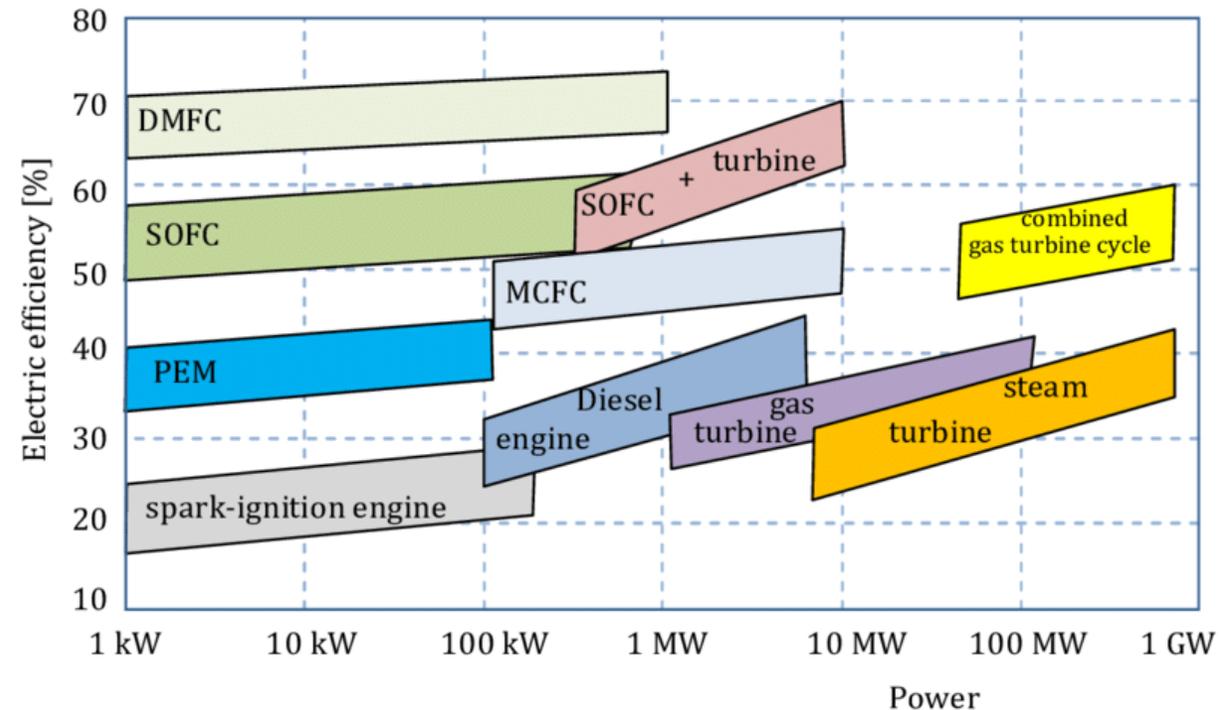
Cosa può fare la scienza?

- Nuovi materiali per la produzione, conversione e l'accumulo energetico.
 - Es. Celle a Combustibile, batterie, celle per conversione catalitica, ...
- Dispositivi, prototipi ed elettronica a basso consumo energetico
- Mobilità intelligente e sostenibile
 - Nuovi strumenti e paradigmi per la mobilità
 - Motori a bassa emissione e ridotti consumi (ibridi, full electric, ...)
- Nuovi processi chimici green
- Economia circolare
 - Riciclo e raccolta differenziata
 - Uso intelligente delle risorse
- E molto altro!



Celle a combustibile (Fuel Cells)

- Le celle a combustibile (FC) sono un tipo di cella elettrochimica che genera elettricità mediante reazioni di riduzione e ossidazione all'interno della cella.
 - Reazione elettrochimica tra un combustibile e un agente ossidante
 - Nessun processo di combustione!
- Disponibile in commercio dalla metà del 1960 (utilizzato dalla NASA nella serie Apollo e sullo Space Shuttle)
- Maggiore efficienza complessiva rispetto ai motori a combustione
- Le FC producono ancora prodotti di scarto sotto forma di calore e gas di scarico come risultato delle reazioni redox.

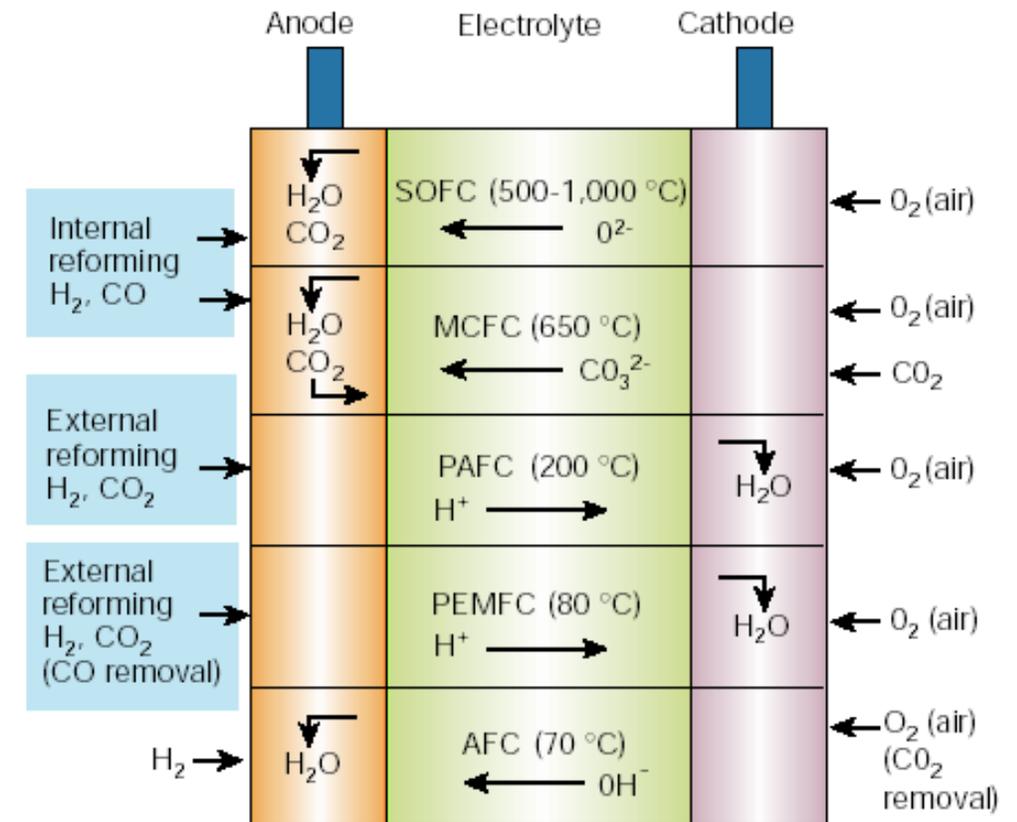


Markowski, Jaroslaw & Pielecha, Ireneusz. (2019). DOI: 10.1088/1755-1315/214/1/012019.

Celle a combustibile (Fuel Cells)

Esistono molteplici tipologie diverse di celle a combustibile:

- Alkaline Fuel Cells (AFC), sviluppate per il programma Apollo
- Fuel Cell a Membrana polimerica (PEMC) principale candidato per la mobilità
- Unità da 200 kW di Fuel Cell ad acido fosforico (PAFC) sono disponibili in commercio per la cogenerazione di calore ed elettricità (CHP)
- Celle a Carbonato Fuso (MCFC) e Ossidi Solidi (SOFC) possono funzionare direttamente con combustibili a base di idrocarburi. Esistono unità dimostrative da oltre 200kW



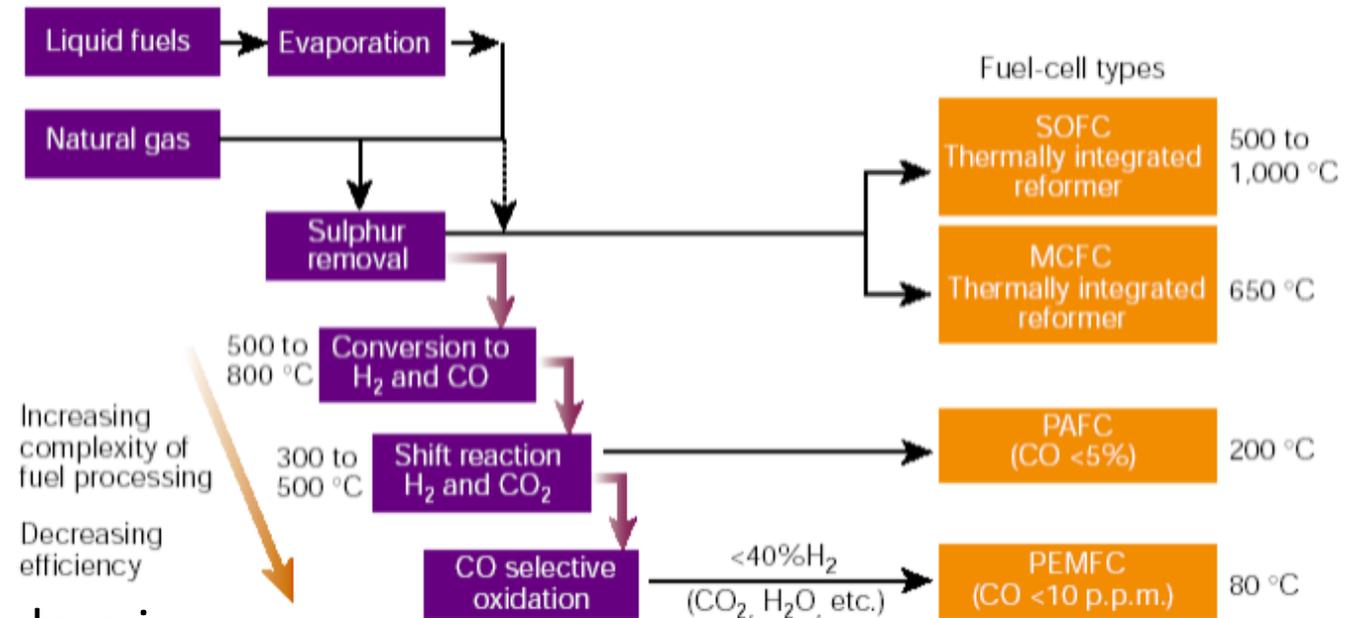
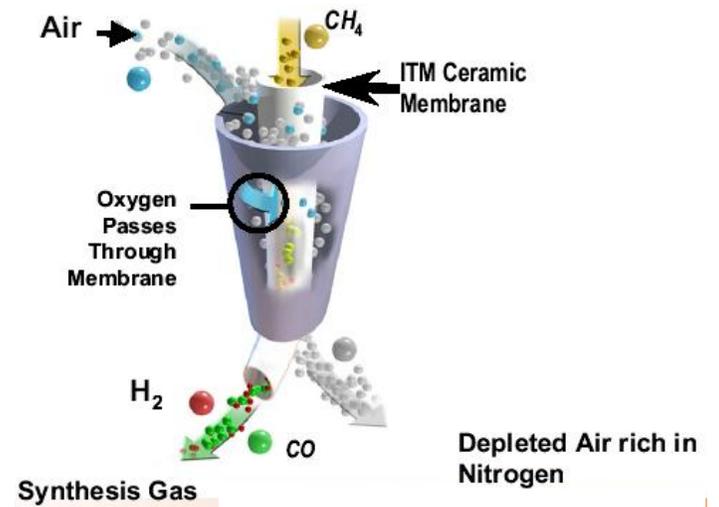
B. C. H. Steele & A. Heinzl, Nature, 414 (2001) 345

Quali combustibili?

È possibile alimentare le celle con vari combustibili: metano, metanolo, biogas, ecc...

... Tuttavia il carburante più utilizzato è l'idrogeno

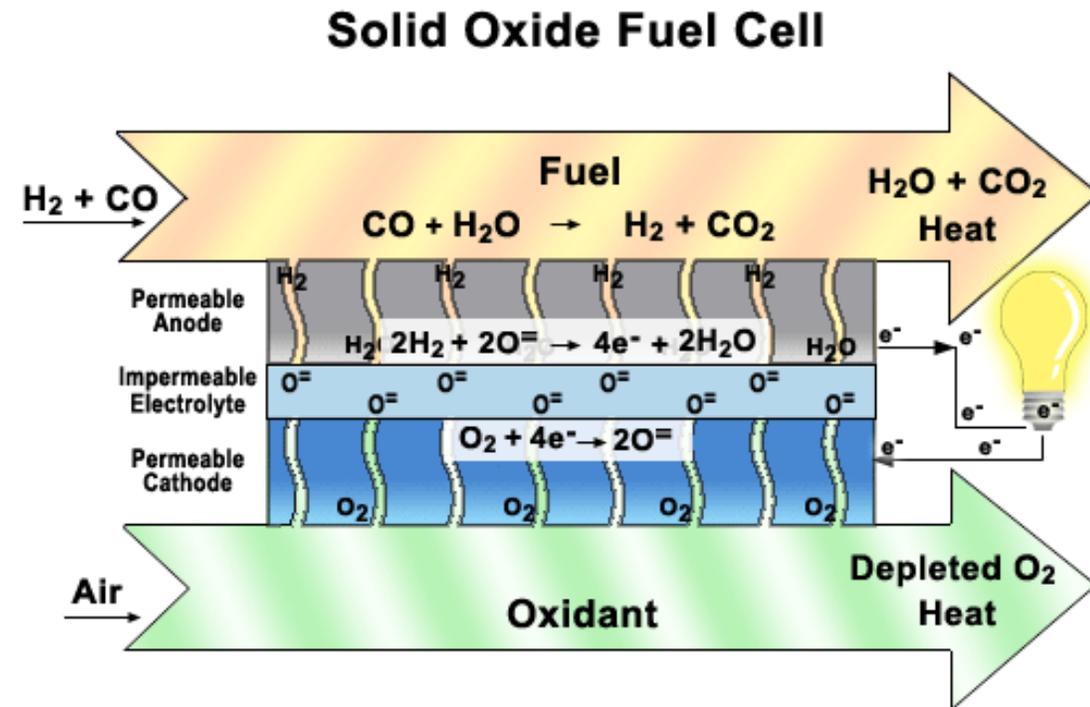
- Combustibili fossili
 - Gas naturale
 - Carbone
 - Petrolio
- Biomassa
- Elettrolisi dell'acqua (Energeticamente dispendioso)
 - Elettricità da combustibili fossili
 - Elettricità da fonti rinnovabili
 - Elettricità da centrali nucleari
- Produzione termochimica utilizzando il calore in eccesso del nucleare e del solare concentrato



Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

SOFC sono celle a combustibile ad alta temperatura che utilizzano un elettrolita solido (tipicamente zirconia stabilizzata con ittrio)

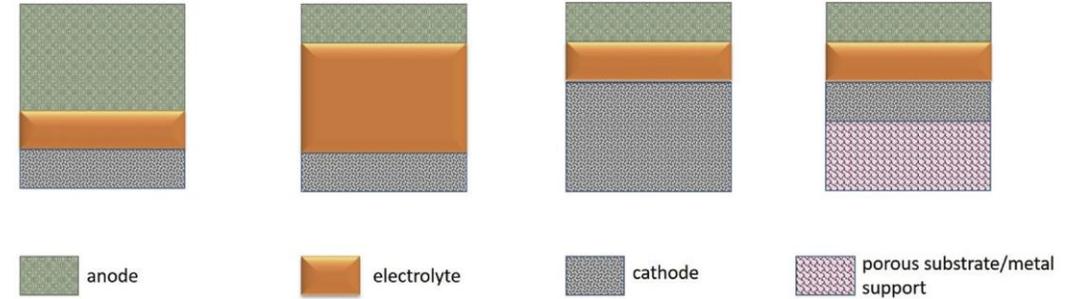
- Consentono l'uso di una varietà di combustibili come idrogeno, idrocarburi, monossido di carbonio ecc.
- Altissima efficienza
- Elevata temperatura di esercizio (600-1000°C)
- Avvio lento
- Costi elevati
- Intolleranza al contenuto di zolfo.
- Non adatto in presenza di fluttuazioni del carico elettrico



Design di una SOFC

- Due tipi di design sono stati esplorati al fine di fabbricare SOFC altamente efficienti e durevoli:

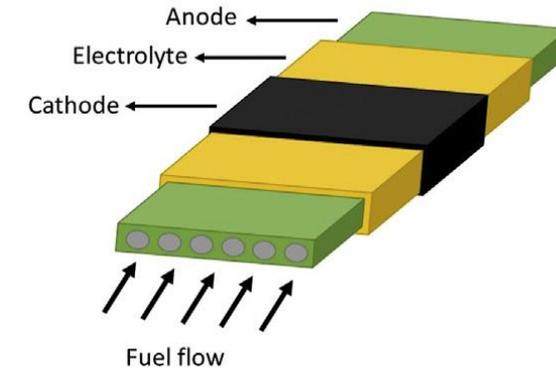
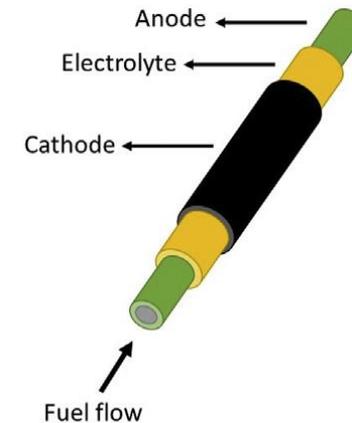
- SOFC planari
- SOFC tubolari



- Il design della pila planare può essere a sua volta suddiviso in due tipi:

- «Autosupportato»: Uno dei tre componenti principali (anodo, elettrolita e catodo) è utilizzato come supporto per fabbricare l'intera cella (più spesso).
- Supporto esterno: Un substrato spesso e poroso oppure un metallo viene utilizzato come supporto per la cella.

- Il design tubolare, più complesso da fabbricare, consente di ottenere densità di potenza più elevate.



Sfide Tecnologiche

- Le interfacce tra i materiali impilati devono essere robuste e chimicamente e meccanicamente compatibili.
- L'elevata temperatura di esercizio delle SOFC implica che i materiali siano resistenti alle alte temperature e stabili nel funzionamento a lungo termine
- I materiali anodici e catodici devono fornire un percorso conduttivo per raccogliere le cariche elettriche rilasciate durante le reazioni redox.
- Una singola SOFC produce una limitata quantità di energia elettrica.
 - È possibile collegare più SOFC in serie o in parallelo mediante l'interconnessione di materiali, fornendo un'interfaccia elettrica tra SOFC confinanti dando inoltre stabilità meccanica alla struttura complessiva
- **Le nanotecnologie possono aiutare la ricerca a superare le attuali limitazioni delle SOFC**

Attività di Ricerca @ UNIBS

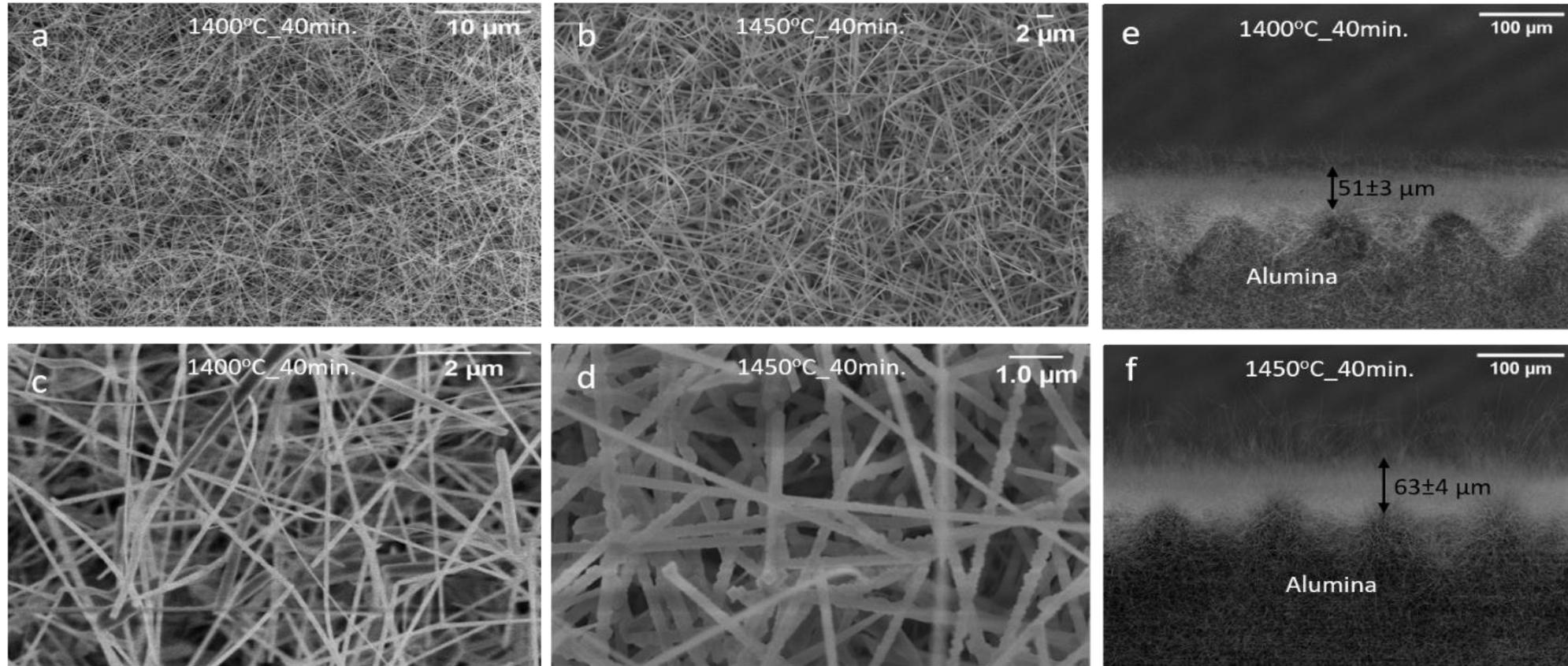
- Nell'ambito del Progetto BiomassHub, UNIBS si è concentrata nello sviluppo di materiali innovativi per l'Anodo della cella.
- Per un efficiente processo di generazione elettrica, i componenti di una SOFC devono possedere determinate proprietà:
 - Eccellente stabilità fisico/chimica
 - Compatibilità chimica tra loro
 - Elevata resistenza meccanica
 - Adeguata dilatazione termica per prevenire il cracking della cella
- L'ossidazione o la combustione del combustibile avviene sul lato dell'anodo.
 - Deve possedere un'elevata attività elettrocatalitica per l'ossidazione del carburante e sufficiente attività catalitica per il reforming degli idrocarburi
 - Viene utilizzato come terminale negativo, deve condurre elettroni in modo efficiente

Anodi nanostrutturati innovativi

- I materiali più comunemente usati per la fabbricazione dell'anodo sono:
 - Nichel + Zirconia stabilizzata con Yttria (Ni-YSZ)
 - Nichel + Ceria drogata Gadolino (Ni-GDC)
- Solitamente si presentano sotto forma di materiali porosi ed aggregati di particelle
 - Degrado ad alte temperature durante un periodo di funzionamento lungo!
 - Coalescenza
 - Riduzione proprietà elettriche
 - Porosità
 - ...
- Soluzione: Integrare nuove morfologie nanostrutturate quali i nanofili
 - Alta cristallinità (no coalescenza)
 - Grande superficie di scambio
 - Buona conducibilità elettrica

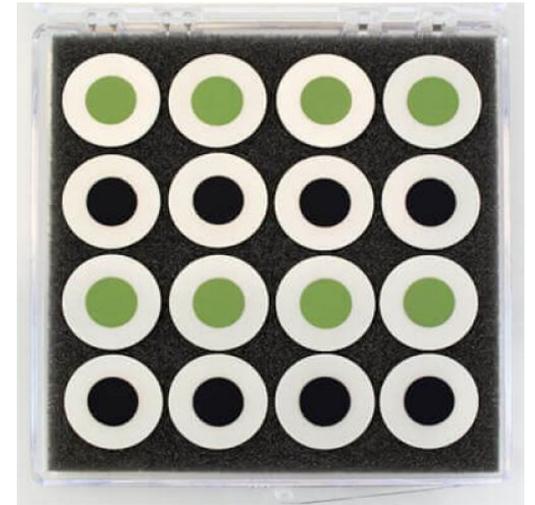
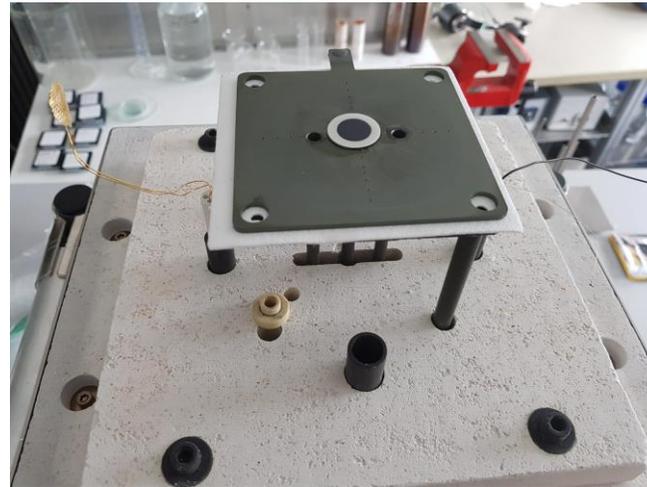
Innovativi Anodi nanostrutturati

Esempio di un anodo NiO-GDC fabbricato grazie ad un processo di evaporazione-condensazione in un forno tubolare.



Fabbricazione di una cella di test

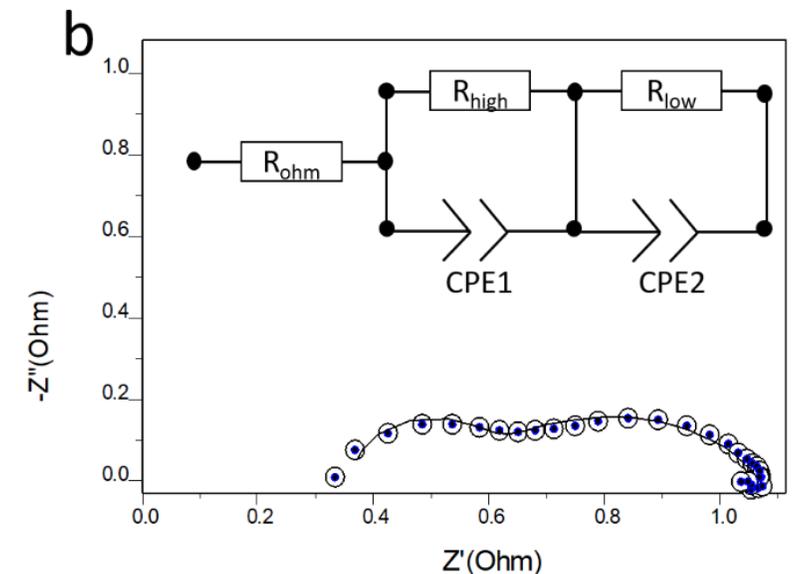
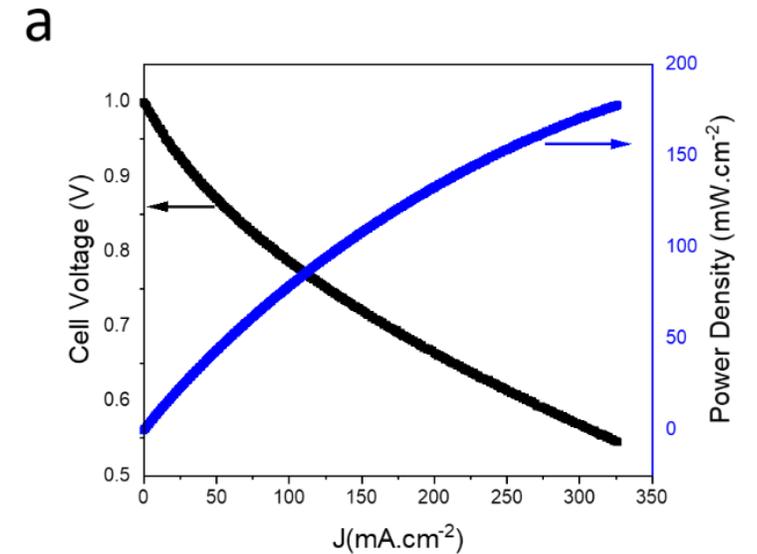
- Per valutare le prestazioni dell'anodo abbiamo fabbricato delle celle di test.
 - Semi-Cella a bottone commerciale con elettrolita Hionic (a base zirconia drogata scandia) e catodo Lantano-Stronzio-Manganese (LSM), diametro 20 mm e spessore 0,2 mm (fuelcellmaterials).
 - Sintesi di nanofili di NiO-GDC direttamente sulla cella.
 - Nessun trasferimento!
 - Massima adesione meccanica
- I test prestazionali sono stati condotti presso i laboratori di AB Impianti.



Risultati sperimentali

- Sono state ottenute curve corrente-tensione (I-V).
 - Es. a 850°C con alimentazione H₂ 100 sccm e Aria 200 sccm
 - Tensione nominale a circuito aperto simile al valore teorico (~1,1V)
 - Densità di potenza pari a ~180mW/cm²
- Per studiare il comportamento dinamico abbiamo effettuato misurazioni di spettroscopia di impedenza
 - Ricostruzione del circuito equivalente
 - Ottimizzare lo spessore dello strato di nanofili per ridurre le perdite ohmiche

| Fit Parameters | Values |
|--|----------------------|
| R _{ohm} (ohm.cm ²) | 0.44 |
| R _{high} (ohm.cm ²) | 0.27 |
| R _{low} (ohm.cm ²) | 0.58 |
| CPE1 | 1.3×10 ⁻⁵ |
| CPE2 | 6.9×10 ⁻³ |
| n1 | 1 |
| n2 | ~0.7 |



Conclusioni e prossimi passi

- Progetto e test di un anodo innovativo basato su nanofili di NiO-GDC per celle a combustibile basate su ossidi solidi (SOFC)
 - Realizzazione di prototipi di SOFC e verifica del funzionamento in presenza di idrogeno.

Attività future:

- Sperimentazione della cella in presenza di altri combustibili (biogas, biometano) a diverse condizioni operative:
 - Biogas
 - Biometano
 - Idrogeno umidificato
- Confronto e benchmark con celle commerciali
- Ottimizzazione dello spessore/morfologia dei nanofili per ridurre le perdite
- Nanostrutturazione del materiale di catodo
 - Lo stesso approccio si può utilizzare anche per il materiale responsabile dell'interazione con l'ossidante (aria)



GRAZIE PER L'ATTENZIONE!



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI BRESCIA