



ISTITUTO LOMBARDO
ACCADEMIA DI SCIENZE E LETTERE

Incontro di Studio



Aspetti della moderna triade calore-elettricità-meccanica

26 ottobre 2017

Milano, Palazzo di Brera, Via Brera 28

Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere

L'Istituto Lombardo è stato fondato da Bonaparte nel 1797 sul modello dell'*Institut de France* con l'obiettivo di raccogliere le scoperte e di promuovere le arti e le scienze. L'Istituto divenne quindi il luogo nel quale si incontravano le più famose personalità del tempo nel campo delle scienze, delle lettere e delle arti: fra gli altri Alessandro Volta, Antonio Scarpa, Barnaba Oriani, Andrea Appiani e Vincenzo Monti. Alessandro Volta fu il primo presidente, nominato nel 1803. L'Istituto ha svolto con costanza la propria attività avendo fra i propri membri personalità come Alessandro Manzoni che ne divenne presidente nel 1859, ma anche premi Nobel come Camillo Golgi, Giosuè Carducci e Giulio Natta. Durante due secoli i membri dell'Istituto hanno condiviso le attività dell'Accademia promuovendo lavori originali poi pubblicati nelle Memorie e nei Rendiconti, ma anche stimolando scoperte attraverso il bando di concorsi e premi. L'identità storico-scientifica dell'Istituto è completata da una ricca biblioteca e da un prezioso archivio che comprende, fra l'altro, la raccolta completa dei manoscritti originali di Alessandro Volta.

Presentazione Convegno

Nel corso degli ultimi due secoli le interrelazioni tra calore ed energia, gli effetti in campo termodinamico, gli effetti elettrici associati a differenze di temperatura, il ruolo cruciale dell'attrito, e ancora le applicazioni in campo tecnico-industriale, sono stati lo scenario di rilevanti sviluppi scientifici nella fisica, nella chimica e nella tecnologia. In tempi recenti sono emersi nuovi aspetti di quella triade, aspetti che promettono sviluppi significativi sia in campo strettamente scientifico sia per nuove applicazioni. Un ambizioso progetto Europeo, dal titolo "MAGENTA", riguardante le applicazioni della Termoelettricità, è stato recentemente varato, con una significativa partecipazione anche italiana e da parte di afferenti all'Istituto Lombardo. L'Incontro di Studio si ripromette, da una parte, di portare a conoscenza del vasto pubblico i moderni aspetti della triade e dall'altra di fare il punto scientifico adunando illustri scienziati impegnati nel campo.

Comitato Scientifico:

Ferdinando Borsa

Attilio Rigamonti

Andrei A. Varlamov

Programma

- 9.00 **SILVIO BERETTA**
Saluto del Presidente Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere
- 9.15 **SAWACO NAKAMAE**
SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, P.I. of the “MAGENTA” project
Materiali liquidi per l’energia basati su nanoparticelle magnetiche per applicazioni termoelettriche
- 9.50 **ANDREI A. VARLAMOV**
Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, Spin-CNR
Termoelettricità: storia e nuove prospettive
- 10.25 **ERIO TOSATTI**
Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, SISSA - ICTP di Trieste
Il Rinascimento dell’attrito: dall’empirismo alla fisica alla scala nano
- 11.00 Coffee break
- 11.15 **LUCIANO COLOMBO**
Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, Università di Cagliari
Trasporto termico in vetri organici
- 11.50 **GIORGIO BENEDEK**
Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere - Università degli Studi di Milano Bicocca
Grafene, un parco giochi quantistico
- 12.25 **MAURO FRANCESCO SGROI**
Group Materials Lab. Environment & Chemical Analysis C.R.F. S.C.P.A.
Aumento della efficienza della combustione interna nei motori: recupero del calore dai gas di scarico attraverso effetto termoelettrico
- Discussione
- 13.20 Pranzo

Riassunti

SAWACO NAKAMAE

SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, P.I. of the “MAGENTA” project

Materiali liquidi per l’energia basati su nanoparticelle magnetiche per applicazioni termoelettriche

Materiali termoelettrici (TE) capaci di convertire calore in elettricità sono stati presi in considerazione come possibile soluzione allo scopo di recuperare calore di scarto a bassa resa (da processi industriali, motori, elettrodomestici o calore corporeo). Moduli termoelettrici (TE) basati su semiconduttori solidi sono stati i primi ad entrare in commercio e dominano tuttora il mercato TE. Malgrado la loro robustezza tecnica che include una lunga durata di vita e una semplicità di utilizzo per mancanza di parti mobili, la tecnologia TE è rimasta limitata ad applicazioni di bassa potenza a causa della scarsa efficienza. Dopo la nascita e crescita della nanotecnologia negli anni 1980-1990 si è assistito, negli ultimi 20 anni, ad un aumento vertiginoso della ricerca nel campo dei materiali termoelettrici che ha condotto a notevoli miglioramenti nella capacità di conversione di energia termica in energia elettrica. Ciò malgrado che anche i materiali più “promettenti” non abbiano ancora raggiunto gli standard ZT minimi richiesti (1). Inoltre, i materiali TE allo stato solido soffrono di una serie di inconvenienti pratici quali le piccole dimensioni, gli alti costi di produzione e l’utilizzo di materia prima scarsa e/o tossica che ne preclude l’utilizzo su larga scala. E’ chiaro pertanto che è necessario un balzo in avanti nella ricerca di materiali TE che sia in grado di rendere la tecnologia termoelettrica ecologicamente compatibile ed economicamente accessibile per il futuro impiego.

MAGENTA (2) è un progetto di ricerca & innovazione della durata di 4 anni che punta ad un rovesciamento paradigmatico nella tecnologia TE basato sullo sfruttamento delle proprietà magneto-termoelettriche (MTE) di ferrofluidi (FF) basati su liquidi-ionici (IL) e dispersioni colloidali costituite da nanoparticelle magnetiche (MNP) in liquidi ionici non magnetici. Le nanoparticelle magnetiche sono, come il nome stesso suggerisce, una classe di nano particelle (meno di 1 micron di diametro) contenenti elementi magnetici quali ferro e nickel e loro leghe e composti chimici. Queste sono già in uso in una pletora di campi della tecnologia che va dalla biomedicina all’immagazzinamento di dati nei computer. Tuttavia il loro uso in campo energetico rimane per ora molto limitato. Viceversa i liquidi ionici (IL) stanno ricevendo una crescente attenzione negli ultimi anni nella ricerca in campo energetico che include la termoelettricità (3,4). Come materiale termoelettrico i liquidi ionici presentano una serie di caratteristiche interessanti che

vanno dalla elevata conducibilità elettrica ad ampie finestre di temperatura e potenziale elettrochimico, bassa tensione di vapore parziale e tossicità e abbondanza di materia prima (5).

In questa presentazione discuterò le motivazioni scientifiche di MAGENTA (è come cioè generare potenziali termoelettrici e correnti usando ferrofluidi in liquidi ionici) e discuterò inoltre le metodologie da utilizzare e gli obiettivi del progetto che consistono in: 1) fornire la conoscenza di nuovi fenomeni magneto-termoelettrici che si manifestano in ferro fluidi basati su IL; 2) costruire prototipi MTP disegnati con IL-FF's con specifica applicazione per l'utilizzo in settori industriali (automobili e strumentazione elettronica portatile). Presenterò infine alcuni incoraggianti risultati preliminari ottenuti dai collaboratori del progetto sui materiali liquidi termoelettrici.

Riferimenti bibliografici

- [1] Affinché i dispositivi termoelettrici possano essere competitivi rispetto ad altre tecnologie (e.g. geotermiche) è assolutamente necessario che i valori ZT siano maggiori di 4. Si veda ad esempio: C. B. Vining, "An inconvenient truth about thermoelectrics," *Nat. Mater.* 8 (2009), 83.
- [2] Il progetto MAGENTA ha ricevuto il finanziamento attraverso la ricerca Horizon 2020 della Unione Europea, programma innovativo, accordo finanziario No. 731976.
- [3] D. R. MacFarlane et al., "Energy applications of ionic liquids", *ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE*, 7 (2014) 232.
- [4] A. Khan, et al., "Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: Fundamentals and Applications in Energy and Sensors" *Sustainable Chem. Eng.*, 5 (2017), 3698.
- [5] M. F. Dupont et al., "Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives," *ChemCom* (2017), DOI: 10.1039/c7cc02160g.

ANDREI A. VARLAMOV

Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, Spin-CNR

Termoelettricità: storia e nuove prospettive

L'effetto termoelettrico è la conversione diretta di una differenza di temperatura in energia elettrica e viceversa. La differenza di temperatura agli estremi di un dispositivo termoelettrico genera una tensione; allo stesso modo l'applicazione di una differenza di tensione nello stesso dispositivo produrrà una differenza di temperatura. A livello microscopico questo fenomeno può essere descritto dalla presenza di un gradiente di temperatura che induce il movimento delle cariche dal lato caldo al lato freddo del dispositivo.

Questa relazione comincerà con la discussione di alcuni aspetti storici relativi alla scoperta della Termoelettricità da parte del Fisico estone Thomas Johann Seebeck nel 1821 e delle prime manifestazioni dell'effetto termoelettrico. Oggi con questo termine vengono indicati tre effetti distinti: l'effetto Seebeck, l'effetto Peltier e l'effetto Thomson.

L'applicazione del campo magnetico aumenta ulteriormente le possibili manifestazioni della termoelettricità. Tra queste manifestazioni la più conosciuta è l'effetto Nernst. Questo fenomeno viene osservato quando un campione conduttore è sottoposto ad un campo magnetico e ad un gradiente di temperatura perpendicolari tra loro. I campi elettrici e magnetici determinano la deriva delle particelle cariche in una direzione perpendicolare ad entrambi. Tale movimento delle particelle cariche è impedito dalla presenza del gradiente di temperatura nella direzione corrispondente nel caso di condizione di circuito aperto.

La teoria dei fenomeni termoelettrici e termomagnetici nei metalli e nei semiconduttori, basata sulla teoria quantistica dei solidi, è stata sviluppata a metà del XX secolo. Si è scoperto che nei metalli questi effetti sono trascurabili (per Bismuto il più elevato valore osservato del coefficiente di Seebeck è dell'ordine di $7\mu V/K$).

L'effetto termoelettrico aumenta notevolmente nei semiconduttori, che sono per questo utilizzati nella costruzione di generatori termoelettrici (dispositivi a stato solido che convertono un gradiente di temperatura in energia elettrica).

Attualmente la termoelettricità sta riscuotendo un crescente e rinnovato interesse, specialmente in relazione alla scoperta di materiali artificiali con elevate prestazioni termoelettriche: grafene, nuovi superconduttori, polimeri conduttori, elettroliti e ferrofluidi. Le loro proprietà non banali saranno esaminate nella seconda parte della presentazione.

ERIO TOSATTI

Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, SISSA - ICTP di Trieste

Il Rinascimento dell'attrito: dall'empirismo alla fisica – alla scala nano

L'attrito e la sua scienza detengono diversi records. Uno è la longevità: da che esiste, l'umanità ha dovuto farci i conti. Ancora oggi eliminare o accrescere l'attrito restano obiettivi tecnologici e pratici di enorme importanza — si legge per esempio che non meno del 5% dell'energia prodotta ogni giorno viene sprecato e degradato in calore nocivo. Un secondo record è che malgrado l'intervento di grandi scienziati come Leonardo, che iniziò a mettere la fisica dell'attrito su basi scientifiche già cinque secoli fa, manca a tutt'oggi una formulazione e teorica degna di questo nome, e ci si deve limitare per lo più a quello che P.W. Anderson in un ambito diverso definì scherzosamente “the indignity of numerical simulations”.

Tuttavia, il progresso scientifico non succede perché è necessario, ma perché è possibile. Negli ultimi decenni, a partire da tecniche sperimentali meso e nanoscopiche che hanno aperto una nuova finestra sulla fisica dell'attrito al livello atomico e molecolare, è iniziato qualche progresso, sia simulatorio che teorico.

LUCIANO COLOMBO

Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, Università di Cagliari

Trasporto termico in vetri organici

I vetri sono sistemi di materia condensata con proprietà fisiche intermedie tra quelle dei liquidi e quelle dei solidi. La loro struttura atomistica è determinata sia dalla loro storia termica sia dai metodi di preparazione. Da un punto di vista formale ciò equivale ad affermare che l'ipersuperficie di energia configurazionale ha una topologia molto complessa, caratterizzata da molti diversi bacini che differiscono per forma, estensione e profondità. Il sistema può essere intrappolato in ciascuno di essi, assumendo proprietà significativamente diverse.

E' stato dimostrato sperimentalmente che è possibile ottenere uno stato vetroso ultra-stabile (corrispondente ad un minimo configurazionale particolarmente profondo) per deposizione su un substrato di molecole da fase vapore. In questo caso la fisica del vetro risultante è ancora più complessa perché entrano in gioco fattori addizionali quale soprattutto la struttura molecolare.

Abbiamo generato al computer dei campioni di vetro organici TPD mimando il processo di deposizione da fase vapore e ne abbiamo calcolato le proprietà di trasporto termico. Le simulazioni atomistiche consentono di elaborare un modello molto accurato che tiene debitamente in considerazione le proprietà molecolari e la loro influenza sul trasporto, in particolare spiegando le risultanze sperimentali che indicano un carattere fortemente anisotropo nella trasmissione di calore.

GIORGIO BENEDEK

Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere - Università degli Studi di Milano Bicocca

Grafene, un parco giochi quantistico

Il moderno triathlon “calore-elettricità-meccanica” ha un indiscutibile campione, il grafene, vantando esso, tra tutti i materiali in condizioni normali, record in tutte e tre le specialità: conduttività termica, mobilità elettrica e resistenza meccanica. D'altra parte il grafene, essendo perfettamente planare, è la forma più semplice delle possibili strutture sp^2 di solo carbonio. La famiglia dei grafeni comprende forme curve come i fullereni, a curvatura gaussiana $G > 0$ positiva, i nanotubi, a curvatura $G = 0$ come il grafene, e le schwarziti a curvatura $G < 0$, e curvatura media nulla. La coniugazione dei legami sp^2 tra gli atomi di carbonio fa sì che molte proprietà elettroniche e vibrazionali globali dei grafeni dipendano primariamente dalla topologia della struttura. Esempi di proprietà globali stimate su base topologica sono il processo di crescita, la gerarchia degli isomeri, lo spettro vibrazionale, le costanti elastiche, la porosità in funzione dell'energia di deposizione, etc. La dinamica degli elettroni liberi nei grafeni è ben descritta dall'equazione quantistica relativistica di Dirac e diverse sue conseguenze come lo *Zitterbewegung* e il paradosso di Klein sono state dimostrate nel grafene. Pertanto il grafene permette di simulare e verificare teorie fondamentali della fisica delle particelle elementari e dell'astrofisica, assai meno accessibili agli esperimenti. Con qualche sorprendente previsione! Di fatto dalla fine '800 la topologia è diventata un paradigma di riferimento in molte branche della fisica fondamentale, dalla teoria topologica dell'elettricità di Hermann Weyl e dei *wormholes* cosmologici alla teoria delle stringhe e all'attuale teoria di campo topologica nella fisica delle alte energie.

MAURO FRANCESCO SGROI

Group Materials Lab. Environment & Chemical Analysis C.R.F. S.C.P.A.

Aumento della efficienza della combustione interna nei motori: recupero del calore dai gas di scarico attraverso effetto termoelettrico

Le crescenti preoccupazioni relative al riscaldamento globale hanno indotto una pressione legislativa sulle industrie automobilistiche per individuare soluzioni alternative e più efficienti, tese a diminuire la combustione interna nei motori.

In Europa l'attuale regolamentazione per i veicoli per trasporto passeggeri limita l'emissione di CO₂ a un valore medio di 130 gr/km, fissando per il 2021 un obiettivo di 95 gr/km. Le industrie produttrici di automobili dovranno pagare pesanti sanzioni per la registrazione di vetture che eccedessero i limiti di CO₂ (95 Eu per ogni grammo a partire dal 2019).

Le regole relative alla emissione di inquinanti (CO₂, NO_x, idrocarburi incombusti, particolati) diventano via via più stringenti e richiedono complessi e costosi sistemi di abbattimento per rispettare i limiti imposti.

Da altra parte le vetture elettriche ad emissione nulla, basate su batterie, non sono ancora sufficientemente mature per sostituire i motori a combustione interna per l'uso extra-urbano, in quanto non in grado di garantire i lunghi percorsi richiesti dagli utenti. Le automobili ad idrogeno possono ottenere le stesse prestazioni delle auto tradizionali ma la penetrazione nel mercato è resa difficile dagli alti costi.

Pertanto, benché caratterizzati da bassa efficienza energetica, i motori a combustione interna rimarranno, almeno a medio termine, la tecnologia di riferimento per l'industria automobilistica ma le restrizioni imposte richiederanno la ibridizzazione con sistemi elettrici. L'architettura ibrida permetterà di circolare in modalità elettrica in area urbana, così limitando l'inquinamento locale e incrementando l'efficienza mediante recupero dell'energia nel corso delle fasi di frenamento.

Un'analisi del bilancio energetico dei motori a combustione interna convenzionali indica che circa il 70% della energia chimica nel combustibile è convertita in energia di trasporto mentre il resto è dissipato per il 30% come calore nei gas di scarico e il 40% nel circuito di raffreddamento. In tal modo una grande quantità di energia termica è a disposizione nell'automobile e il suo recupero potrebbe significativamente aumentare l'efficienza del sistema. Sistemi ibridi faciliterebbero tale obiettivo poiché l'energia elettrica può essere immagazzinata in batterie.

I generatori termoelettrici (TEG) offrono la possibilità di convertire direttamente l'energia termica in elettricità con ridotta complessità e potenzialmente a bassi costi. Anche se le giunzioni a semiconduttore oggi disponibili sono caratterizzate da bassa efficienza e temperature di lavoro limitate, applicando i TEG ai motori a combustione interna si permetterebbe il recupero di circa 1 kW di potenza elettrica in un'automobile di media dimensione, con la riduzione di CO₂ emesso di circa 10gr/km.

Appunti

Appunti

Appunti