



UNIONE EUROPEA
Fondo Sociale Europeo
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale



Avviso 1735 del 13.07.2017 MIUR

Progetti di Ricerca Industriale e Sviluppo Sperimentale nelle 12 Aree di Specializzazione individuate dal PNR 2015-2020

Risultati della sperimentazione ed ottimizzazione della linea di produzione

Rapporto Tecnico di Ricerca Industriale D2.2a



Avviso	Avviso 1735 del 13.07.2017 MIUR
Codice progetto	ARS01_01259
Nome del progetto	Community Energy Storage Gestione Aggregata di Sistemi di Accumulo dell’Energia in Power Cloud
Acronimo	ComESto
Documento	D2.2a
Tipologia	Rapporto Tecnico
Data di Rilascio	05/09/2021
Obiettivo Realizzativo	OR2
Attività Realizzativa	A2.2
Soggetti Beneficiari Proponenti	OCIMA, UNICAL
Elaborato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)	Massimo Melchiorre – OCIMA Lorenzo Caputi - UNICAL
Verificato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)	Eugenio Saraceno – OCIMA Tommaso Fera – OCIMA Lorenzo Caputi – UNICAL Edoardo Gino Macchi – FBK
Approvato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)	Membri del PEB



Indice

EXECUTIVE SUMMARY	6
1 LINEA DI RICERCA – SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI A BASE DI CARBONIO	7
2 LINEA DI RICERCA - SOLVENTI.....	26
3 LINEA DI RICERCA - ELETTROLITI A DOPPIA CARICA.....	35
4 STUDIO FATTIBILITÀ LINEA DI PRODUZIONE.....	37

Indice delle figure

Figura 1 - Immagini SEM e TEM dell'idrochar ottenuto dopo la carbonizzazione idrotermale di succo d'arancia a 800 °C. ...10	10
Figura 2 - Spettro Raman hydrochar non attivato, con ID/IG = 0,83.10	10
Figura 3 - (a) l'immagine TEM mostra che dopo l'attivazione la forma sferica si è conservata. In un'immagine a maggiore risoluzione (b) è evidente come l'attivazione abbia indotto una porosità nella parte periferica delle sfere.....11	11
Figura 4 - Spettro Raman hydrochar attivato, con ID/IG = 1.17.11	11
Figura 5 - (a) isoterme di adsorbimento hydrochar attivato e (b) distribuzione dei pori. L'inserto in (b) mostra la distribuzione dei pori fino a 100 nm.....12	12
Figura 6 - Immagini SEM e TEM del campione ottenuto a partire dall'arancia dopo la attivazione a 800 °C per 2 ore, con un rapporto 4:1 di KOH.....12	12
Figura 7 - Spettro Raman NBc4_120, con ID/IG = 1.19.13	13
Figura 8 - a sinistra la isoterma di adsorbimento del campione NBc4_120. A destra la distribuzione dimensionale dei pori.13	13
Figura 9 - Immagini SEM e TEM del campione NBCL 4_120 ottenuto a partire dalla ginestra dopo la attivazione a 800 °C per 2 ore, con un rapporto 4:1 di KOH.....14	14
Figura 10 - Spettro Raman NBCL 4_120, con ID/IG = 1.18.....15	15
Figura 11 - a sinistra la isoterma di adsorbimento del campione NBCL4_120. A destra la distribuzione dimensionale dei pori15	15
Figura 12 - Immagini SEM e TEM del campione NBC 4_120 ottenuto a partire dalla cellulosa di ginestra in seguito al processo di attivazione a 800 °C per 2 ore, con un rapporto 4:1 di KOH.16	16
Figura 13 - Spettro Raman NBCL 4_120, con ID/IG = 1.18.....16	16
Figura 14 - a sinistra la isoterma di adsorbimento del campione NBC4_120. A destra la distribuzione dimensionale dei pori.17	17
Figura 15 - Analisi contributi di resistenza Nyquist plot20	20
Figura 16 - Analisi Elettrodi SPSCAP soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs-1; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs-1 – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.....21	21
Figura 17 - Elettrodi SPSCAP soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.....21	21
Figura 18 - Elettrodi UniCal-AC soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs-1; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs-1 – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.22	22
Figura 19 - Elettrodi UniCal-AC soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.....22	22
Figura 20 - Elettrodi UniCal-NBCA soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs-1; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs-1 – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.23	23
Figura 21 - Elettrodi UniCal- NBCA soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.....23	23
Figura 22 - Elettrodi UniCal-NBCL soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs-1; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs-1 – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.24	24
Figura 23 - Elettrodi UniCal- NBCL soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.....24	24
Figura 24 - Elettrodi UniCal- AC soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Cicli galvanostatico 0.5 Ag-1 interrotto; B) Immagine elettrodi e separatore dielettrico al termine della misura.25	25

Tabella 25. Confronto tra tipologie di solventi	29
Schema 26. Funzionalizzazione di sintesi di chetali	30
Tabella 27. Confronto tra tipologie di solventi	30
Tabella 28. Elettroliti.....	32
Tabella 29. confronto voltmetria tra soluzioni di TEMABF4 in diversi solventi	32
Figura 30 - Analisi comparativa elettrolita LA-H,H e PC con TEMABF4. a) voltammetria ciclica con LA-H,H TEMABF4 con scan rate crescente; b) voltammetria ciclica con PC TEMABF4 con scan rate crescente; c) andamento ritenzione di capacità in funzione dello scan rate degli EDLC con elettroliti LA-H,H/TEMABF4 e PC/TEMABF4; d) andamento efficienze Coulombica in funzione del potenziale applicato degli EDLC con elettroliti LA-H,H/TEMABF4 PC/TEMABF4	33
Tabella 31. Confronto spettroscopia tra soluzioni di TEMABF4 in diversi solventi.....	34
Tabella 32. Confronto cicli galvanostatici tra soluzioni di TEMABF4 in diversi solventi	34
Figura 33 - Analisi comparativa elettrolita LA-H,H e PC con TEMABF4. a) cicli galvanostatici con LA-H,H TEMABF4 a diverse densità di corrente; b) cicli galvanostatici con PC TEMABF4 a diverse densità di corrente; c) Nyquist plot degli EDLC con LA-H,H/TEMABF4 e PC/TEMABF4; d) Individuazione della costante di tempo per i due elettroliti LA-H,H/TEMABF4 PC/TEMABF4	35
Figura 34. Strutture molecolari elettroliti	36
Tabella 35. Confronto tra soluzioni di TEMABF4 in diversi solventi	37
Figura 36 – attrezzatura accoppiamento carbone attivo	39
Figura 37 – attrezzatura taglio lamina alluminio	41
Figura 38 – attrezzatura sfogliatura carta.....	42
Figura 39 – attrezzatura assemblaggio risme	43
Figura 40 – stazione automatica assemblaggio pacchi	44
Figura 41 – stazione connessione risme	45
Figura 42 – stazione assemblaggio vasca.....	46
Figura 43 – linea trasporto vasche.....	46
Figura 44 – stazione dosatura sigillante.....	47
Figura 45 – stazione immissione dielettrico	48
Figura 46 – stazione connessione elettronica.....	49
Figura 47 – stazione collaudo	50
Figura 48 – stazione scarico finiti.....	51
Figura 49 – planimetria laboratori	52

EXECUTIVE SUMMARY

Il presente documento riassume le attività di ricerca inerenti allo studio di soluzioni innovative nel campo dei supercondensatori.

Le tre linee di ricerca intraprese riguardano:

- 1) nanomateriali a base di carbonio per la realizzazione di elettrodi innovativi;
- 2) solventi a bassa o nulla tossicità, derivati da materie prime rinnovabili;
- 3) studio di elettroliti a doppia carica per massimizzare le performance ottenibili.

Nel primo campo la ricerca ha prodotto una vasta caratterizzazione di materiali candidati con caratteristiche desiderabili quali la producibilità sostenibile da scarti agricoli. Nel secondo campo è stato individuato e brevettato un solvente organico non tossico impiegabile con buone performances nella produzione di supercondensatori innovativi. Il terzo filone di ricerca ha dimostrato in linea teorica che una opportuna scelta della geometria degli ioni impiegati per trasferire le cariche dei supercondensatori può garantire l'aumento della densità di carica di questi ultimi rispetto a quanto ottenuto dalle sostanze ordinariamente impiegate nell'industria dei supercapacitori. Non è stato possibile, tuttavia, individuare una molecola con tali caratteristiche in quanto le sostanze candidate, una volta testate non hanno esibito le caratteristiche attese.

Infine, il documento riporta schematicamente un progetto di realizzazione di linea di produzione di supercapacitori basata su innovazione di processo guidata da automazione spinta.

1 LINEA DI RICERCA – SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI A BASE DI CARBONIO

Lo scopo della presente linea di ricerca è la sintesi di nuovi materiali nanostrutturati a base di carbonio e il loro utilizzo per la realizzazione di dispositivi innovativi per l'immagazzinamento di energia (supercapacitori).

Nel corso dell'ultimo secolo si è assistito ad un crescente sviluppo economico e tecnologico, che ha accentuato i problemi dovuti all'approvvigionamento di combustibili fossili. Il continuo aumentare delle quantità di tali combustibili utilizzati dalle società moderne per sostenere la produzione, pone problemi molto rilevanti, quali ad esempio l'aumento dell'inquinamento e il riscaldamento globale. L'espansione economica non sembra destinata a rallentare, e si stima che il fabbisogno energetico mondiale raddoppierà nel 2050, per cui l'unico modo per affrontare il problema consiste nel ricercare nuove sorgenti di energia e nuove tecnologie per l'immagazzinamento dell'energia, e inoltre nello sviluppo di veicoli a trazione elettrica che diventino competitivi con i veicoli a trazione convenzionale. Come risultato, un'ampia attività di ricerca scientifica si è sviluppata allo scopo di sviluppare sistemi di immagazzinamento con elevate densità di potenza e di energia. I sistemi di immagazzinamento di energia sono di fondamentale importanza per la gestione e l'utilizzo dell'energia da fonti rinnovabili, la cui generazione è per propria natura di carattere intermittente (energia solare, energia eolica), e nei veicoli elettrici o ibridi. Questi problemi sono stati affrontati finora utilizzando batterie tradizionali, soprattutto alle basse potenze, ma la necessità di operare su scale di potenza elevate e di migliorare l'efficienza della gestione energetica impone lo sviluppo di nuove tecnologie. Le caratteristiche dei supercapacitori (SC) li rendono estremamente interessanti in questa prospettiva, a causa delle elevate potenze e dell'elevato numero di cicli di carica/scarica che essi sono in grado di sostenere.

Le caratteristiche rilevanti di un dispositivo per l'immagazzinamento di energia sono la densità di potenza e la densità di energia. Le batterie elettrochimiche e i capacitori elettrolitici si comportano in maniera diametralmente opposta. Le batterie hanno densità di energia molto elevate rispetto ai capacitori elettrolitici, mentre questi ultimi presentano densità di potenza molto elevate rispetto alle batterie. Le caratteristiche dei SC li collocano tra i due tipi di dispositivi suddetti. Essi presentano rispetto alle batterie una densità di potenza più elevata, di circa 2-3 ordini di grandezza, ma non sono in grado di immagazzinare la stessa quantità di energia, per cui hanno densità di energia inferiore, di un fattore compreso tipicamente tra 3 e 30. Rispetto ai capacitori elettrolitici convenzionali, i SC presentano una densità di potenza sensibilmente inferiore, ma possono immagazzinare energia con densità più elevata, di alcuni ordini di grandezza [1].

Nei SC a doppio strato elettrico (electrical double-layer capacitor, EDLC), tra due elettrodi conduttori ricoperti da un opportuno materiale, sono presenti un elettrolita ed un separatore elettricamente isolante. Il materiale di cui sono ricoperti gli elettrodi gioca un ruolo chiave per il funzionamento del SC: esso deve immobilizzare sulla sua superficie il maggior numero possibile di ioni durante la fase di carica e liberarli efficacemente durante la fase di scarica. Rispetto agli accumulatori basati su processi elettrochimici (batterie), i SC presentano il vantaggio di poter essere caricati e scaricati quasi istantaneamente, garantendo così un'elevata potenza specifica. Inoltre, i processi di

adsorbimento/desorbimento degli ioni dell'elettrolita non causano la modifica sostanziale degli elettrodi, contrariamente a quanto avviene nelle batterie, in cui i processi di carica e scarica sono la conseguenza di reazioni chimiche che avvengono agli elettrodi. Di conseguenza, il numero di cicli di carica/scarica per un SC è molto più elevato rispetto a quello di una batteria.

In EDLC, l'immagazzinamento di energia avviene per interazioni elettrostatiche e la capacità è associata all'accumulo di carica sugli elettrodi dovuto alla loro polarizzazione. È necessario quindi che gli elettrodi siano ricoperti con un materiale con le seguenti caratteristiche: alta superficie specifica, porosità controllata in termini di distribuzione della dimensione dei pori, elevata velocità di adsorbimento/desorbimento degli ioni, elevata conducibilità elettronica, buona stabilità termica e chimica, e possibilmente costi di produzione ridotti.

La conversione termochimica è oggi ampiamente studiata per convertire i precursori naturali in nanomateriali di carbonio da utilizzare come elettrodi nei supercondensatori [2-7].

La decomposizione della biomassa è ottenuta spesso per pirolisi in assenza di ossigeno, dando luogo alla produzione di biochar (prodotti solidi), bio-olio, o gas, a seconda della temperatura finale e dell'ambiente termico [8-12].

Negli ultimi anni, la pirolisi umida, detta anche carbonizzazione idrotermale (HTC), ha riscosso un crescente interesse per la relativa semplicità del processo, compreso il fatto che la biomassa non necessita di essere essiccata prima del trattamento, evitando così il consumo energetico dovuto ai processi di essiccazione [13-16]. Difatti, l'acqua contenuta nei precursori naturali fa parte del mezzo in cui avvengono le reazioni idrotermali. Il prodotto solido della HTC prende il nome di idrochar per distinguerlo dal biochar ottenuto per pirolisi. Rispetto alla pirolisi a secco, HTC presenta diversi vantaggi: minori temperature di esercizio, minore produzione di ceneri, maggiore densità di gruppi funzionali contenenti ossigeno nel prodotto solido.

Nel processo di carbonizzazione idrotermale, la biomassa è sottoposta a pressione autogena in un ambiente confinato ed in presenza di acqua subcritica, cioè acqua in fase liquida a temperature comprese tra 100 e 374 °C [17-19].

L'acqua subcritica agisce come reagente e catalizzatore: la sua costante dielettrica diminuisce da 78 F/m a 25 °C e 0,1 MPa fino a 14 F/m a 350 °C e 20 MPa [20]. Il prodotto ionico aumenta da 10^{-14} in condizioni ambiente fino a circa 10^{-12} nell'intervallo subcritico, aumentando la solubilità dei composti organici idrofobici [21-23]. Diverse indagini hanno dimostrato che durante la carbonizzazione idrotermale della biomassa, la degradazione di carboidrati, lignina, lipidi e proteine dà origine a idrochar aventi superficie specifica (SSA) molto bassa [24-28]. Pertanto, risulta necessaria un'attivazione fisica o chimica per rendere tali idrochar idonei ad essere utilizzati come elettrodi nei supercondensatori.

Motivati da ciò, la presente linea di ricerca è stata volta allo sviluppo di materiali innovativi a partire da biomasse.

In questo studio materiali nanostrutturati a base di carbonio sono stati ottenuti mediante carbonizzazione idrotermale di succo d'arancia e ginestra seguita da successiva attivazione chimica mediante KOH.

I campioni ottenuti sono stati studiati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), microscopia elettronica a trasmissione (TEM), spettroscopia Raman. La porosità dei campioni è stata investigata mediante esperimenti di adsorbimento/desorbimento di azoto. La superficie specifica (SSA) e la

distribuzione delle dimensioni dei pori sono state determinate rispettivamente con il metodo Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Barrett–Joiner–Halenda (BJH).

I risultati ottenuti dalla carbonizzazione di succo di arancia hanno prodotto la pubblicazione di un articolo scientifico su rivista internazionale*.

Campione NBCa 3 30

Un totale di 30 ml di puro succo d'arancia è stato trasferito in un'autoclave da 60 ml rivestita in PTFE e trattato a 180 °C per 6 ore. Dopo HTC, l'autoclave è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e il prodotto solido è stato lavato con acqua ultrapura, filtrato ed essiccato per una notte a 80°C, ottenendo una polvere fine. Il KOH è stato sciolto in acqua deionizzata e la polvere è stata dispersa nella soluzione di KOH, con un rapporto massa KOH/polvere pari a 3. La miscela è stata quindi essiccata e riscaldata in un forno tubolare a 800 °C in flusso di azoto 800 ml/min per 30 min. Per rimuovere i composti del K, dopo essere stato raffreddato a temperatura ambiente, il prodotto finale è stato lavato con HCl diluito (10 vol%), e successivamente mediante acqua deionizzata fino a raggiungere pH 7,0. Infine, il campione è stato recuperato ed essiccato in aria a 80 °C.

Per misurare il contenuto delle ceneri, il campione è stato disidratato in stufa a 110 ± 1 °C fino a raggiungere un peso costante. Il campione essiccato è stato carbonizzato a 550 ± 5 °C in un forno a muffola fino a completa combustione ed il contenuto delle ceneri è stato determinato sulla base del peso del campione essiccato.

La morfologia e la dimensione delle polveri sono state studiate mediante TEM, e SEM. Gli idrochar sono stati metallizzati con oro a causa della loro bassa conduttività.

L'idrochar ottenuto dal succo d'arancia si presenta in forma di microsferi, come mostrato nelle immagini SEM e TEM in Figura 1. Attraverso un'analisi statistica delle dimensioni delle sfere abbiamo calcolato un valore medio e una deviazione standard rispettivamente di 5,4 e 1,3 m.

*F.Veltri et al., Porous carbon materials obtained by the hydrothermal carbonization of orange juice *Nanomaterials*, 2020, 10(4), 655.

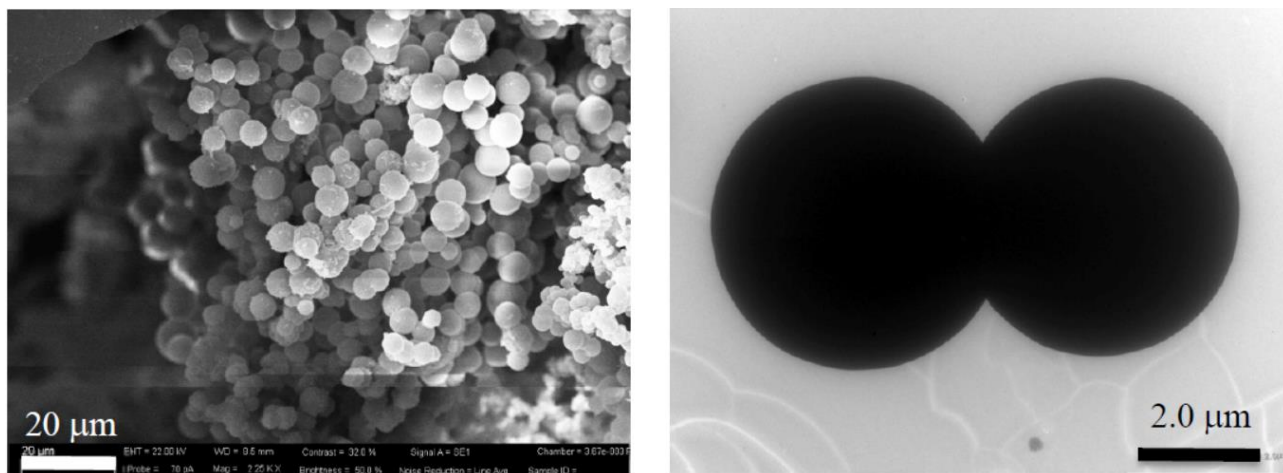


Figura 1 - Immagini SEM e TEM dell'idrochar ottenuto dopo la carbonizzazione idrotermale di succo d'arancia a 800 °C.

Lo spettro Raman, riportato in Figura 2, mostra il tipico andamento osservato negli spettri Raman dei materiali carboniosi a causa della presenza di idrocarburi policiclici aromatici [29-31]. I picchi G e D sono caratteristici dei materiali grafittici e sono correlati rispettivamente al modo di stretching planare C–C e a quello di breathing [32]. Il picco D è indotto dalla presenza di difetti e viene utilizzato come indicatore del grado di ordine cristallino nei materiali simili al grafene.

Il rapporto di intensità di picco I_D/I_G ha un valore di 0,83.

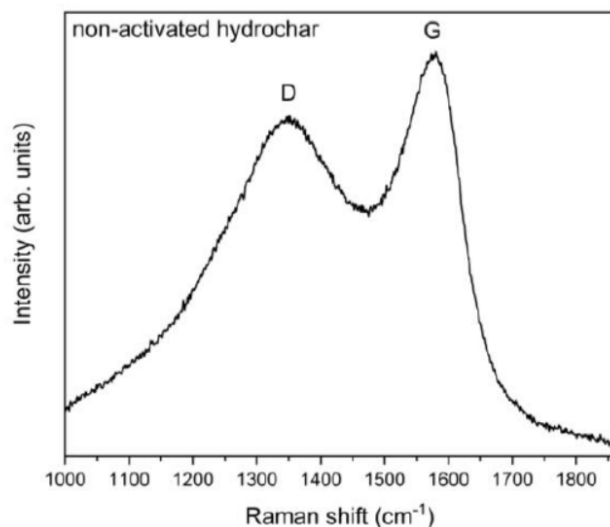


Figura 2 - Spettro Raman hydrochar non attivato, con $I_D/I_G = 0,83$.

Prima dell'attivazione, la SSA del campione presenta un valore pari a $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Le immagini TEM, presenti in figura 3, mostrano come la morfologia delle microsferi venga fortemente influenzata dalla grafitizzazione/attivazione con KOH.

Difatti, dopo l'attivazione, il campione appare costituito da microsferi che evidenziano una porosità indotta chiaramente visibile nelle aree periferiche.

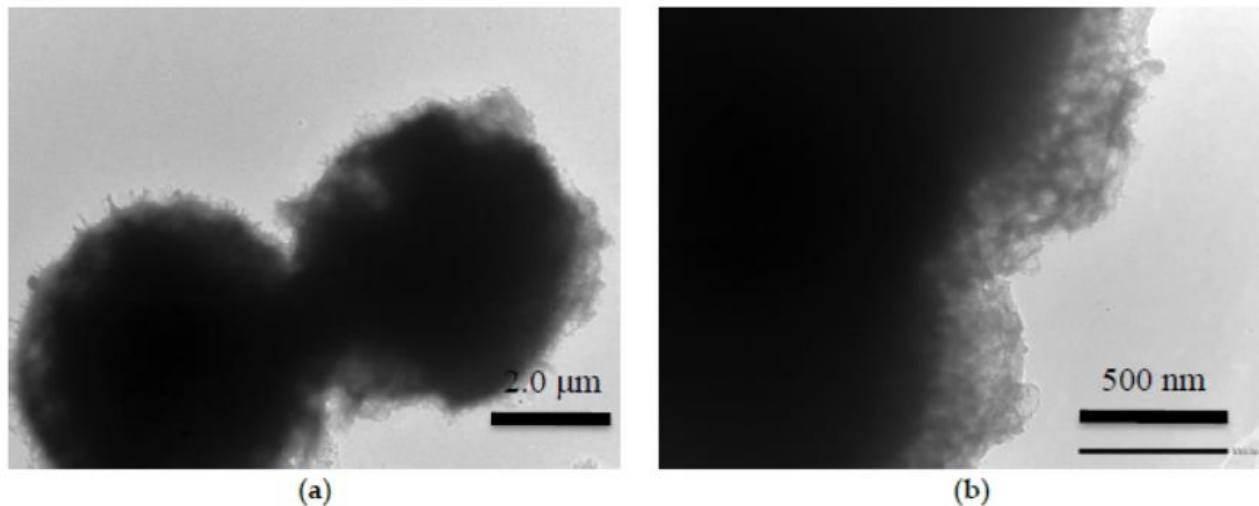


Figura 3 - (a) l'immagine TEM mostra che dopo l'attivazione la forma sferica si è conservata. In un'immagine a maggiore risoluzione (b) è evidente come l'attivazione abbia indotto una porosità nella parte periferica delle sfere.

Lo spettro Raman del campione attivato è riportato in Figura 4. Dal confronto con lo spettro in Figura 2 si evince un incremento dell'intensità del rapporto I_D/I_G , essendo il nuovo valore pari a 1.17.

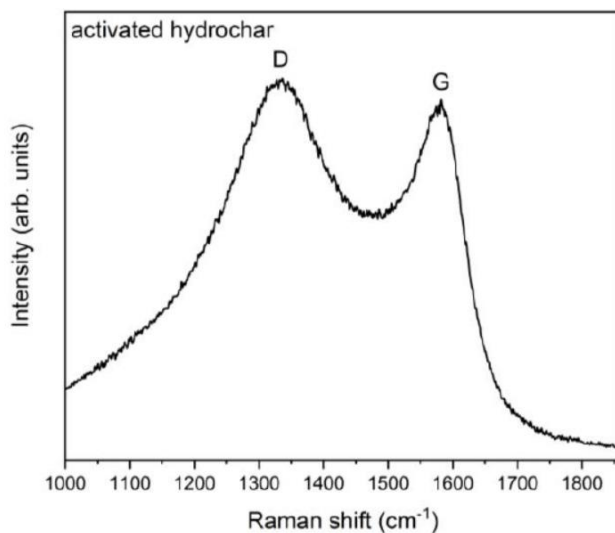


Figura 4 - Spettro Raman hydrochar attivato, con $I_D/I_G = 1.17$.

La figura 5 mostra i risultati di adsorbimento/desorbimento di azoto per il campione attivato. L'isoterma in Figura 5a mostra la forma di tipo IV (classificazione IUPAC) [33], con ciclo di isteresi dovuto alla condensazione capillare nei mesopori. La SSA è pari a $1724 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribuzione delle dimensioni dei pori, mostrata in Figura 5b, indica l'assenza di macropori fino a 100 nm.

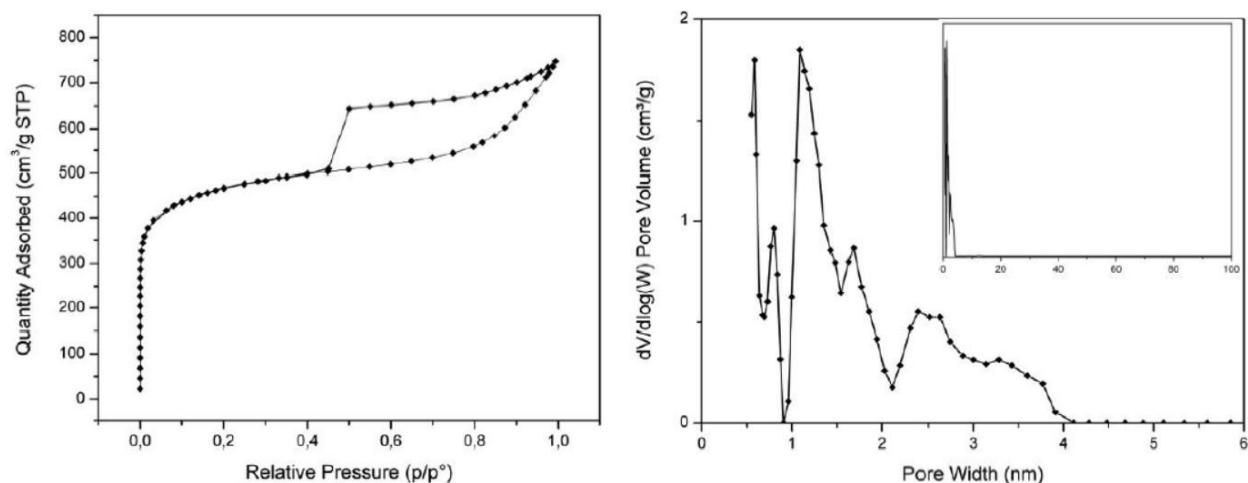


Figura 5 - (a) isoterme di adsorbimento hydrochar attivato e (b) distribuzione dei pori. L'inserto in (b) mostra la distribuzione dei pori fino a 100 nm.

Campione NBCa 4_120

La procedura utilizzata per la sintesi del campione NBCa 4_120 ripercorre quella usata per il campione NBCa 3_30. L'unica differenza riguardano alcuni parametri del processo di attivazione, condotto utilizzando un rapporto di KOH pari a 4:1 ed una durata di 120 min. Sono invece rimasti invariati gli altri parametri quali flusso di azoto, rampa di riscaldamento e temperatura di setpoint. Come per il campione NBC3_30, in seguito al processo di attivazione, il prodotto è stato lavato con HCl al 10% e successivamente filtrato attraverso l'ausilio di acqua deionizzata, fino al raggiungimento di un valore pH=7,0. Infine, il campione recuperato è stato essiccato in aria a 80 °C per 24 ore.

Dal punto di vista morfologico, come mostrato nella figura seguente, le analisi SEM E TEM effettuate sul campione NBCa 4_120 non rivelano particolari differenze rispetto a quelle ottenute nelle rispettive immagini del campione NBCa 3_30.

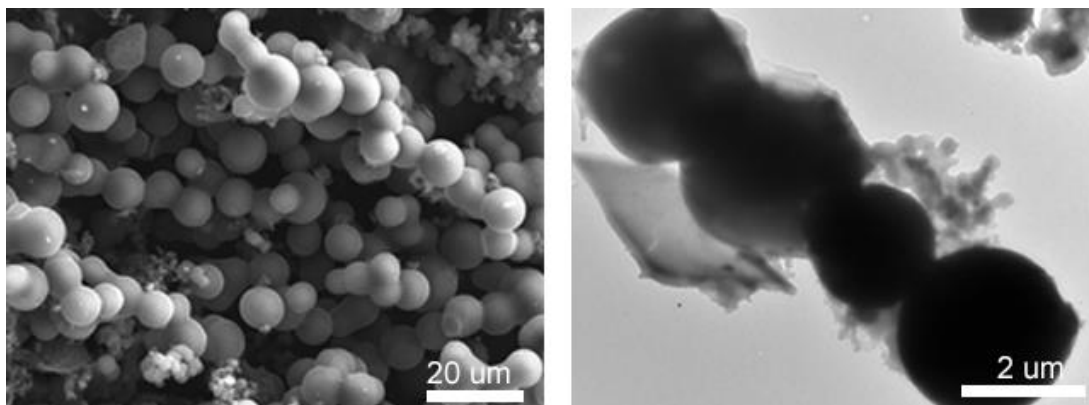


Figura 6 - Immagini SEM e TEM del campione ottenuto a partire dall'arancia dopo la attivazione a 800 °C per 2 ore, con un rapporto 4:1 di KOH.

Anche dal punto di vista spettroscopico, in riferimento all'analisi Raman in figura 7, non sono emerse rilevanti differenze rispetto a quanto già mostrato nel campione precedente, con il medesimo rapporto di intensità tra i picchi D e G.

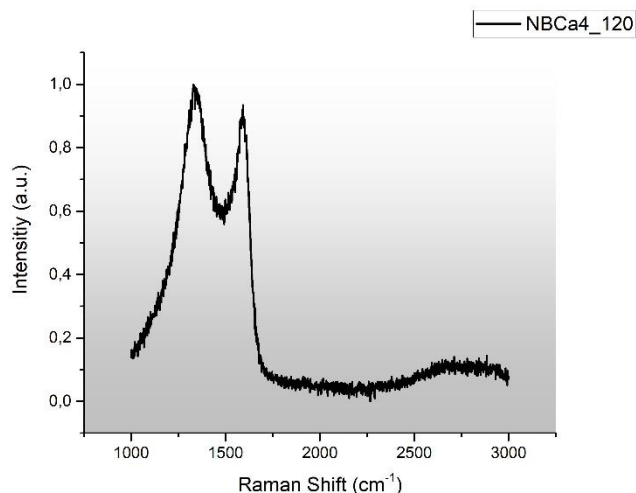


Figura 7 - Spettro Raman NBCa4_120, con ID/IG = 1.19.

Di contro, rispetto al campione NBCa3_30, significative differenze emergono per quanto concerne i risultati ottenuti dalla prova di adsorbimento/desorbimento di azoto. L'isoterma in Figura 8 mostra la forma di tipo I (classificazione IUPAC) [33], tipica dei materiali microporosi. La SSA è pari a 2177 m²/g, mentre la distribuzione dimensionale dei pori ripercorre quella del campione NBCa3_30.

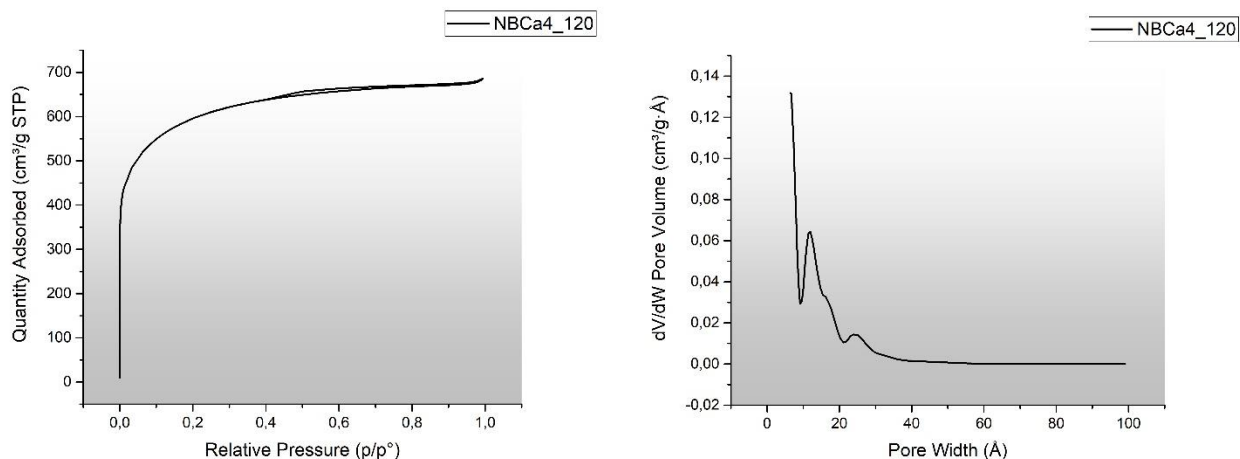


Figura 8 - a sinistra la isoterma di adsorbimento del campione NBCa4_120. A destra la distribuzione dimensionale dei pori.

Campione NBCL 4 120

Il campione denominato NBCL_120 è stato ottenuto mediante sintesi idrotermale della ginestra sottoposta ad essiccazione. La ginestra essiccata è stata triturata attraverso l'ausilio di un mulino a palle e posta in autoclave con l'aggiunta di acqua distillata. La sintesi idrotermale è stata condotta ad una temperatura di 200 °C per un tempo di 12 ore. Al termine della sintesi idrotermale, il prodotto è stato carbonizzato ed attivato chimicamente mediante l'utilizzo di 4 parti di potassio, a 800°C per 2 ore. Il prodotto attivato è stato lavato con HCl al 10% e filtrato con acqua ultra-pura fino al raggiungimento di un valore di pH=7. Infine, il campione ottenuto è stato asciugato in forno a 80°C per 24 ore. Le immagini TEM e SEM (Figura 9) ottenute dopo l'attivazione del campione rivelano una struttura costituita da microsferiche caratterizzate anch'esse nelle zone periferiche da una tortuosità indotta dal processo di attivazione.

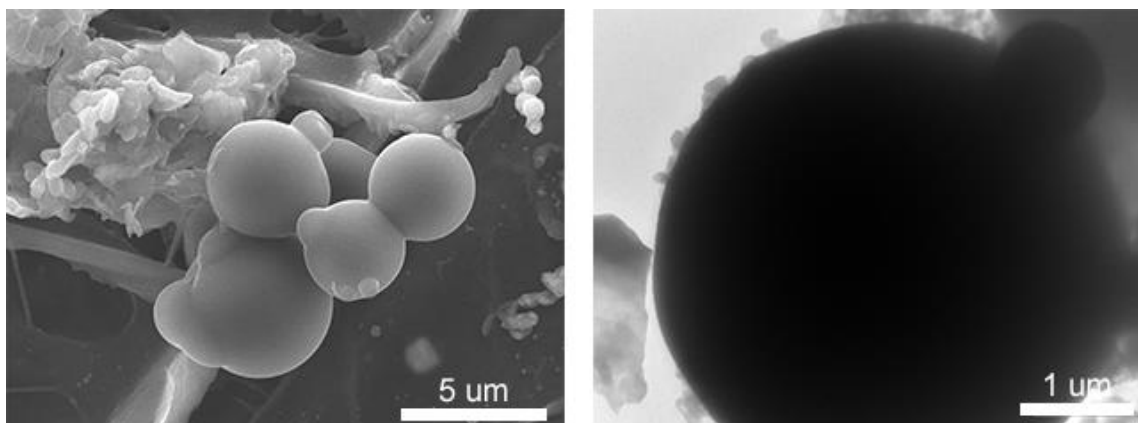


Figura 9 - Immagini SEM e TEM del campione NBCL 4_120 ottenuto a partire dalla ginestra dopo la attivazione a 800 °C per 2 ore, con un rapporto 4:1 di KOH.

Così come in precedenza, anche in questo caso l'analisi Raman (figura 10) non ha mostrato rilevanti differenze rispetto a quanto già visto nei campioni precedenti, riportando il medesimo rapporto di intensità tra i picchi D e G.

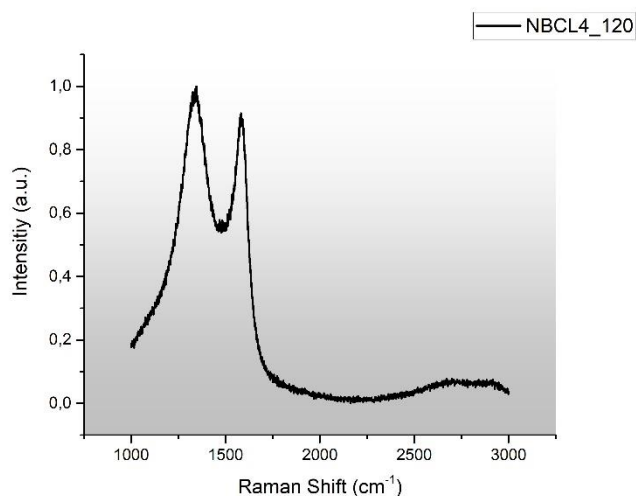


Figura 10 - Spettro Raman NBCL 4_120, con ID/IG = 1.18.

Dal punto di vista dell'analisi porosimetrica svolta mediante l'adsorbimento di azoto, anche in questo caso il campione ha mostrato un'elevata superficie specifica, con un valore di SSA pari a 2048 m²/g e con un'isoterma di tipo I (classificazione IUPAC) [33].

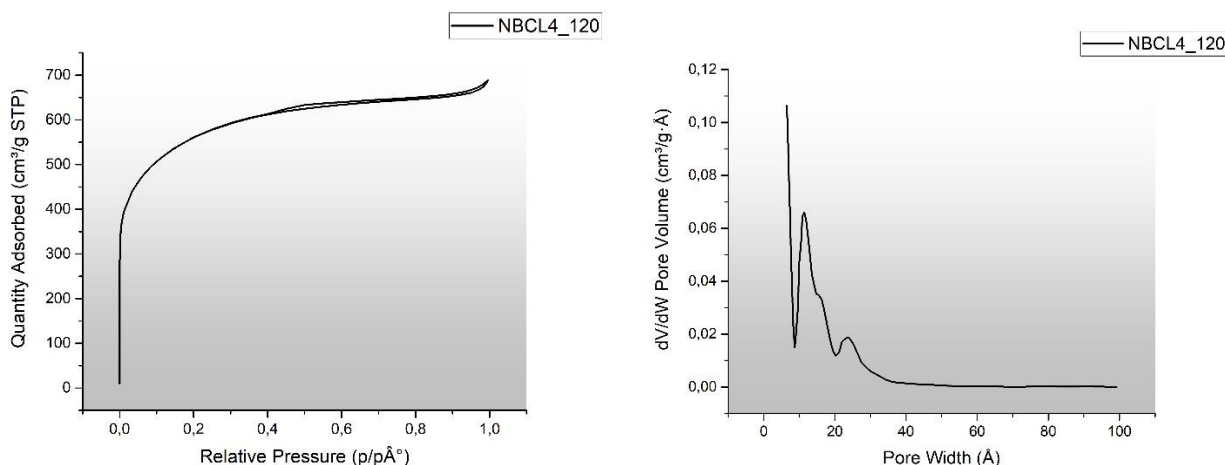


Figura 11 - a sinistra la isoterma di adsorbimento del campione NBCL4_120. A destra la distribuzione dimensionale dei pori

Campione NBC4 120

Il campione denominato NBC4_120 è stato ottenuto mediante sintesi idrotermale della sola cellulosa estratta dalla ginestra, ripercorrendo le modalità già utilizzate e descritte per il campione NBCL4_120, e seguito dal medesimo processo di attivazione chimica. Anche in questo caso il prodotto finale è stato lavato con HCl, filtrato con acqua ultra-pura e asciugato in forno a 80°C per 24 ore.

A differenza dei campioni precedenti, le immagini SEM e TEM (Figura 12), rivelano una morfologia più eterogenea, con l'evidente presenza di strutture fibrose e meno ordinate, oltre alle particelle sferiche

già osservate nei campioni precedenti. Anche in questo caso, gli effetti dell'attivazione sono percepibili dall'irregolarità superficiale delle particelle osservate.

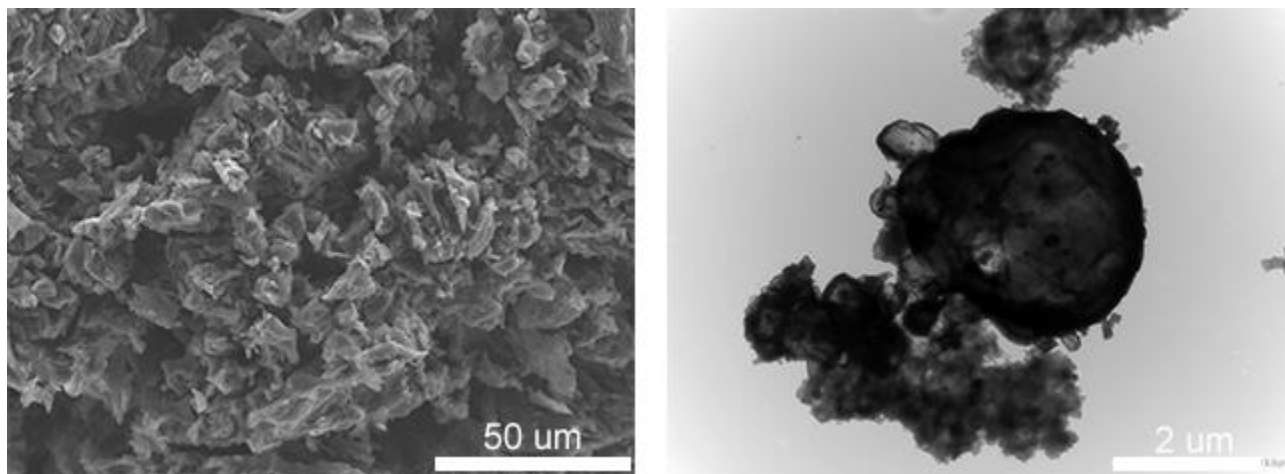


Figura 12 - Immagini SEM e TEM del campione NBC 4_120 ottenuto a partire dalla cellulosa di ginestra in seguito al processo di attivazione a 800 °C per 2 ore, con un rapporto 4:1 di KOH.

Così come in precedenza, anche in questo caso l'analisi Raman (figura 13) non ha evidenziato rilevanti differenze rispetto a quanto già visto nei campioni precedenti, riportando il medesimo rapporto di intensità tra i picchi D e G

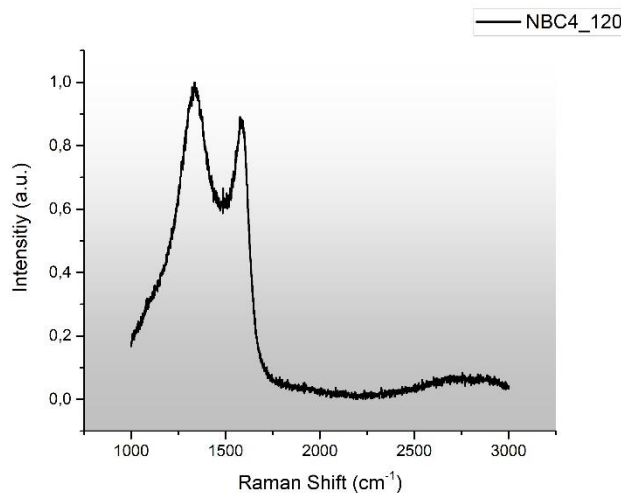


Figura 13 - Spettro Raman NBCL 4_120, con ID/IG = 1.18.

L'isoterma in figura 14 mostra ancora la forma di tipo I (classificazione IUPAC) [33], mentre la SSA è pari a 1528 m²/g. La distribuzione dimensionale dei pori rileva una bassa quantità di micro e di meso-pori rispetto a quanto osservato in tutti i campioni precedenti, mentre rimane alta la quantità di nano-pori.

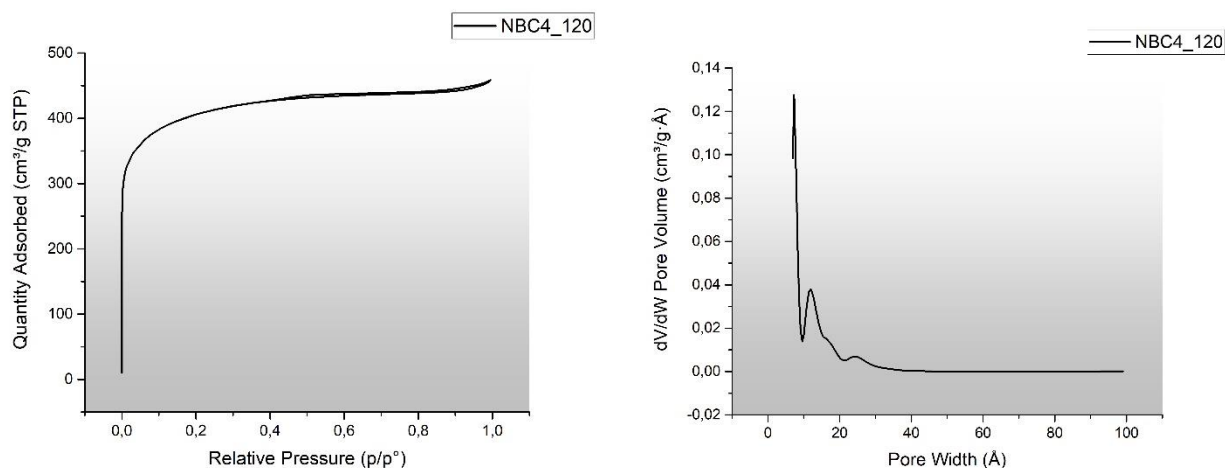


Figura 14 - a sinistra la isoterma di adsorbimento del campione NBC4_120. A destra la distribuzione dimensionale dei pori.

Analisi elettrochimica comparativa NBCA e NBCL

Tutte le analisi elettrochimiche (voltammetrie cicliche – CV, cicli galvanostatici – GC, ed impedenze potenziostatiche – EIS) sono state registrate presso il nostro laboratorio con dispositivo Gamry Reference3000E equipaggiato con cella elettrochimica PAT-Cell con docking station della EL-Cell.

Il PAT-Core della cella è stato assemblato in maniera simmetrica, ponendo l’elettrodo con massa maggiore come contro elettrodo per evitare limitazioni di corrente nell’analisi dell’elettro di lavoro. Per l’assemblaggio sono stati impiegati: sleeve in PEEK, separatore dielettrico in fibra di vetro, lower plunger (250) e upper plunger in acciaio inossidabile. Per tutte le analisi è stata impiegata la soluzione elettrolitica ACN con TEABF4 a concentrazione 1M.

Sono stati valutati i seguenti parametri con le rispettive tecniche:

Parametro	Tecnica	Condizioni	Unità misura
- CE, Efficienza Coulombica	Voltammetria ciclica	a 2.7 V	[%];
- RC, Ritenzione di carica	Voltammetria ciclica	a 0.2Vs-1	[%];
- Csp, Capacità specifica	Cicli galvanostatici	a 0.5Ag-1	[Fg ⁻¹];
- Esp, Energia specifica	Cicli galvanostatici	a 0.5Ag-1	[Whkg ⁻¹];
- Psp, Potenza specifica	Cicli galvanostatici	a 0.5Ag-1	[kWkg ⁻¹];
- ESR, Resistenza equivalente in serie	Impedenza potenziostatica	500kHz – 0.01Hz	[Ωcm ²];
- EDR, Resistenza equivalente diffusiva	Impedenza potenziostatica	500kHz – 0.01Hz	[Ωcm ²];
- Rbulk, Resistenza di bulk elettrolita	Impedenza potenziostatica	500kHz – 0.01Hz	[Ωcm ²]

Sono stati valutati i seguenti campioni:

- Elettrodi SPSCAP,	densità superficiale materiale attivo	6.0 mgcm ⁻²
- Elettrodi UniCal – AC,	densità superficiale materiale attivo	9.5 mgcm ⁻²
- Elettrodi UniCal – NBCA,	densità superficiale materiale attivo	2.3 mgcm ⁻²

- Elettrodi UniCal – NBCL, densità superficiale materiale attivo 1.6 mgcm⁻²

Elettrodo	Voltammetria Ciclica		Ciclo Galvanostatico			Impedenza Potenziostatica		
	CE	RC	Csp	Esp	Psp	ESR	EDR	Rbulk
SPSCAP	95.1	90.4	21.89	22.17	38.78	2.0	0.7	0.8
UniCal-AC	77.5	49.0	2.81	2.84	4.73	1.6	8.2	31.3
UniCal-NBCA	94.4	3.6	12.09	12.25	1.15	2.9	12.7	185
UniCal-NBCL	88.3	13.3	17.23	17.44	3.14	2.3	247	81.7

Dall'analisi risulta che gli elettrodi con materiale sostenibile NBCA (ottenuto dall'arancia) e NBCL (ottenuto da lignocellulosa) presentano una capacità specifica maggiore (4-5 volte superiore) rispetto gli elettrodi ottenuti con carboni attivi commerciali (UniCal-AC). Tale parametro influenza in maniera positiva l'energia specifica, ma la potenza specifica è ampiamente penalizzata da parametri di resistenza molto elevati.

L'effetto di una resistenza elevata, oltre che dalle analisi di impedenza, è messa in risalto dall'incremento dello scan rate negli esperimenti di voltammetria, e dall'incremento di corrente specifica nei cicli galvanostatici (solo cicli con correnti dell'ordine 0.5 Ag⁻¹ sono risultati analizzabili).

Dalle analisi di impedenza dei campioni NBCA e NBCL non è stato possibile definire un tempo caratteristico τ_0 che definisce il passaggio dal comportamento resistivo a quello capacitivo ($\tau_0 > 100$ s). Tale comportamento è probabilmente imputabile ad elevati contributi di resistenza (EDR e Rbulk).

L'analisi degli elettrodi è stata limitata alla soluzione elettrolitica ACN/TEABF₄ in quanto con la soluzione elettrolitica a base di γ -valerolattone (GVL/TEABF₄) è stato registrato un andamento anomalo in fase di analisi, successivamente imputato ad una solubilità del binder impiegato per preparare gli elettrodi. (Figura 10)

Le analisi effettuate fanno riferimento alla caratterizzazione eseguita con i seguenti parametri:

- **Potenziale operativo della cella – efficienza Coulombica:**

Vengono effettuate delle voltammetrie cicliche a bassa velocità di scansione (5mVs⁻¹) partendo da 0V ed incrementando in maniera consequenziale il limite positivo di 0.2V fra ogni scansione (ad esempio 0.5V, 1V, e poi da 1.2 a 3V). Per ogni limite di voltaggio sono ripetuti 10 cicli e viene analizzato il decimo ciclo. I cicli a differente voltaggio sono stati intervallati da 600s di condizionamento della cella a 0V e analisi di impedenza per verificare il "buono status" del dispositivo (scansioni ad elevati potenziali possono danneggiare il dispositivo).

Viene definita l'efficienza coulombica data dal rapporto fra l'integrazione del ramo anodico e del ramo catodico del voltammogramma. Infatti, in caso di correnti faradiche (attività redox) l'integrale della corrente anodica risulterà maggiore di quella catodica abbassandone l'efficienza coulombica.

La scansione dei potenziali è stata interrotta al limite di un'efficienza del 95% per preservare il dispositivo:

$$CE, \% = \frac{|Q_A|}{|Q_C|} * 100$$

- **Ritenzione di carica:**

Definito il limite di potenziale applicabile (ad un'efficienza prossima al 95%) vengono effettuati dei CV tenendo fissi i limiti di potenziali e incrementando lo scan rate in maniera consequenziale: 5, 25, 50, 100, 200 mVs⁻¹. Viene utilizzata la densità di corrente registrata alla metà del potenziale applicato ($i_{1/2Vmax}$, in Acm⁻²) e vengono calcolate le capacità specifiche utilizzando la densità superficiale dell'elettrodo (d , in gcm⁻²) e lo scan rate (s , in Vs⁻¹):

$$SC, Fg^{-1} = \frac{i_{1/2Vmax}}{s * d}$$

Viene definita una ritenzione di carica percentuale rapportando le capacità specifiche a diversi scan rate con la capacità specifica registrata a 5mVs⁻¹:

$$CR, \% = \frac{SC_{xmVs^{-1}}}{SC_{5mVs^{-1}}} * 100$$

- **Cicli galvanostatici:**

Definito il potenziale operativo ad un'efficienza limite del 95%, sono stati effettuati dei cicli galvanostatici a densità di corrente crescente (1, 2, 3, 4Ag⁻¹ per grammo di materiale attivo) per valutare la resistenza equivalente in serie (ESR), la capacità, l'energia e la potenza specifica. Fra ogni misura viene posto un condizionamento di 100s a 0V. Vengono utilizzati come parametri la tensione massima, il valore del drop di tensione fra la carica e la scarica, la tensione finale di scarica e il tempo di scarica.

- **Spettroscopia impedenza potenziostatica:**

Gli esperimenti sono effettuati nel range di frequenze fra 500kHz e 10mHz con un'ampiezza di impulso AC di 5mV intorno ad un potenziale fisso DC di 0V rispetto il potenziale a circuito aperto (OCP). Dall'analisi è possibile determinare tramite fitting con circuito equivalente i parametri di ESR, resistenza equivalente distribuita (EDR) dovuta alla penetrazione degli ioni nell'elettrodo, e la resistenza bulk (Rbulk) dovuta all'interfaccia elettrodo elettrolita.

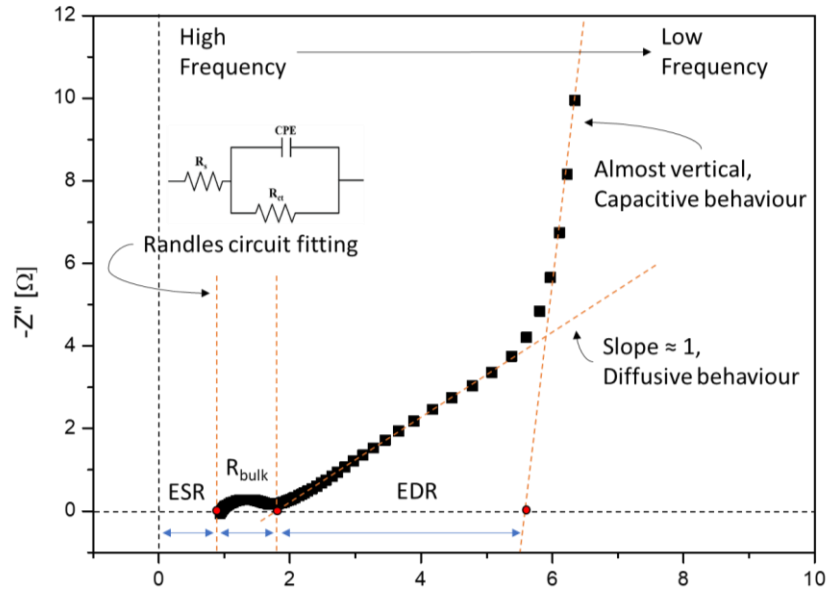


Figura 15 - Analisi contributi di resistenza Nyquist plot

La costante di tempo dei materiali è stata valutata calcolando la parte reale $C'(\omega)$ e immaginaria $C''(\omega)$ della capacità complessa in base al lavoro di Taberna et al.¹ con le seguenti equazioni:

$$C'(\omega) = -Z''(\omega)/(\omega \times |Z(\omega)|^2)$$

$$C''(\omega) = -Z'(\omega)/(\omega \times |Z(\omega)|^2)$$

Con ω la frequenza applicata, $Z'(\omega)$ è la parte reale e $Z''(\omega)$ è la parte immaginaria dell'impedenza complessa relative al Nyquist plot e $|Z(\omega)|$ è il modulo dell'impedenza relativa al Bode plot.

La costante di tempo τ_0 è definita dall'inverso della frequenza a cui si registra un massimo nel grafico semilogaritmico $C''(\omega)$ vs Frequenza

A titolo di esempio si riportano alcune misure effettuate sui campioni analizzati.

¹ Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F., Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, (3), A292. [10.1149/1.1543948]

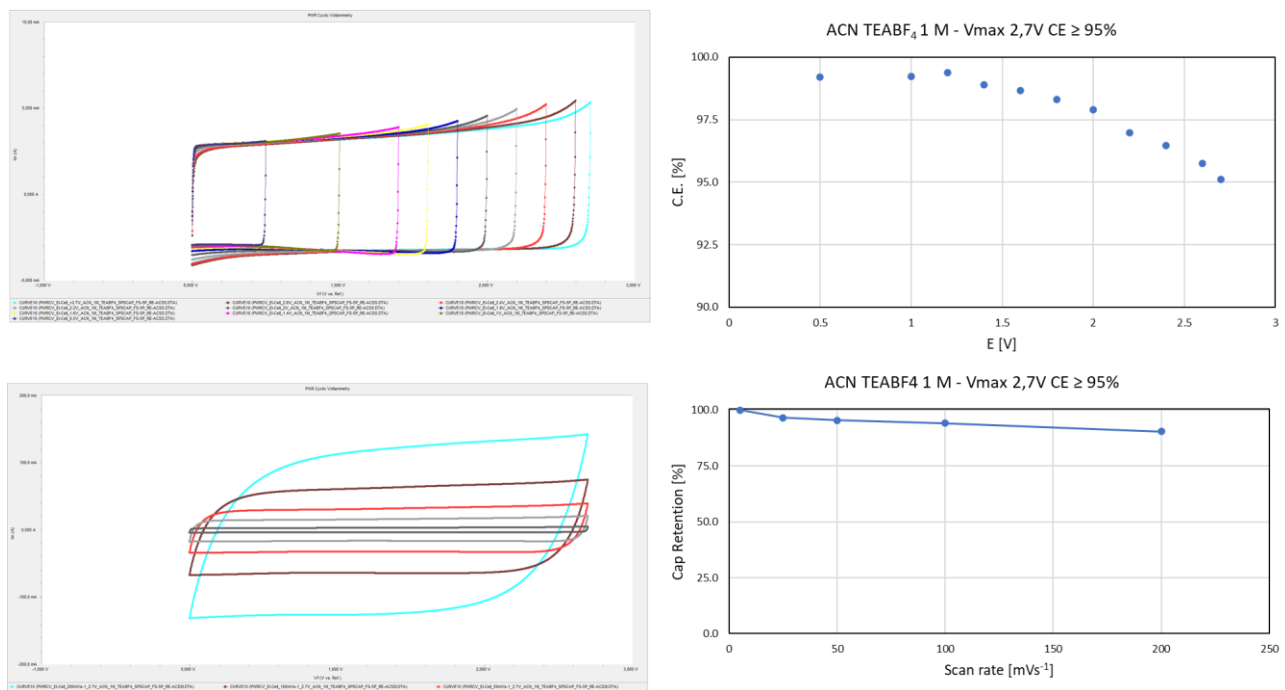


Figura 16 - Analisi Elettrodi SPSCAP soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs-1; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs-1 – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.

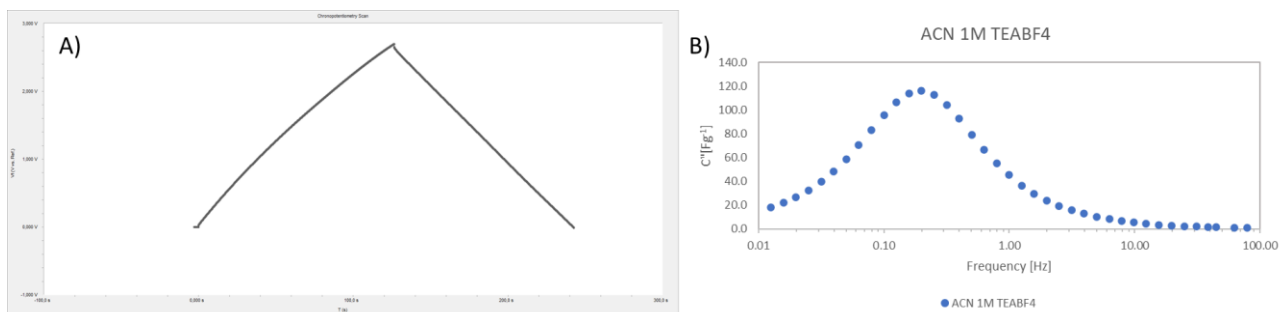


Figura 17 - Elettrodi SPSCAP soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage=0 V; AC voltage=5mV

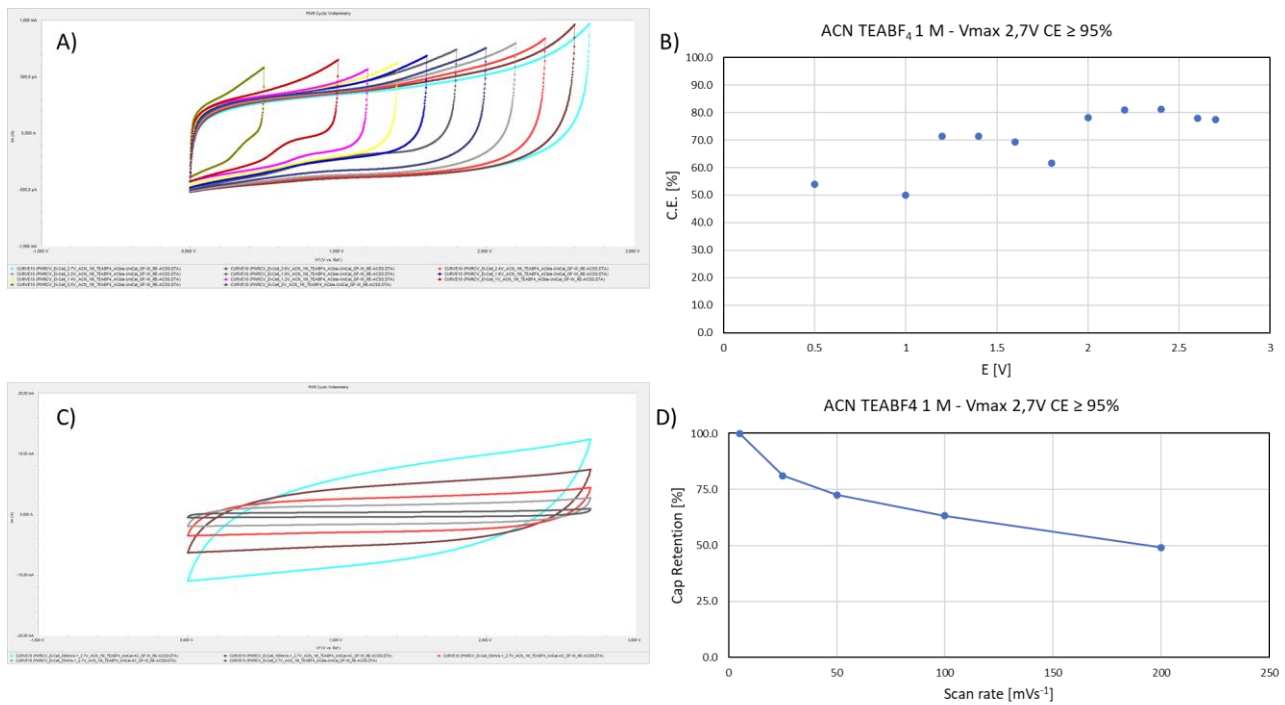


Figura 18 - Elettrodi UniCal-AC soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs-1; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs-1 – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.

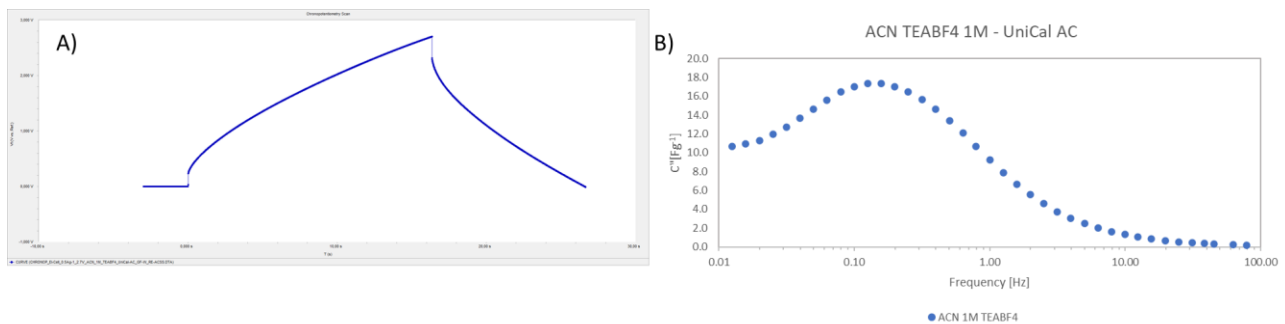


Figura 19 - Elettrodi UniCal-AC soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.

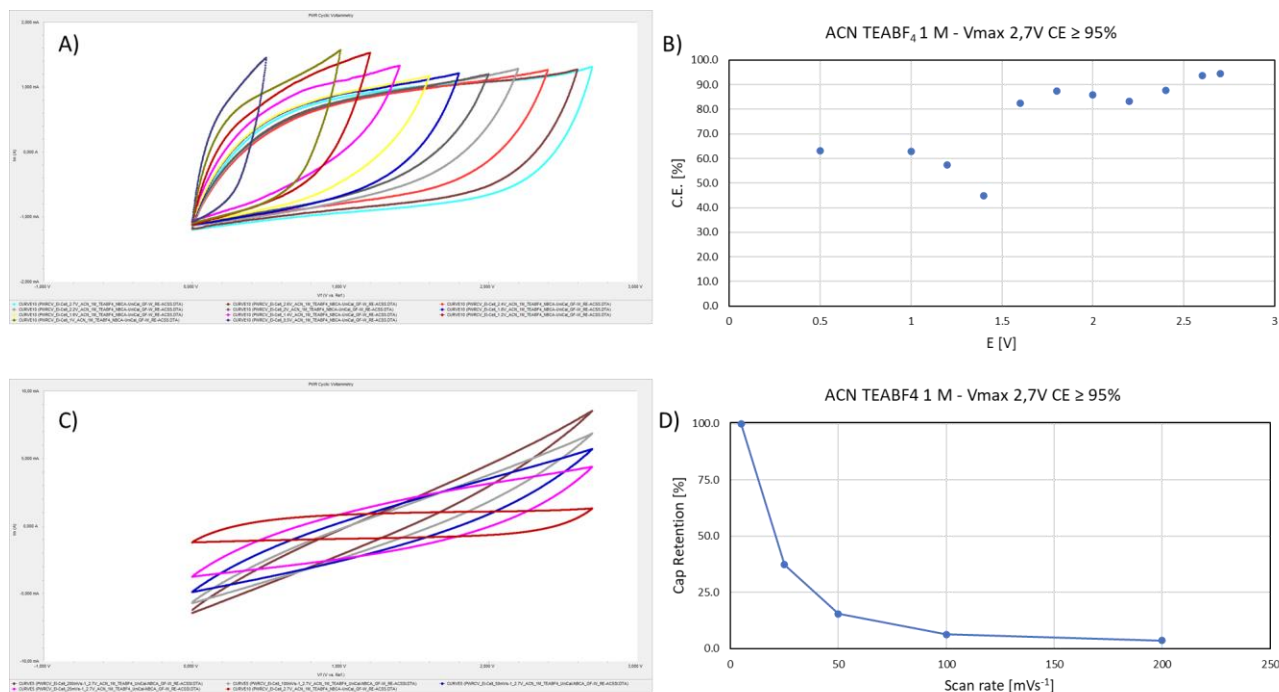


Figura 20 - Elettrodi UniCal-NBCA soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs⁻¹; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs⁻¹ – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.

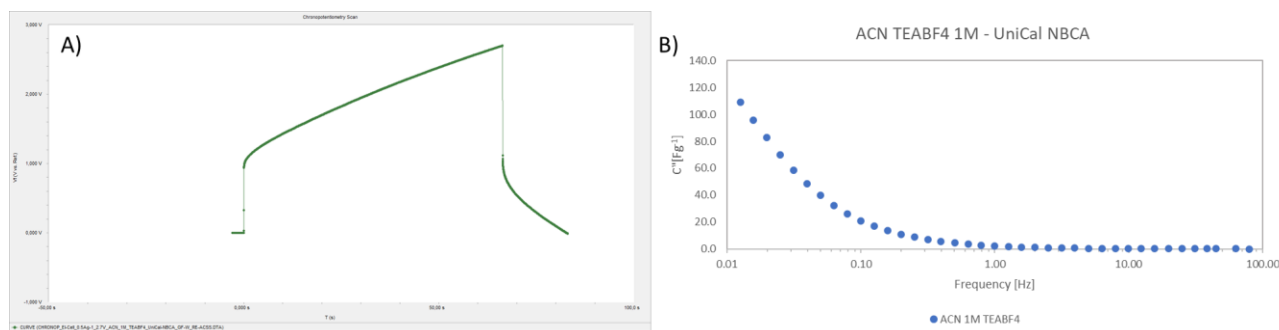


Figura 21 - Elettrodi UniCal- NBCA soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.

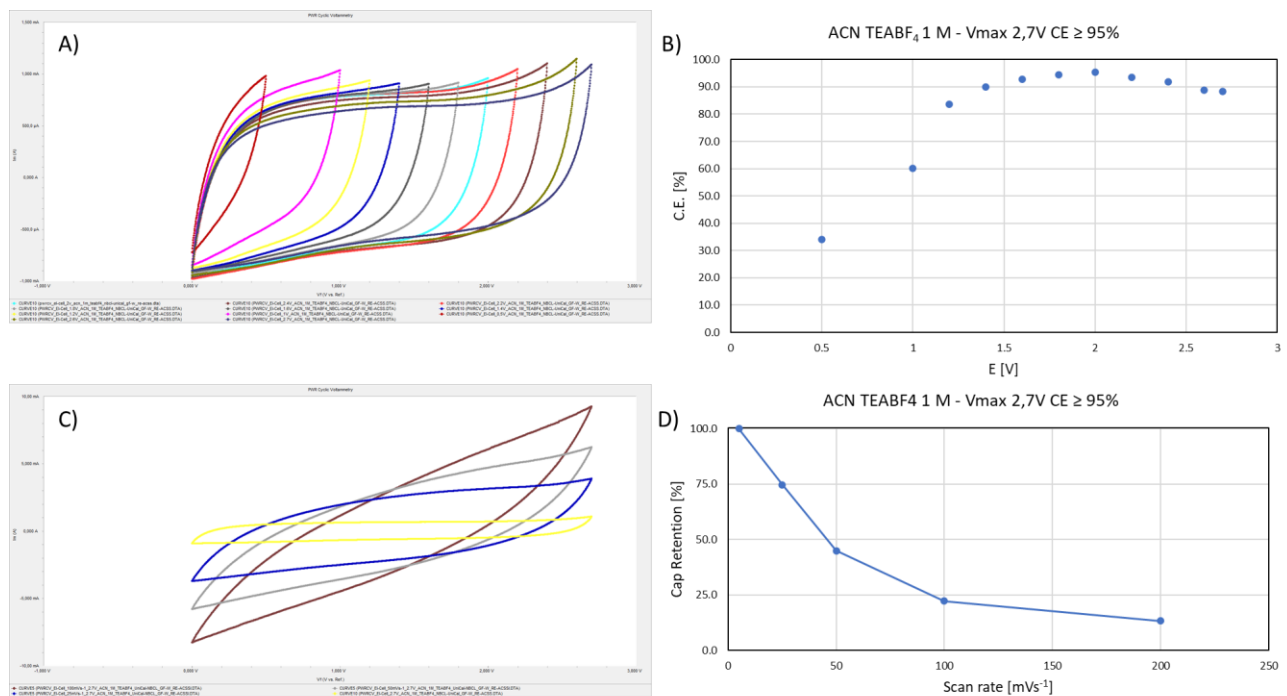


Figura 22 - Elettrodi UniCal-NBCL soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Voltammetrie cicliche da 0.5 a 2.7 V – scan rate 5 mVs⁻¹; B) Andamento Efficienza Coulombica vs Potenziale Applicato; C) Voltammetrie cicliche 5, 25, 50, 100, 200 mVs⁻¹ – da 0 a 2.7 V; D) Andamento Ritenzione di Capacità vs Scan Rate applicato.

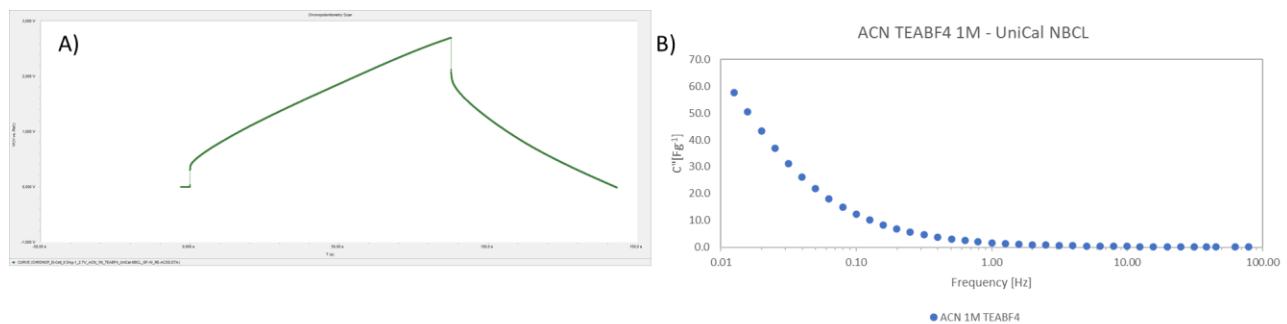


Figura 23 - Elettrodi UniCal- NBCL soluzione elettrolitica ACN TEABF₄. A) Cicli galvanostatici 0.5 Ag-1 – da 0 a 2.7 V; B) Impedenza potenziostatica n°2 DC voltage= 0 V; AC voltage= 5mV.

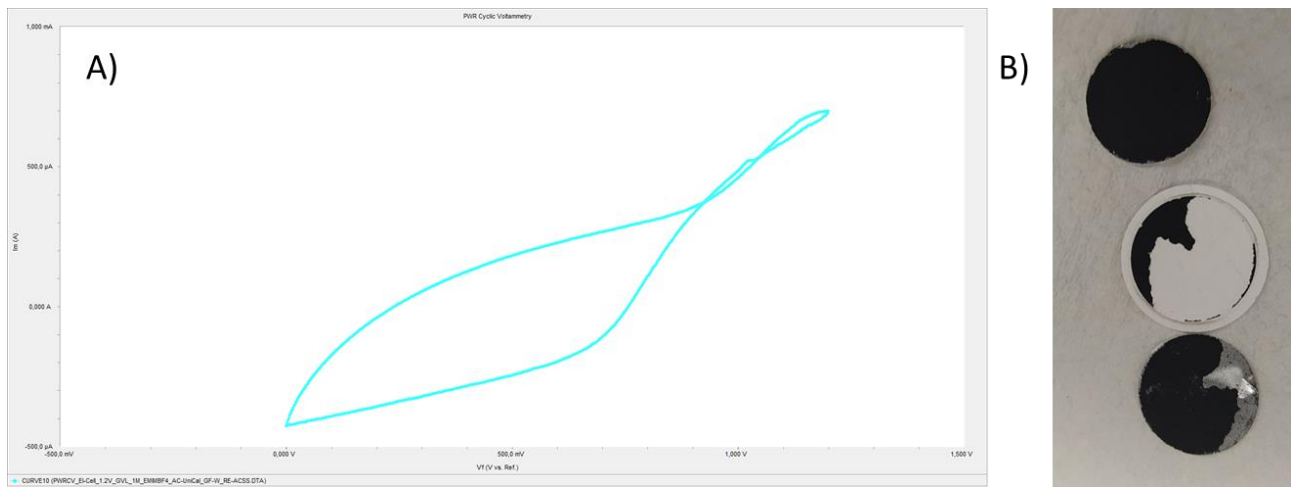


Figura 24 - Elettrodi UniCal- AC soluzione elettrolitica ACN TEABF4. A) Cicli galvanostatico 0.5 Ag-1 interrotto; B) Immagine elettrodi e separatore dielettrico al termine della misura.

2 LINEA DI RICERCA - SOLVENTI

La linea di ricerca ha avuto lo scopo di sviluppare solventi organici a partire da biomassa di terza generazione per applicazioni elettrochimiche in supercondensatori (SC). Più precisamente, i *building block* presi in considerazione sono stati gli α -idrossiacidi, **acido lattico** e **acido glicolico**, comunemente definiti anche come “acidi della frutta”.

Per agevolare la comprensione del contesto tecnico in cui ci si è mossi, si ricorda che un SC è costituito da due elettrodi ad elevata area superficiale isolati elettricamente da un separatore dielettrico poroso. Gli elettrodi comprendono un collettore metallico, generalmente alluminio, su cui è adeso uno strato di materiale attivo ad elevata porosità, generalmente di natura carboniosa, che ne garantisce appunto l’elevata area superficiale.

Elettrodi e separatore dielettrico sono impregnati da un mezzo conduttore, tipicamente una soluzione elettrolitica costituita da un solvente e un sale elettrolitico. L’applicazione di una differenza di potenziale agli elettrodi determina la migrazione degli ioni del sale elettrolitico sui due elettrodi con carica opposta, provocandone l’accumulo all’interfaccia solido-liquido e lo stabilirsi di un doppio strato di cariche elettriche (*Electrical Double Layer Capacitor* – EDLC). L’elevata area superficiale dell’elettrodo poroso, unita alla ridotta distanza tra le cariche all’interfaccia degli elettrodi, determina l’elevata capacità del sistema, la quale è infatti espressa come:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

Nell’equazione ϵ_r rappresenta la costante dielettrica della soluzione elettrolitica, ϵ_0 la costante dielettrica del vuoto, A è l’area superficiale disponibile, e d è la distanza tra gli strati di cariche generate.

L’energia E_{sp} e la potenza specifica P_{sp} possono essere espresse come:

$$E_{sp} = \frac{C_{sp} V^2}{2} \qquad P_{sp} = \frac{V^2}{4m_{cella} R_{cella}}$$

C_{sp} è la capacità specifica, V è il potenziale applicato, m_{cella} è la massa del dispositivo, R_{cella} è la resistenza interna del dispositivo. Oltre che dalla capacità quindi, le principali caratteristiche di un SC dipendono maggiormente dal potenziale applicabile e dalla resistenza interna del dispositivo.

Se la capacità è sostanzialmente determinata dalla morfologia e della natura dell'elettrodo, il potenziale applicabile e la resistenza interna del dispositivo sono invece influenzati in maniera sostanziale dalla natura e dalle caratteristiche della soluzione elettrolitica impiegata.

A causa di questa dipendenza dal potenziale applicabile, spesso solventi organici polari aprotici sono favoriti a discapito dell'acqua come solvente in quanto questa è soggetta ad attività redox per potenziali compresi fra 1.0 V e 1.2 V, mentre con soluzioni elettrolitiche organiche si possono raggiungere potenziali applicabili da 2.5 V a 2.7 V. Inoltre, i solventi organici possono essere usati in intervalli di temperatura più ampi di quanto consentito dall'acqua, avendo spesso punti di fusione e di ebollizione rispettivamente più bassi e più alti dell'acqua. Di contro, la conducibilità elettrica dei solventi organici aprotici è spesso sensibilmente inferiore di quella dell'acqua, e questo contribuisce ad aumentarne in modo indesiderato la resistenza interna.

Su queste basi, negli ultimi anni sono stati sviluppati dispositivi che impiegano solventi organici aprotici allo scopo di ottimizzare le prestazioni dei SC. Essi appartengono a diverse famiglie di molecole organiche, e hanno quali funzioni caratterizzanti: nitrili, carbonati, lattoni, ammidi, e solfossidi. I principali solventi utilizzati commercialmente per la produzione di SC sono l'**acetonitrile (ACN)** e il **propilene carbonato (PC)**. L'impiego dell'ACN ha diverse controindicazioni a causa della sua elevata tensione di vapore (9.71 kPa a 20°C), del basso *flash point* (2°C) e di un punto di ebollizione mediamente basso (81-82°C). Infatti, in base al regolamento (CE) n.1272/2008 (*Classification, Labelling and Packaging – CLP*) viene classificato come "liquido e vapore altamente infiammabile" (H225). Dal punto di vista del profilo eco-tossicologico l'ACN è un VOC (*Volatile Organic Compound*), e in base alla valutazione CLP presenta tossicità acuta per contatto orale, per contatto cutaneo, in caso di inalazione (H302, H312, H332) e provoca irritazioni oculari (H319).

Il PC presenta un profilo meno rischioso dal punto di vista chimico-fisico, in quanto possiede una bassa tensione di vapore (0.006 kPa a 25°C), un elevato punto di ebollizione (242°C) e un elevato *flash point* (132°C). Dal punto di vista del profilo eco-tossicologico, il PC in base alla valutazione CLP è classificato come irritante oculare (H319). A differenza dell'ACN non sono riportati particolari controindicazioni per quanto riguarda inalazione o contatto cutaneo, tuttavia sono presenti degli studi in cui si sta valutando

la tossicità dei carbonati organici², ed è stata riscontrata l'abilità di tali molecole a penetrare la barriera emato-encefalica³ simulata in vitro, ed è quindi supposto che una volta in circolo nel sistema sanguigno possa raggiungere zone di interesse cerebrale.

Industrialmente l'ACN è ottenuto come sottoprodotto della sintesi dell'acrilonitrile (processo SOHIO, ammonossidazione catalitica del propilene⁴), che viene effettuata in fase gas con catalizzatori ossidi metallici utilizzando come *feed-stock* in ingresso etilene e/o propilene, ammoniaca e ossigeno. Il PC è invece generalmente ottenuto tramite apertura dell'anello epossidico dell'ossido di propilene in atmosfera di CO₂ in condizioni spinte in termini di pressioni e temperature applicate.^{5,6}

Quindi entrambi i principali solventi utilizzati per la formulazione di soluzioni elettrolitiche atte ad essere impiegate in SC sono sintetizzati a partire da materie prime *non rinnovabili di origine fossile*.

Data la duplice richiesta da parte della comunità internazionale non solo di sostituire sostanze chimiche pericolose come l'ACN (altamente infiammabile) con altre sostanze intrinsecamente più sicure, ma anche di tenere conto dell'origine da fonti rinnovabili e preferibilmente da biomassa, un solvente polare aprotico di attuale interesse è il **γ -valerolattone (GVL)**. La sua produzione industriale è effettuata tramite ciclizzazione e idrogenazione dell'acido levulinico, a sua volta ricavato dall'idrolisi della biomassa ligno-cellulosica in condizioni acide. Il GVL risulta avere delle proprietà chimico-fisiche intermedie fra ACN e PC: presenta un *flash point* di 81°C, un punto di ebollizione di 205°C e una tensione di vapore di 0.67 kPa a 28°C. In base al regolamento CLP, il GVL viene classificato come irritante per contatto cutaneo (H315), per contatto oculare (H319) e per il sistema respiratorio (H335). L'impiego del GVL come solvente per la formulazione di soluzioni elettrolitiche per SC è anche documentato su letteratura brevettuale.^{7,8}

² Pham L. et al., *Food Chem. Toxicol.*, **2019**, 132, 110718

³ Strehlau J. et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409 (26), 6123–6131

⁴ Cavani F. et al., *Metal oxide catalysis* © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 771-818

⁵ Jean-Paul Lange, US7728164 B2, **2010**

⁶ Beckers J. et al., US 2005/0148787 A1, **2005**,

⁷ Wei C. et al., US6256190 B1, **2001**

⁸ Maletin Y. et al., US6491841 B1, **2002**

A dispetto delle incoraggianti proprietà chimico fisiche, il GVL ancora non ha trovato ampia applicazione in un contesto industriale a causa delle prestazioni elettrochimiche poco competitive, come verrà discusso successivamente.

Solvente	Punto ebollizione	Flash point	Tensione di vapore	Frasi CLP	Origine rinnovabile
ACN	80-82°C	2°C	9.710 kPa a 20°C	H225 H302 H312 H319 H332	No
PC	242°C	132°C	0.006 kPa a 25°C	H319	No
GVL	205°C	81°C	0.670 kPa a 28°C	H315 H319 H335	Si

Tabella 25. Confronto tra tipologie di solventi

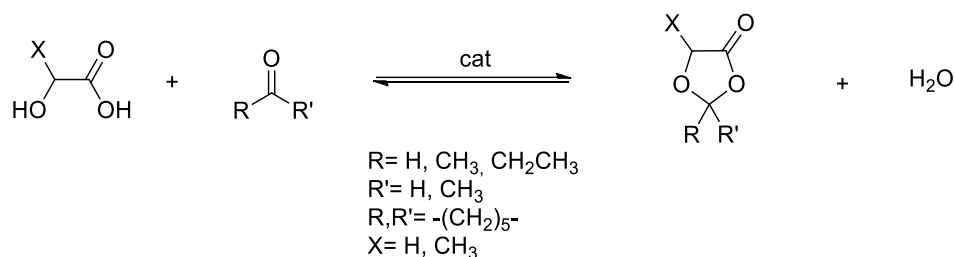
Alla luce di tutte queste premesse, è stata svolta la presente ricerca, volta all’ottenimento dei nuovi solventi da α -idrossiacidi di origine rinnovabile. I risultati hanno prodotto la recente sottomissione di un brevetto, che è attualmente in fase di valutazione⁹, e la pubblicazione di un articolo scientifico su rivista internazionale¹⁰.

Come già accennato, i solventi sono stati sintetizzati mediante funzionalizzazioni *smart* dell’**acido lattico** e del suo omologo **acido glicolico**.¹¹ L’acido lattico è il più comune α -idrossiacido, oggi ottenuto industrialmente dalla fermentazione batterica di carboidrati, che già trova largo impiego nell’industria farmaceutica, alimentare e tessile. Recentemente ha anche assunto un ruolo importante nella produzione di bioplastiche. L’acido lattico quindi si presenta come un promettente substrato di origine sostenibile per lo sviluppo di *bio-based chemicals*. La funzionalizzazione è consistita nella sintesi di diversi chetali attraverso la reazione descritta dallo Schema 26.

⁹ Ricevuta di presentazione per “*brevetto per invenzione industriale*” – Domanda numero 102020000006766

¹⁰ Melchiorre M. et al., *Energies* **2021**, 14, 4250.

¹¹ Castillo Martinez F. A. et al., *Trends Food Sci. Tech.*, **2013**, 30 (1), 70-83



Schema 26. Funzionalizzazione di sintesi di chetali

La struttura molecolare comune ai prodotti sintetizzati è l'1,3-diossolan-4-one e, per semplificare la trattazione successiva, si ne riportano struttura, rispettivi nomi IUPAC e abbreviazioni adottate:

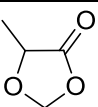
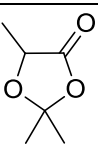
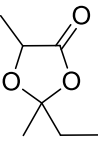
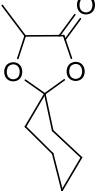
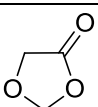
Struttura	Nome IUPAC	Abbreviazione
	5-metil-1,3-diossolan-4-one	LA-H,H
	2,2,5-trimetil-1,3-diossolan-4-one	LA-Me,Me
	2-etil-2,5-dimetil-1,3-diossolan-4-one	LA-Et,Me
	3-metil-1,4-diossapiro[4.5]decan-2-one	LA-C ₅ H ₁₀
	1,3-diossolan-4-one	GA-H,H

Tabella 27. Confronto tra tipologie di solventi

PC e GVL sono stati scelti come solventi commercialmente disponibili per lo studio comparativo delle prestazioni chimiche, fisiche ed elettrochimiche.

La valutazione ha posto in evidenza come i solventi sviluppati in questo studio siano idonei per l'applicazione in dispositivi SC, alla luce dei seguenti vantaggi:

- Sono molecole la cui struttura base è ottenibile dalla fermentazione di carboidrati, in linea con le attuali indicazioni che prescrivono la sostituzione di prodotti chimici di origine fossile con quelli derivanti da fonti naturali rinnovabili.
- La stechiometria di reazione presenta come unico sottoprodotto l'acqua, il che porta a zero l'E-factor della sintesi.
- Le proprietà molecolari sono altamente modulabili tramite variazione dei gruppi sostituenti R, R', X.
- Acetali e chetali sono molecole suscettibili generalmente di idrolisi anche in ambiente cellulare¹², e i prodotti risultanti da tale degradazione sono costituiti da α -idrossiacidi (ad esempio l'acido lattico) e il rispettivo chetale/aldeide (ad esempio, acetaldeide, acetone). Tali sostanze sono comunemente tollerate in concentrazioni fisiologiche nelle principali vie metaboliche.
- Sono molecole polari aprotiche che sciolgono bene sali contenenti sia cationi inorganici sia cationi organici, e le relative soluzioni hanno mostrato adatta finestra di stabilità elettrochimica unita ad una elevata conducibilità.
- Presentano adeguata stabilità termica, in termini di punto di ebollizione e tensione di vapore. Per esempio, il prodotto LA-H,H presenta una temperatura di ebollizione di 163°C, una tensione di vapore di 1.5 kPa a 25°C e un flash point stimato di circa 38°C.
- Hanno mostrato elevate prestazioni in termini energetici (capacità, potenza ed energia specifica) per applicazioni in SC.

Entrando nello specifico, LA-H,H, GA-H,H e LA-Me,Me sono risultati i più idonei ad approfondirne lo studio per il potere solvente dimostrato (vedi sezione sperimentale). Inoltre, il confronto fra tali solventi, a parità di elettrolita impiegato (triethylmetilammonio tetrafluoroborato – TEMABF₄), ha consentito di valutare in maniera omogenea la dipendenza delle prestazioni elettrochimiche del dispositivo finale in funzione di piccole variazioni strutturali nella molecola solvente. Una possibile influenza dovuta alla variazione dell'elettrolita è stata investigata con LA-H,H utilizzando l'1-etil-3-metilimidazolinio tetrafluoroborato (EMIMBF₄) come sale.

Struttura elettrolita	Nome IUPAC	Abbreviazione
-----------------------	------------	---------------

¹² Nuhn L. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57 (33), 10760–10764

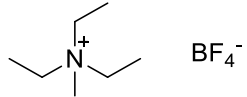
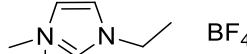
	Trietilmetilammonio tetrafluoroborato	TEMABF ₄
	1-etil-3-metil-imidazolinio tetrafluoroborato	EMIMBF ₄

Tabella 28. Elettroliti

Le analisi riportate nelle tabelle successive sono state tutte ottenute utilizzando SC *coin-type* EDLC simmetrici con soluzioni elettrolitiche ad una concentrazione 1M del rispettivo sale. I dettagli tecnici sono riportati in seguito nella sezione sperimentale.

Le prime analisi effettuate sono state le voltammetrie cicliche, da cui è stato ricavato il potenziale operativo (VO) e la ritenzione di carica (RC) di ciascun campione.

Il VO è definito come potenziale massimo applicabile affinché l'efficienza coulombica del processo di carica e scarica in voltammetria ciclica (rapporto percentuale fra l'area del ramo anodico e catodico) sia almeno pari al 95%. La ritenzione di carica relativa invece rappresenta l'efficacia del dispositivo nel preservare le prestazioni all'incrementare dello *scan rate* applicato, è espressa come percentuale data dal rapporto fra le capacità ottenute a 200 e 5mVs⁻¹ normalizzate per lo *scan rate* stesso.

Voltammetria ciclica			
Solvente	Elettrolita	Potenziale operativo [V] 5mVs ⁻¹	Ritenzione di carica [%] 0.2Vs ⁻¹
GVL	TEMABF ₄	2.7	48.0
PC	TEMABF ₄	2.6	61.5
LA-Me,Me	TEMABF ₄	1.6	19.3
GA-H,H	TEMABF ₄	2.4	22.4
LA-H,H	TEMABF ₄	2.4	71.0
LA-H,H	EMIMBF ₄	2.4	59.3

Tabella 29. confronto voltmetria tra soluzioni di TEMABF₄ in diversi solventi

Dai risultati ottenuti LA-Me,Me ha mostrato sia un basso VO che una bassa RC. LA-H,H e GA-H,H hanno mostrato lo stesso risultato come VO, ma è stato ottenuto un netto incremento nella RC passando da GA-H,H a LA-H,H a parità di elettrolita (TEMABF₄). LA-H,H con EMIMBF₄ ha invece mostrato un peggioramento in termini di RC.

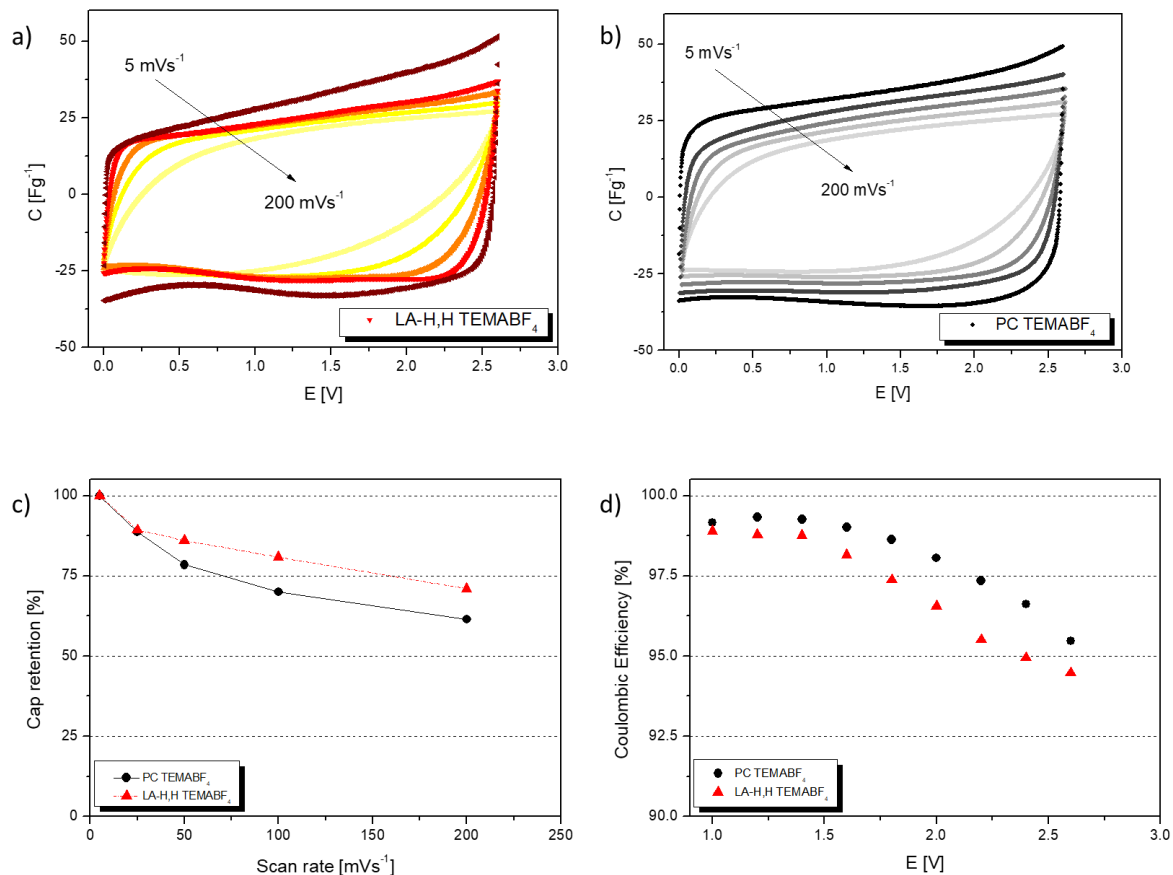


Figura 30 - Analisi comparativa elettrolita LA-H,H e PC con TEMABF₄. a) voltammetria ciclica con LA-H,H TEMABF₄ con scan rate crescente; b) voltammetria ciclica con PC TEMABF₄ con scan rate crescente; c) andamento ritenzione di capacità in funzione dello scan rate degli EDLC con elettroliti LA-H,H/TEMABF₄ e PC/TEMABF₄; d) andamento efficienze Coulombica in funzione del potenziale applicato degli EDLC con elettroliti LA-H,H/TEMABF₄ PC/TEMABF₄

Successivamente sono stati condotti esperimenti di spettroscopia chimica d'impedenza per valutare il contributo delle diverse componenti sulla resistenza interna del dispositivo. Con queste analisi è stato possibile determinare il contributo di resistenza equivalente in serie (*Equivalent Series Resistance* – ESR), di resistenza equivalente distribuita (*Equivalent Distributed Resistance* – EDR) dovuta alla penetrazione degli ioni nell'elettrodo e della resistenza *bulk* dell'elettrolita (R_{bulk}).

Spettroscopia chimica d'impedenza				
Solvente	Elettrolita	ESR [Ωcm^2]	EDR [Ωcm^2]	R_{bulk} [Ωcm^2]
GVL	TEMABF ₄	1.0	4.2	2.0
PC	TEMABF ₄	1.10	4.6	0.9

LA-Me,Me	TEMABF ₄	4.8	28.1	4.2
GA-H,H	TEMABF ₄	3.1	20.4	4.5
LA-H,H	TEMABF ₄	1.4	6.7	2.1
LA-H,H	EMIMBF ₄	1.4	6.8	1.7

Tabella 31. Confronto spettroscopia tra soluzioni di TEMABF₄ in diversi solventi

Per LA-H,H sono stati ottenuti valori competitivi con i riferimenti PC e GVL indipendentemente dall'elettrolita utilizzato. Invece, LA-Me,Me e GA-H,H hanno mostrato comportamento simile, mostrando valori relativamente alti in tutte le tre resistenze valutate. In particolare un elevato EDR suggerisce che la permeazione degli ioni nel reticolo dell'elettrodo ai carboni attivi è alquanto impedita, e le possibili cause potrebbe essere molteplici: per GA-H,H, data l'assenza di metili nella struttura, la motivazione potrebbe riguardare una rigidità della sfera di solvatazione che non risulta incline ad essere deformata per consentire l'ingresso degli ioni nel reticolo; nel caso di LA-Me,Me, invece, una maggiore viscosità della soluzione potrebbe compromettere la cinetica di diffusione degli ioni in soluzione. I valori di resistenza giustificano anche il risultato dell'analisi della ritenzione di carica. Infine, sono state effettuate analisi con cicli galvanostatici (carica e scarica a corrente costante) per valutare i parametri energetici: capacità, energia, potenza specifica e efficienza coulombica (la CE in questo caso è determinata dal rapporto percentuale fra il tempo di scarica e il tempo di carica).

Confronto Cicli Galvanostatici con $V_{max}=2.6V$ A $0.5Ag^{-1}$					
Solvente	Elettrolita	Csp [Fg^{-1}];	Esp [$Whkg^{-1}$];	Psp [$kWkg^{-1}$]	CE [%]
GVL	TEMABF ₄	12.6	11.9	22.2	75.1%
PC	TEMABF ₄	17.7	16.6	29.1	91.0%
GA-H,H	TEMABF ₄	9.5	8.9	5.5	64.3%
LA-H,H	TEMABF ₄	14.2	13.4	22.5	90.0%
LA-H,H	EMIMBF ₄	18.5	17.4	14.2	87.5%

*LA-Me,Me è stato escluso da queste analisi poiché con un OV troppo basso (1.6V) rispetto il target di 2.6V imposto.

Tabella 32. Confronto cicli galvanostatici tra soluzioni di TEMABF₄ in diversi solventi

LA-H,H ha fornito risultati generalmente migliori rispetto al GVL in ogni parametro valutato, mentre sono stati ottenuti risultati competitivi rispetto al PC nel caso della soluzione LA-H,H con EMIMBF₄.

In conclusione, è stato quindi possibile studiare in maniera approfondita il comportamento elettrochimico di una nuova classe di composti ad oggi ancora inutilizzati come solventi per applicazioni elettrochimiche. Dal punto di vista delle prestazioni e rispetto ai riferimenti utilizzati, il prodotto più

performante sintetizzato (LA-H,H) si è dimostrato superiore rispetto al GVL, e competitivo rispetto al PC.

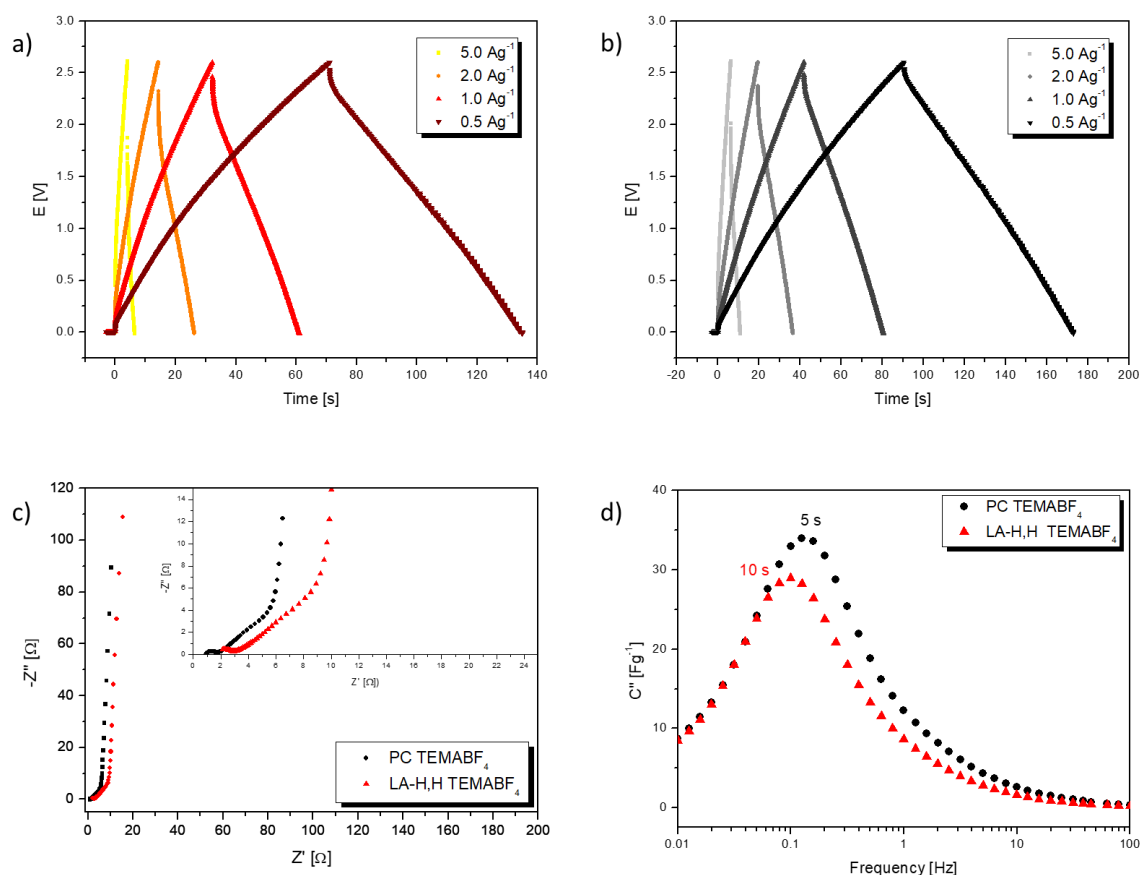


Figura 33 - Analisi comparativa elettrolita LA-H,H e PC con TEMABF4. a) cicli galvanostatici con LA-H,H TEMABF4 a diverse densità di corrente; b) cicli galvanostatici con PC TEMABF4 a diverse densità di corrente; c) Nyquist plot degli EDLC con LA-H,H/TEMABF4 e PC/TEMABF4; d) Individuazione della costante di tempo per i due elettroliti LA-H,H/TEMABF4 PC/TEMABF4

3 LINEA DI RICERCA - ELETTROLITI A DOPPIA CARICA

Parallelamente sono state condotte attività sullo sviluppo della componente elettrolitica. L'obiettivo di tale linea di ricerca ha riguardato lo sviluppo di ioni multicarica innovativi. Dalla ricerca brevettuale condotta, è stata individuata una categoria di catione multicarica inedito per applicazioni elettrochimiche. L'utilizzo di ioni multicarica consente di incrementare la capacità specifica ed

influenzare quindi sia l'energia che la potenza specifica del dispositivo finale. I seguenti elettroliti sono stati caratterizzati in ACN e in PC:

[PyMe][BF ₄]	ACN	1M
[PyEt][BF ₄]	ACN	1M
[PyEt][BF ₄]	PC	1M
[PyEtNMe ₃][BF ₄] ₂	ACN	1M

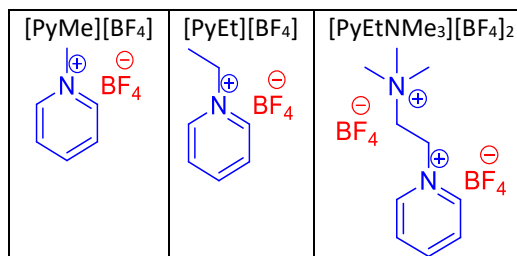


Figura 34. Strutture molecolari elettroliti

I primi risultati mostrano che **la struttura ciclica a base di piridina non è stabile oltre 2.0V indipendentemente dalla lunghezza della catena N-alchilica**. Inoltre, [PyEtNMe₃][BF₄]₂ ha mostrato una tensione operativa inferiore (1.8V), questa differenza potrebbe essere dovuta all'effetto della seconda carica positiva sulla struttura molecolare.

Per tutte le soluzioni elettrolitiche studiate con [PyMe][BF₄], [PyEt][BF₄] e [PyEtNMe₃][BF₄]₂ è stato ottenuto un **leggero aumento della capacità specifica** rispetto all'elettrolita [TEA][BF₄]. Questo comportamento potrebbe essere dovuto ad un aumento della superficie disponibile nel materiale attivo al variare della geometria del catione.

Tra i cationi PyMe, PyEt e PyEtNMe₃ è possibile notare un aumento di EDR degli ultimi due (resistenza dovuta ad un contributo diffusivo di ioni nel materiale attivo). Questo comportamento potrebbe essere dovuto all'aumento della lunghezza della catena N-alchilica.

Confronto con efficienza Coulombica ≈ 95%									
Tecnica elettrochimica		Voltammetria ciclica		Cicli Galvanostatici			Spettroscopia d'impedenza		
Solvente	Elettrolita	OV	CR	Csp	Esp	Psp	ESR	EDR	R _{bulk}
ACN	[TEA][BF ₄]	2.7	90	21.9	22.2	38.8	2.4	0.9	0.7
PC	[TEMA][BF ₄]	2.6	62	17.7	16.6	29.1	1.1	4.6	0.9
ACN	[PyMe][BF ₄]	2.0	95	23.8	13.3	23.3	2.3	0.8	1.0
ACN	[PyEt][BF ₄]	2.0	62	23.6	13.1	15.4	2.4	2.5	1.7
PC	[PyEt][BF ₄]	2.0	48	24.27	13.5	8.2	11.3	5.1	0.6

ACN	[PyEtNMe ₃][BF ₄] ₂	1.8	72	24.94	11.2	12.5	4.3	2.3	0.6
-----	--	-----	----	-------	------	------	-----	-----	-----

Tabella 35. Confronto tra soluzioni di TEMABF₄ in diversi solventi

PARAMETRI MISURATI

OV, Operative Voltage	a CE 95%	[V];
CR, Charge Retention	a 0.2Vs-1	[%];
Csp, Specific Capacitance	a 0.5Ag-1	[Fg-1];
Esp, Specific Energy	a 0.5Ag-1	[Whkg-1];
Psp, Specific Power	a 0.5Ag-1	[kWkg-1];
ESR, Equivalent Series Resistance	500kHz – 0.01Hz	[Ωcm ²];
EDR, Equivalent Diffusive Resistance	500kHz – 0.01Hz	[Ωcm ²];
Rbulk, Bulk electrolyte resistance	500kHz – 0.01Hz	[Ωcm ²].

Sulla base dei risultati sperimentali raccolti, l'elettrolita a base di [PyR][BF₄] si è dimostrato inadatto per applicazioni SC a causa della bassa tensione operativa. Nonostante la valutazione complessivamente negativa, è stata dimostrata la fattibilità di aumentare la capacità specifica del dispositivo variando la geometria molecolare degli ioni coinvolti.

4 STUDIO FATTIBILITÀ LINEA DI PRODUZIONE

Tale attività di analisi di fattibilità ha portato all'approvvigionamento di materiali quali alluminio carbonato, carta speciale, acetonitrile anidro e sale elettrolita ed alla realizzazione "artigianale" di una scatola isolata, dotata di valvole ed attrezzature per la realizzazione del vuoto e contenente il sistema prototipale. Il sistema realizzato è stato caricato e scaricato misurando un livello di auto scarica accettabile e portando alla condivisa convinzione di poter realizzare un prodotto utilizzando qualità e processi di livello industriale. OCIMA S.r.L. ha allora sfruttato la propria competenza progettando un impianto industriale ed un processo di realizzazione specifico aventi le caratteristiche della più avanzata cultura industriale nell'ambito dell'automazione e dei processi, nonché individuando e mettendo a

disposizione spazi ed attrezzature per la realizzazione dell'impianto prototipale di Ricerca e Sviluppo descritto in questa proposta ed allestendo un laboratorio all'interno dello spazio aziendale. Il programma sviluppato prevede che qui saranno riprodotti i prototipi già realizzati effettuando e documentando una campagna di test ampia e specifica su tutti gli aspetti necessari alla definizione di dettaglio del prodotto (comportamento elettrico, fisico e chimico; sicurezza, durata, ripetibilità etc.) Ulteriori attività nel campo dell'elettronica porteranno alla realizzazione del sistema di bilanciamento attivo ed al suo test estensivo su più scatole modulari prototipali realizzate. Una volta conclusa la campagna di test si avvierà la costruzione dell'impianto industriale prototipale e la realizzazione ed ottimizzazione del processo produttivo con la realizzazione di una pre-serie di prodotti i quali saranno sottoposti a test di qualità. In questa fase entreranno in servizio alcuni operai. Nel frattempo verranno realizzate le applicazioni base per consentire la configurazione dei prodotti e definita l'offerta di personalizzazione del prodotto rivolta ai clienti (in base ai campi di applicazione quali produzione di energia, gestione di reti elettriche, automotive, applicazioni industriali, piccole applicazioni per il mercato retail come mini accumulatori fotovoltaici per azionare cancelli, allarmi, videosorveglianze, illuminazioni in aree non coperte da rete elettrica etc.) Personale commerciale provvederà a presentare la soluzione ai potenziali clienti ed a raccogliere gli ordini. La fase finale vedrà la partenza della produzione su un impianto definitivo, con l'organico degli operai e del personale commerciale al completo. Lo sviluppo delle offerte di personalizzazione e manutenzione presso i clienti saranno gestite con un nucleo di personale interno ed il coinvolgimento di risorse esterne per gestire eventuali picchi di lavoro. L'attività di ricerca e sviluppo (nuovi materiali ed agenti chimici, innovazione di processo e conseguente innovazione di prodotto sarà presente durante tutte le fasi descritte utilizzando i laboratori di ricerca e l'impianto prototipale di sviluppo già descritti. L'innovazione di prodotto sarà sottoposta nuovamente a tutti i test di qualità e sicurezza già previsti e passerà sulla linea di produzione di serie solamente dopo aver soddisfatto tutti i precedenti requisiti e le nuove funzionalità sviluppate. Di seguito si riportano, anche attraverso l'ausilio di rappresentazioni grafiche, le fasi di progettazione e sviluppo del nuovo supercondensatore soffermandoci in particolare sugli aspetti innovativi legati all'automazione di processo.

Più in dettaglio, l'operazione di assemblaggio si articolerà in una linea composta dalle seguenti attrezzature di assemblaggio automatiche:

ATTREZZATURA ACCOPPIAMENTO CARBONE ATTIVO

La macchina di accoppiamento elementi è un'attrezzatura con ciclo di lavoro completamente in automatico, con lo scopo di produrre bobine per produzione di elettrodi batteria.

In ingresso alla macchina, abbiamo uno svolgitoro automatico per bobina di lamina in alluminio e un caricatore di carbone attivo, lungo il processo di lavorazione avviene la combinazione tra i due elementi, con la produzione di bobina finite.

La macchina è dotata di un armadio elettrico contenente, al suo interno un controllo di processo e di un pannello operatore con interfaccia touch screen per la massima interazione con l'operatore.

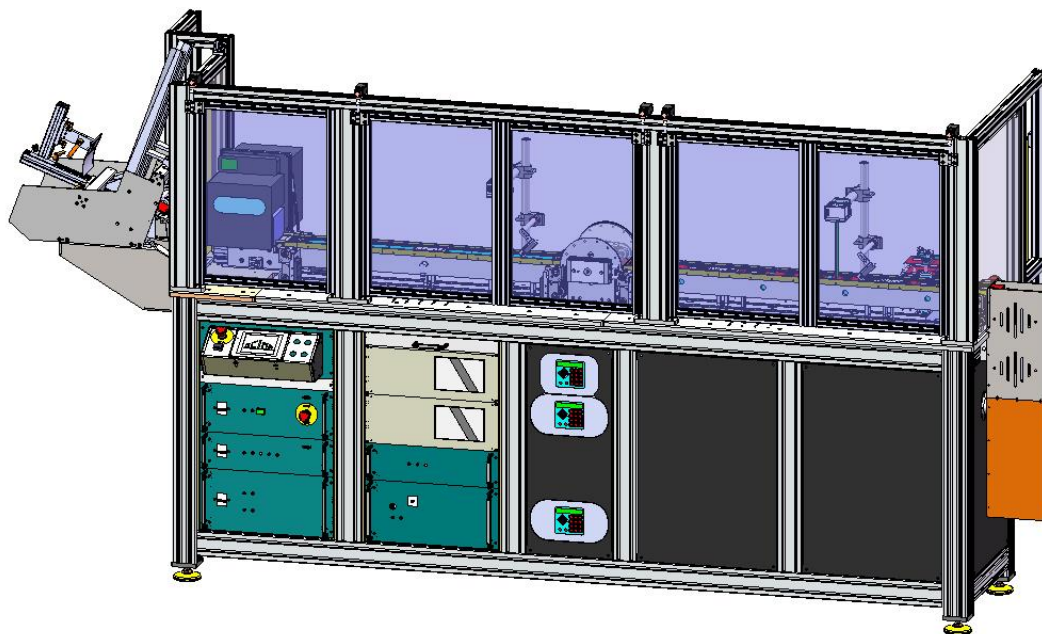
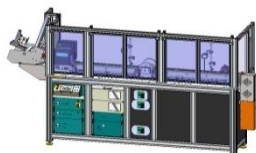


Figura 36 – attrezzatura accoppiamento carbone attivo

Alimentazione elettrica

380V, 50/60 Hz,

Potenza installata	30 KW
Larghezza max rivestimento	400mm
Velocità di bobinatura	Max. 4 m/min
Precisione sullo spessore	± 3µm
Temperatura max di lavoro	150°C
Reeling/Unreeling Shaft	75mm (ID)
Diametro max di carico	500mm
Massima lunghezza bobina	<ul style="list-style-type: none"> Dipende dallo spessore del rivestimento.
Aria compressa	0.5-0.8 MPa
Dimensioni	L4500mm x P1200mm x H 2000mm



ATTREZZATURA TAGLIO LAMINA IN ALLUMINIO

La macchina di taglio alluminio è così composta:

- Stazione carico bobina
- Piano fustellatore azionato tramite un motore elettrico e la trasmissione di potenza è realizzata con un eccentrico.
- Sistema di avanzamento azionato da un motore brushless che garantisce un'elevata precisione di posizionamento.
- Convogliatore del prodotto finito.

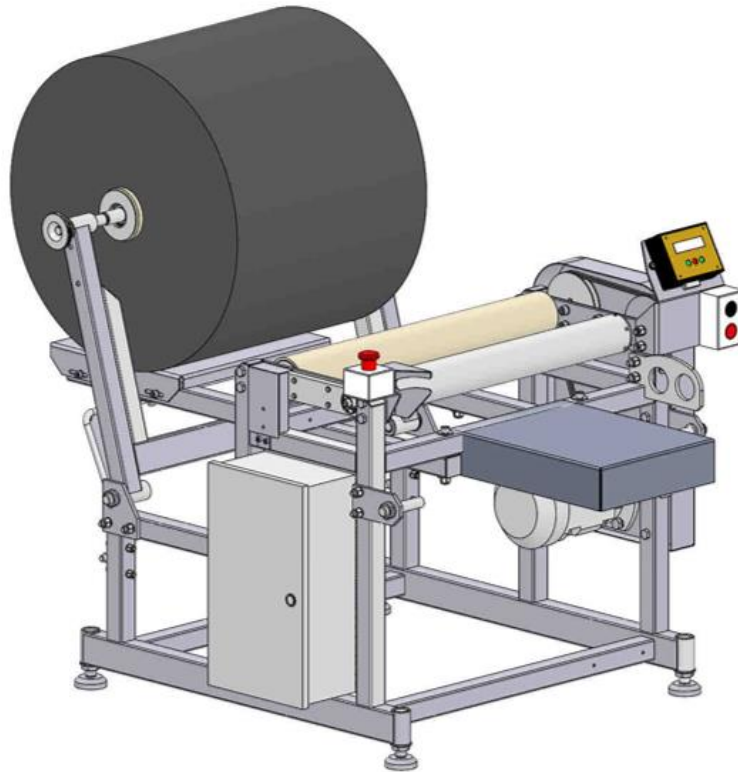


Figura 37 – attrezzatura taglio lamina alluminio

ATTREZZATURA DI SFOGLIATURA CARTA

La macchina di sfogliatura carta è così composta:

- Stazione carico semilavorato
- Sistema di avanzamento e sfogliatura foglio
- Convogliatore del prodotto finito

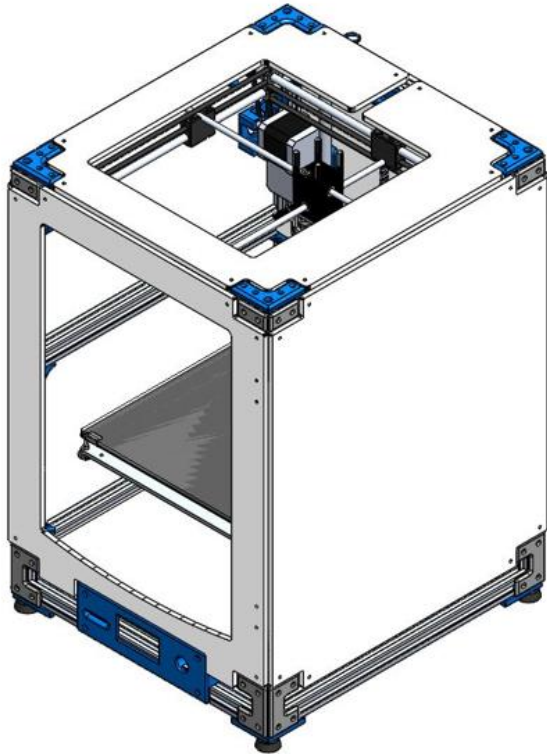


Figura 38 – attrezzatura sfogliatura carta

ATTREZZATURA DI ASSEMBLAGGIO RISME

L'operazione di assemblaggio si articola su una tavola girevole, a divisione fissa azionata da un servomotore controllato, attrezzata con 4 postazioni. Ogni postazione è dotata di un posaggio, dotati di sistema di aspirazione (vuoto) per tenuta lamina, dove vengono eseguite in successione le fasi di assemblaggio.

Le fasi di lavorazioni si articolano in 4 stazioni:

- Stazione 1: Carico lamine in alluminio e separatore in carta a mezzo di manipolatore robotico attrezzato con gripper di presa.
- Stazione 2: controllo corretto posizionamento
- Stazione 3: stazione di saldatura attrezzate con due teste laser azionate da un asse elettrico tale da permette lo spostamento lungo l'area di lavoro.

- Stazione 4: scarico automatico

L'Attrezzatura proposta, funzionerà come un Sistema indipendente dalla linea, dove la logica di funzionamento sarà affidata a un controllore PLC contenuto in armadio elettrico posto sulla macchina stessa. La stessa sarà interfacciata alla linea per controllo logica processo.

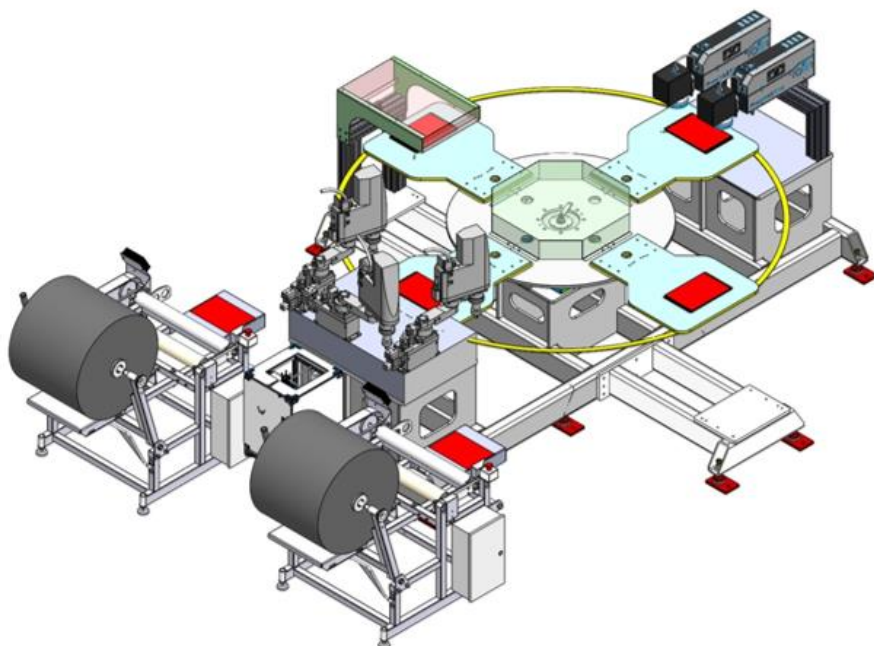


Figura 39 – attrezzatura assemblaggio risme

STAZIONE AUTOMATICA ASSEMBLAGGIO PACCHI

L'operazione di Assemblaggio sarà interamente effettuata in modo automatico. La stazione sarà attrezzata con un robot antropomorfo, corredato di due gripper di presa specifici, uno per il prelievo risme e uno per prelievo separatori.

Nella formazione del pacco il manipolatore ha il compito con il compito di prelevare le risme dalle due stazioni di assemblaggio e posizzarle in un apposito pallet disposto per formazione pacco, interponendo tra esse il separatore, prelevato da apposito magazzino.

Nel sistema di trasferimento, il pallet avrà la funzione di mezzo di trasporto del pezzo da processare, attraverso le varie stazioni di lavoro. Il sistema di trasporto sarà a catena con rulli folli, con logica stop and go. Tutte le stazioni sulla linea saranno dotate di sistema di indicizzazione del pallet.

L'Attrezzatura proposta, funzionerà come un Sistema indipendente dalla linea, dove la logica di funzionamento sarà affidata a un controllore PLC contenuto in armadio elettrico posto sulla macchina stessa. La stessa sarà interfacciata alla linea per controllo logica processo.

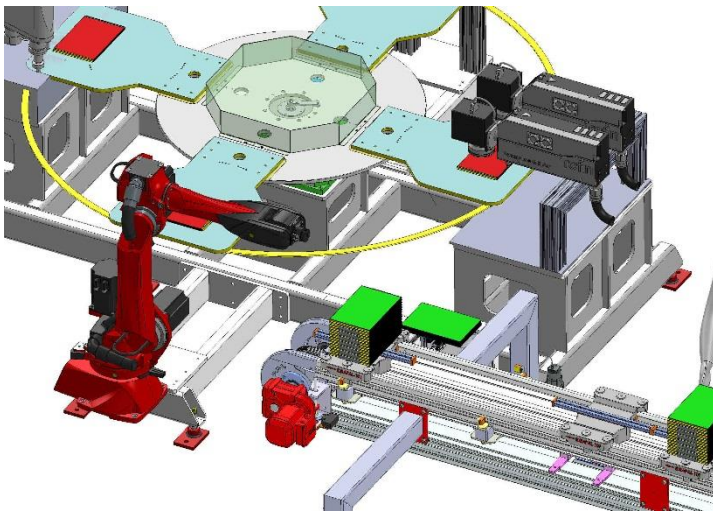


Figura 40 – stazione automatica assemblaggio pacchi

STAZIONE DI CONNESSIONE RISME

La postazione M60 è una stazione manuale dove l'operatore ha il compito di inserire gli elementi di connessione tra le risme e procedere alla loro connessione per formazione pacco.

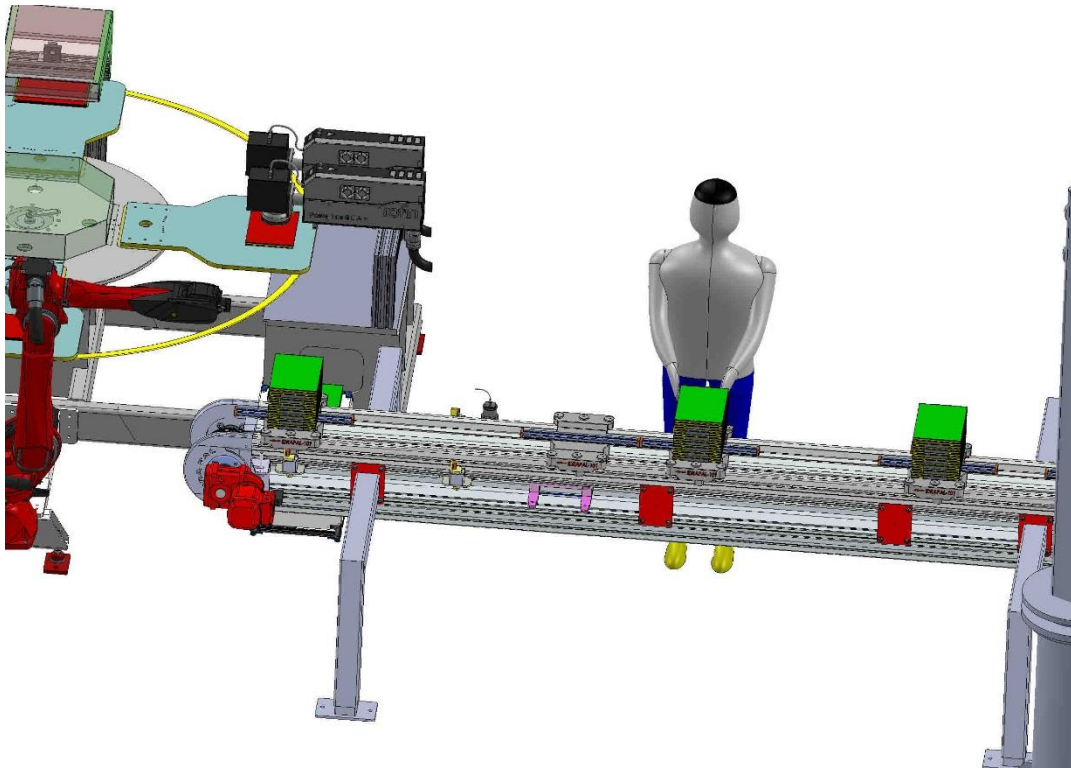


Figura 41 – stazione connessione risme

ASSEMBLAGGIO VASCA

La postazione M70 sarà una stazione manuale, dove l'operatore con l'ausilio di un manipolatore industriale pneumatico, con il braccio verticale rigido adatto per la movimentazione di carichi ingombranti, esegue lo scarico del pacco finito dal tratto pallettizzato, e lo posiziona in vasca. Inoltre ha il compito di connettere tra essi i pacchi posizionati all'interno della vasca.

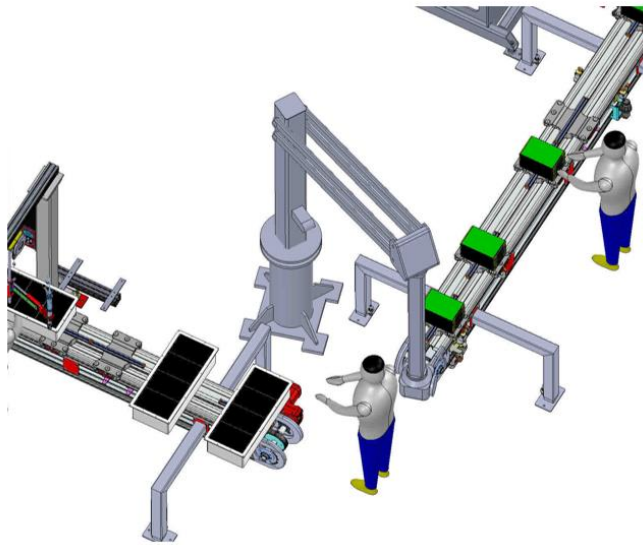


Figura 42 – stazione assemblaggio vasca

LINEA TRASPORTO VASCHE

La linea di trasporto vasche si compone di un trasportatore a navette, dove saranno realizzati degli alloggiamenti per il posizionamento delle vasche per le successive fasi di lavoro. Il trasportatore sarà dotato di stazioni di fermo e posizionamento navette tali da permettere le lavorazioni di assemblaggio elementi. La navetta è dotata di un meccanismo di disinnesto che permette l'accumulo e il ravviamento della navetta.

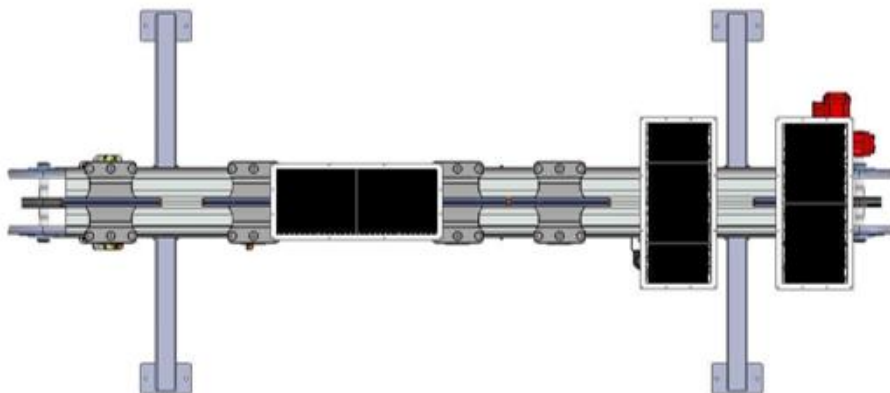


Figura 43 – linea trasporto vasche

STAZIONE DOSATURA SIGILLANTE E AVVITATURA COPERCHIO

La postazione M90 sarà una stazione manuale, dove l'operatore con l'ausilio di una pistola dosatrice, collegata a un distributore automatico di sigillante, ha il compito di spargere la zona di accoppiamento vasca con il sigillante specifico di processo.

Inoltre la stazione sarà attrezzata con un sistema di avvvitatura auto-alimentato composto da un alimentatore automatico viti e da un avvvitatore elettrico a coppia controllata, tutto collegato a un braccio di reazione per agevolare l'operatore durante la fase di assemblaggio coperchio.

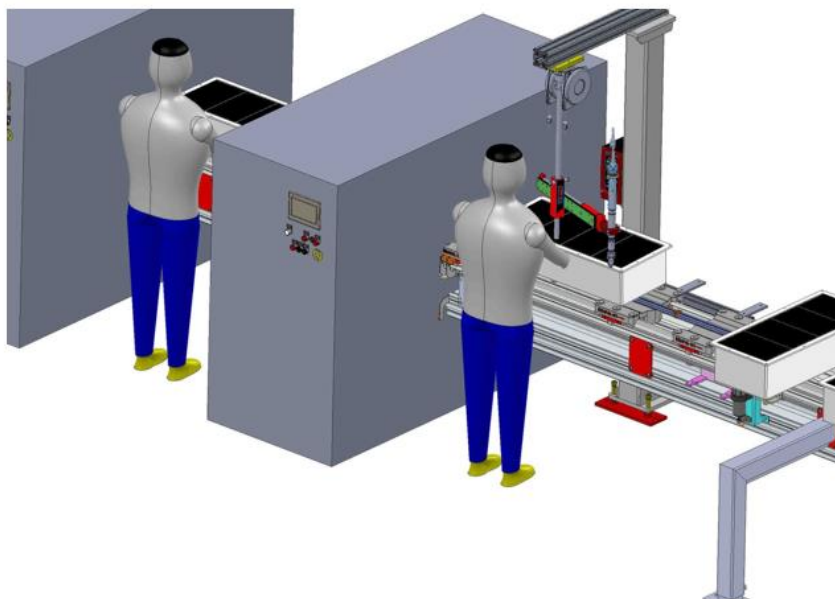


Figura 44 – stazione dosatura sigillante

STAZIONE DI IMMISSIONE DIELETTRICO

La postazione A100 sarà una stazione semiautomatica, l'operatore ha il solo compito di collegare e scollegare il cavo di immissione dielettrico dalla vasca.

La fase di carico vasca di dielettrico avviene in modalità automatica, un sistema automatizzato è in grado di controllare l'effettivo riempimento vasca a mezzo di sensori.

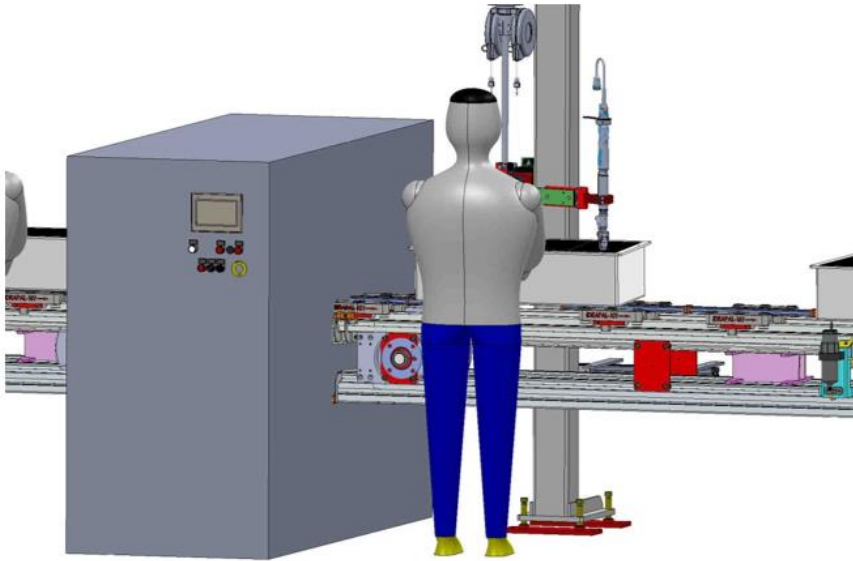


Figura 45 – stazione immissione dielettrico

CONNESSIONE SCHEDA DI BILANCIAMENTO

La postazione M110 sarà una stazione manuale, dove l'operatore ha il compito di posizionare ed interfacciare le schede di bilanciamento con la vasca.

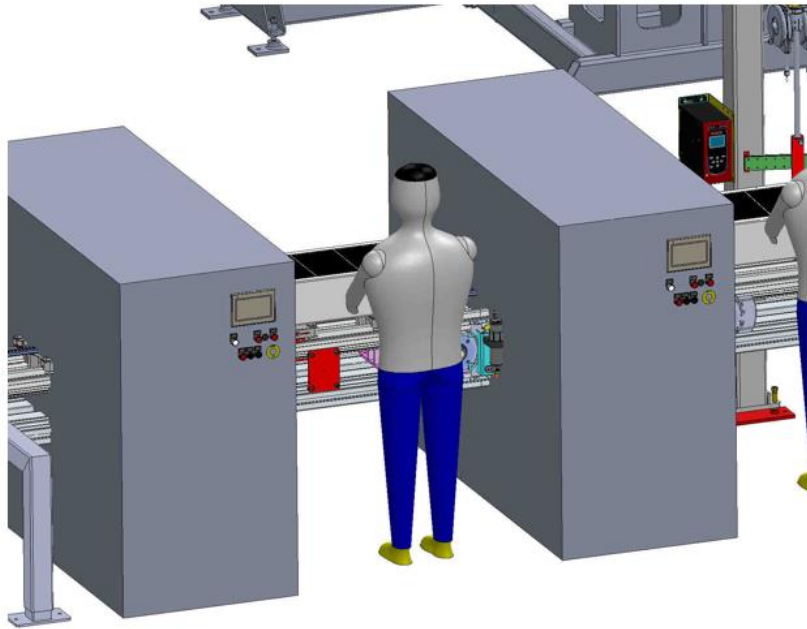


Figura 46 – stazione connessione elettronica

STAZIONE DI COLLAUDO

La postazione A120 sarà un'attrezzatura automatica, programmata per eseguire in modo automatico il ciclo di collaudo finale del prodotto. Tale stazione funzionerà come un sistema con logica di funzionamento indipendente, ma interfacciato con tutta la linea. La stazione di collaudo sarà attrezzata con dispositivi per interfaccia operatore linea e pannello di comando e segnalazioni. Tutti i dati di collaudo saranno archiviati in un sistema specifico per gestione prodotto.

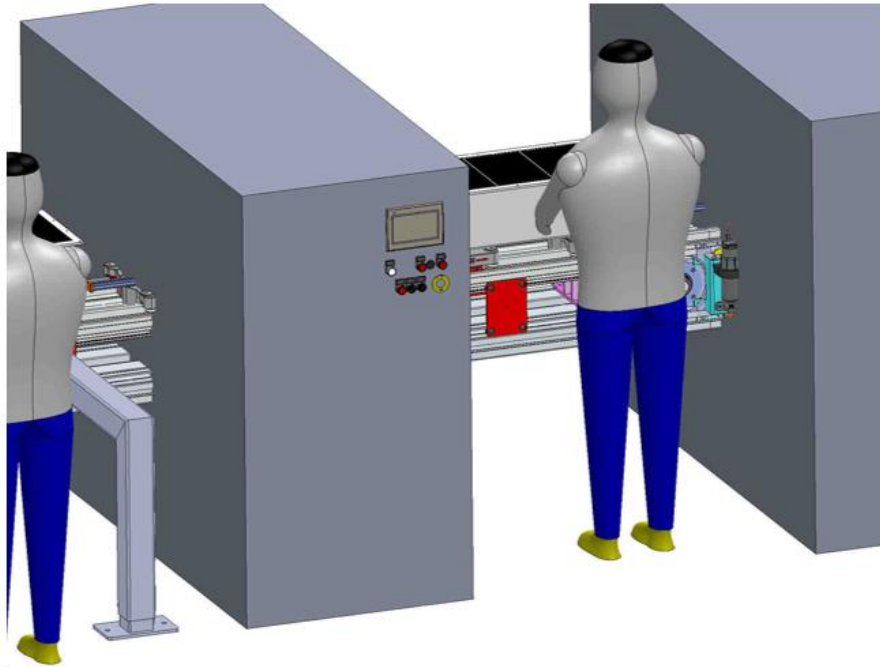


Figura 47 – stazione collaudo

STAZIONE SCARICO FINITI

La postazione M130 sarà una stazione manuale, dove l'operatore con l'ausilio di un manipolatore industriale pneumatico, con il braccio verticale rigido adatto per la movimentazione di carichi ingombranti, ha il compito di prelevare il prodotto finito dalla linea e depositarlo su apposito contenitore.

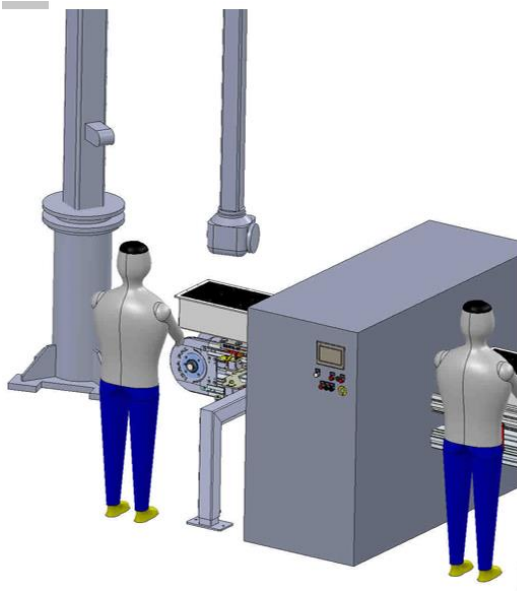


Figura 48 – stazione scarico finiti

Il controllo di gestione della macchina è affidato al PLC, che copre le funzioni di controllo automatico dell'impianto eseguendo le sequenze e gli interblocchi previsti in fase di definizione tecnica. Tutte le logiche di controllo vengono eseguite all'interno del PLC, con relative statistiche di fermo macchina.

Sono previste due modalità di funzionamento:

- * AUTOMATICO
- * MANUALE

In modalità di funzionamento automatico, il sistema è in grado di gestire:

- preavviamento;
- stazioni di lavoro con sequenza operazioni;
- segnalazione allarmi.

La macchina sarà dotata di pannello di interfaccia operatore-macchina con relativa pulsantiera di comando e segnalazione.

In modalità di funzionamento manuale, per ognuna delle stazioni, il sistema eseguirà tutti i comandi richiesti mediante il relativo OP, tenendo conto delle condizioni di sicurezza dell'operatore e della stazione. La modalità di funzionamento in manuale verrà gestita per ogni stazione.

A livello di PLC sono previste le seguenti funzioni:

- acquisizione segnali dalle macchine (pulsanti, finecorsa, sonde, ecc.);
- gestione delle movimentazioni;
- gestione manuale e automatica sequenze ed interblocchi per ogni stazione;
- gestione degli allarmi e relativa visualizzazione;
- interfaccia operatore: mediante pannello operatore OP;

La sede operativa della OCIMA S.r.l. in cui saranno realizzate le attività è situata a Caivano in provincia di Napoli possiede un laboratorio attrezzato perfettamente funzionale alle attività che saranno poste in essere e la cui planimetria è riportata di seguito.

Dallo studio di fattibilità effettuato consegue un'analisi dei costi per la realizzazione del progetto analizzato che sono dell'ordine di diversi milioni di euro ed esulano pertanto dalle possibilità di budget consentite da ComESto. L'Attività è dunque stata completata solamente a livello documentale.

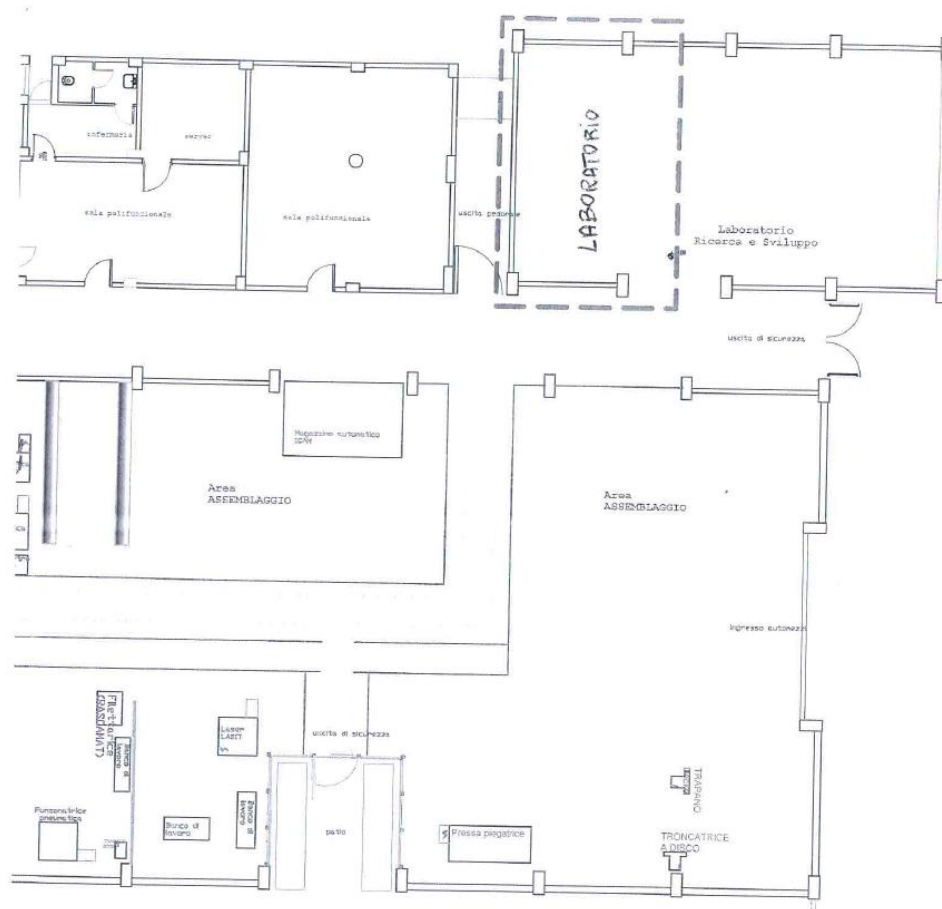


Figura 49 – planimetria laboratori

Bibliografia:

1. A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 1189-1206. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.249
2. Lyu, L.; Seog, K.-d.; Ko, D.; Choi, J.; Lee, C.; Hwang, T.; Cho, Y.; Jin, X.; Zhang, W.; Pang, H.; et al. Recent development of biomass-derived carbons and composites s electrode materials for supercapacitors. *Mater. Chem. Front.* 2019, 3, 2543–2570.
3. Andrijanto, E.; Purwaningsih, I.; Silvia, L.; Subiyanto, G.; Hulupi, M. The conversion of biomass into carbon electrode material using FeCl₃ as an activating agent for battery application. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2019, 299, 012001.
4. Ghosh, S.; Santhosh, R.; Jeniffer, S.; Raghavan, V.; Jacob, G.; Nanaji, K.; Kollu, P.; Jeong, S.K.; Grace, A.N. Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. *Sci. Rep.* 2019, 9, 16315.
5. Elmouwahidi, A.; Bailón-García, E.; Romero-Cano, L.A.; Zárte-Guzmán, A.I.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F. Influence of surface chemistry on the electrochemical performance of biomass-derived carbon electrodes for its use as supercapacitors. *Materials* 2019, 12, 2458.
6. Yang, H.; Ye, S.; Zhou, J.; Liang, T. Biomass-derived porous carbon materials for supercapacitor. *Front. Chem.* 2019, 7, 274.
7. Bhat, V.S.; Supriya, S.; Hedge, G. Review-Biomass derived carbon materials for electrochemical sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 037526.
8. Yaman, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers. Manag.* 2004, 45, 651–671.
9. Jahirul, M.I.; Rasul, M.G.; Chowdhury, A.A.; Ashwath, N. Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. *Energies* 2012, 5, 4952–5001.
10. Uddin, M.N.; Techato, K.; Tawekun, J.; Rahman, M.M.; Rasul, M.G.; Mahlia, T.M.I.; Ashrafur, S.M. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies* 2018, 11, 3115.
11. Wang, J.; Kaskel, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 23710.
12. Qu, S.; Wan, J.; Dai, C.; Jin, T.; Ma, F. Promising as high-performance supercapacitor electrode materials porous carbon derived from biological lotus leaf. *J. Alloys Comp.* 2018, 751, 107–116.
13. Libra, J.A.; Ro, K.S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N.D.; Neubauer, Y.; Titirici, M.M.; Fünler, C.; Bens, O.; Kern, J.; et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011, 2, 71–106.
14. Zhao, Y.-Q.; Lu, M.; Tap, P.-Y.; Zhang, Y.-J.; Gong, X.-T.; Yang, Z.; Zhang, G.-Q.; Li, H.-L. Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors. *J. Power Sources* 2016, 307, 391–400.

15. Nizamuddin, S.; Mubarak, N.M.; Tiripathi, M.; Jayakumar, N.S.; Sahu, J.N.; Ganesan, P. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel* 2016, 163, 88–97.
16. Tradler, S.B.; Mayr, S.; Himmelsbach, M.; Priewasser, R.; Baumgartner, W.; Stadler, A.T. Hydrothermal carbonization as an all-inclusive process for food-waste conversion. *Bioresour. Technol. Rep.* 2018, 2, 77–83.
17. Peterson, A.A.; Vogel, F.; Lachance, R.P.; Fröling, M.; Antal, M.J.; Tester, J.W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.* 2008, 1, 32–65.
18. Wiboonsirikul, J.; Adachi, S. Extraction of functional substances from agricultural products or by-products by subcritical water treatment. *Food Sci. Technol. Res.* 2008, 14, 319–328.
19. Toor, S.S.; Rosendhal, L.; Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 2011, 36, 2328–2342.
20. Uematsu, M.; Franck, E.U. Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1980, 9, 1291–1306.
21. King, J.W.; Holliday, R.L.; List, G.R. Hydrolysis of soybean oil in a subcritical water flow reactor. *Green Chem.* 1999, 1, 261–264.
22. Krammer, P.; Vogel, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 2000, 16, 189–206.
23. Kruse, A.; Dinjius, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reaction. *J. Supercrit. Fluids* 2007, 39, 362–380.
24. Titirici, M.M.; Thomas, A.; Yu, S.-H.; Müller, J.-O.; Antonietti, M. A direct synthesis of mesoporous carbon with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chem. Mater.* 2007, 19, 4205–4212.
25. Kiu, Z.; Zhang, F.-S.; Wu, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* 2010, 89, 510–514.
26. Mumme, J.; Eckervogt, L.; Pielert, J.; Diakité, M.; Rupp, F.; Kern, J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 9255–9260.
27. Xu, Q.; Qian, Q.F.; Quek, A.; Ai, N.; Zeng, G.; Wang, J. Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effect of experimental parameters on the properties of hydrochars. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013, 1, 1092–1101.
28. Buapeth, P.; Watcharin, W.; Dechtrirat, D.; Chuenchom, L. Carbon adsorbents from sugarcane bagasse prepared through hydrothermal carbonization for adsorption of methylene blue: Effect of heat treatment on adsorption efficiency. *IOP Conf. Ser. Sci. Eng.* 2019, 515, 012003.
29. McDonald-Wharry, J.; Manley-Harris, M.; Pickering, K. Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy. *Carbon* 2013, 59, 383–405.
30. Yamauchi, S.; Kurimoto, Y. Raman spectroscopy study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: Temperature dependence of Raman parameters. *J. Wood. Sci.* 2003, 49, 235–240.

31. Sevilla, M.; Fuertes, A.B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chem. Eur. J.* 2009, 14, 4195–4203.
32. Tuinstra, F.; Koenig, J. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 1126–1130.
33. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Roquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.