



CHIMICA
PASSIONE
PERIODICA

4. ENERGIA RINNOVABILE, PULITA, EFFICIENTE

GIOVEDÌ 4 OTTOBRE 2018

**Nuovi approcci per la
produzione, la trasformazione
e lo stoccaggio di energia**



UN PROGETTO DI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO



IN COLLABORAZIONE CON

frida FORUM
DELLA RICERCA
DI ATENE



agorà scienza

CHIMICA / PASSIONE PERIODICA

Nell'ambito delle attività di divulgazione della ricerca del Dipartimento di Chimica, siamo orgogliosi di accogliervi alla quarta giornata dell'iniziativa "Chimica: passione periodica".

Il ciclo di conferenze divulgative si articola in sei workshop tematici che avranno luogo ogni primo giovedì del mese, da maggio a dicembre 2018 (3 maggio, 7 giugno, 5 luglio, 4 ottobre, 8 novembre e 6 dicembre).

Con questa importante iniziativa, vogliamo presentare alla società, all'industria e al mondo accademico la nostra ricerca di punta, con l'intento di promuovere percorsi comuni su grandi temi trasversali di interesse collettivo, in un ambiente informale.

Dalla sicurezza alimentare alle tecniche innovative per i beni culturali, dall'energia pulita alla chimica applicata all'investigazione criminale, dalla chimica "green" alla diagnostica medica, il ciclo di conferenze sarà occasione per avviare un dialogo tra i nostri ricercatori e gli attori sociali e produttivi che operano nel settore.

Presenteremo le nostre strategie di sviluppo di materiali intelligenti e nanostrutturati, incluse simulazioni e modelli predittivi, nel contesto di Industria 4.0.

Per favorire la nascita di nuove interazioni, al termine di ogni pomeriggio abbiamo previsto uno spazio di discussione progettuale aperto e un aperitivo scientifico.

Ringraziandovi per aver partecipato a questa quarta giornata, vi invitiamo ad iscriverci alle prossime date di vostro interesse inquadrando il QR code con il vostro cellulare o all'indirizzo <http://www.chimica-ricerca.unito.it>.

La registrazione online è aperta.



Il Direttore del Dipartimento di Chimica


Prof. Marco Vincenti

La viceDirettrice alla Ricerca


Prof.ssa Cristina Prandi

DESCRIZIONE DELLA GIORNATA

La transizione energetica dai combustibili fossili alle energie rinnovabili è ormai un processo inevitabile ed irreversibile. Rimangono tuttavia ancora da affrontare le complessità di questa transizione e occorre cercare nuove strategie per superare gli ostacoli, tecnologici e non, che vi si frappongono.

Per rispondere a queste sfide, il ruolo della **chimica** diventa cruciale per lo studio e per la proposta di nuove soluzioni. Infatti, uno dei principali colli di bottiglia rimane la disponibilità di materie prime per fabbricare i dispositivi adatti a sfruttare le energie rinnovabili. La chimica è regina nella trasformazione e nell'immagazzinamento di energia, attraverso oggetti diventati oggi per noi di uso quotidiano. Attraverso le reazioni chimiche, possiamo guidare la luce e il calore, magari trovando soluzioni che ci permettano di non sciupare l'energia di cui tutti abbiamo bisogno.

Anche in questi ambiti il Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino mobilita persone, risorse e progetti, in dialogo con il territorio e come protagonista attivo sia a livello nazionale che internazionale.

Le attività sono ad ampio spettro: dalla cattura e valorizzazione dell'anidride carbonica, alla sintesi ed immagazzinamento di idrogeno. Si esplorano e sviluppano nuovi materiali per sfruttare l'energia del sole e per immagazzinare l'energia elettrica in batterie di nuova generazione. Si affronta il problema dello sfruttamento dell'energia termica altrimenti dispersa e si sviluppano nuovi emettitori per l'illuminazione a stato solido.

Come per gli altri settori di attività del nostro Dipartimento, è un quadro ricco e complesso, ma stimolante e sfidante: anche questo è un nostro contributo per il futuro.

PROGRAMMA

Chairpeople della giornata: M. Baricco, C. Barolo

14.00 *Introduzione*

Presentazione della giornata (C. Prandi)

Presentazione del Dipartimento (M. Vincenti)

14.25 *Il Green Office di Ateneo ed il Gruppo Energia – relatore **Andrea Tartaglino***

14.35 *Breve presentazione sullo svolgimento della giornata – relatori **Marcello Baricco, Claudia Barolo***

14:40 *La transizione verso le rinnovabili: CO₂ e dintorni - relatori **Francesca Bonino, Fabrizio Sordello***

15:00 *H₂: produzione, stoccaggio e fuel cells – relatori **Elio Giamello, Paola Rizzi***

15:20 *Energia dal sole: un'energia per tutti! Come sfruttarla al meglio – relatori **Gianmario Martra, Guido Viscardi***

15:40 *Coffee break*

16:10 *Stoccaggio dell'energia: problema o opportunità? – relatore **Marco Minella***

16:25 *Il recupero del calore disperso: tecnologia termoelettrica– relatore **Alberto Castellero***

16:40 *Lucciole o lanterne? L'intramontabile esigenza di illuminare – relatore **Claudio Garino***

16:55 *Il Polo di Innovazione CLEVER – **Davide Damosso, Direttore Environment Park***

17:10 *Innovazione in IREN – **Enrico Pochettino, Direttore Innovazione ed Internazionalizzazione, IREN S.p.A.***

17:30 *Aperitivo e sessione poster*

INTERVENTI

NOTE PRIMO INTERVENTO

LA TRANSIZIONE VERSO LE RINNOVABILI: CO₂ E DINTORNI

F. Bonino, S. Bordiga, F. Caldera, B. Civalleri, R. Gobetto, G. Magnacca, C. Minero, C. Nervi, P. Quagliotto, G. Ricchiardi, F. Sordello, F. Trotta, G. Viscardi, M. Zanetti

Lo sfruttamento dei combustibili fossili, insieme con lo sviluppo di tecnologie e infrastrutture specifiche, ha permesso lo sviluppo materiale, intellettuale, e, inoltre, una libertà senza precedenti negli spostamenti per una fetta sempre crescente della popolazione mondiale. Contemporaneamente, però, ha reso la nostra società molto dipendente da carbone, petrolio e gas naturale. Nonostante il loro utilizzo sia responsabile di costi crescenti per i danni alla salute e per i cambiamenti climatici, una loro sostituzione è ancora ben lungi dall'essere realizzata. La transizione verso un'economia a zero emissioni di CO₂ sarà necessaria una volta esaurite le riserve di combustibili fossili, tuttavia, al fine di limitare la crescita della temperatura entro 2°C, occorrerà lasciare intatte oltre la metà delle risorse di combustibili fossili conosciute. D'altro canto, una sostituzione troppo precoce avrebbe conseguenze devastanti sull'economia, e rischierebbe di relegare una fetta consistente della popolazione mondiale sotto la soglia di povertà.

La transizione verso un'economia a zero emissioni di CO₂ deve quindi essere accompagnata da un opportuno sviluppo tecnologico, cui stiamo già assistendo da alcuni decenni, sebbene parzialmente. Per questo obiettivo non è sufficiente un'unica tecnologia, ma, più realisticamente, ne serviranno diverse al fine di soddisfare esigenze diverse in contesti sociali, culturali e geografici differenti. Tra le soluzioni tecnologiche troviamo lo sviluppo di energie rinnovabili, le tecnologie di accumulo e trasporto dell'energia (batterie, idrogeno), le tecnologie per la cattura e per il riutilizzo di CO₂. Il contributo della Chimica è fondamentale in tutti questi aspetti, e, in particolare, nella ricerca di nuovi materiali per accumulo, stoccaggio, separazione portatori di carica, nello sviluppo di nuovi e più efficienti catalizzatori e nello studio e comprensione dei meccanismi al fine di avere uno sviluppo mirato ed efficace.

Il Dipartimento di Chimica da anni è impegnato in progetti di ricerca con lo scopo di promuovere lo sviluppo di conoscenze e tecnologie per un'economia svincolata dall'emissione di CO₂. Sul fronte della cattura e stoccaggio i progetti attivi o appena conclusi presso il Dipartimento di Chimica riguardano: 1) studio di zeoliti e MOF funzionalizzati e liquidi ionici mediante tecniche sperimentali e computazioni quanto-meccaniche (gruppi SURFIN e TEO); 2) sviluppo di nanopugne a base di destrine e pirolizzazione delle medesime per la creazione di materiali carboniosi microporosi (gruppo MAP); mentre per quanto concerne la conversione di CO₂ in combustibili il Dipartimento di Chimica è attivo nello studio di idrogenazione catalitica, riduzione e fotosintesi artificiale (gruppi CEA, RM, MOF).

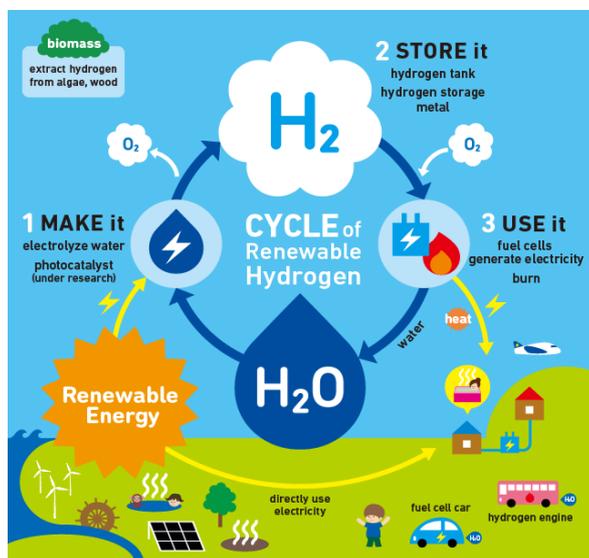
Collaborazioni: Okinawa Institute of Science and Technology, Giappone; Aarhus University, Danimarca; Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Repubblica Ceca; Université Paris Diderot, Francia; Roquette Frères, Francia; University of California, USA; Politecnico di Torino; SINTEF, Norvegia; Korea University, Repubblica di Corea.

francesca.bonino@unito.it; silvia.bordiga@unito.it; fabrizio.caldera@unito.it;
bartolomeo.civalleri@unito.it; roberto.gobetto@unito.it; giugliana.magnacca@unito.it;
claudio.minero@unito.it; carlo.nervi@unito.it; pierluigi.quagliotto@unito.it;
gabriele.ricchiardi@unito.it; fabrizio.sordello@unito.it; francesco.trotta@unito.it;
guido.viscardi@unito.it; marco.zanetti@unito.it)

NOTE SECONDO INTERVENTO

H₂, PRODUZIONE, STOCCAGGIO, FUEL-CELLS.

M. Baricco, L. Battezzati, A. Castellero, E. Giamello, S. Livraghi, G. Magnacca, C. Minero, M.C. Paganini, P. Rizzi, F. Scaglione, F. Sordello



L'idrogeno, che già oggi ha una notevole importanza nell'industria chimica di base, potrà diventare un fondamentale vettore energetico nel futuro prossimo. Ciò avverrà se si riuscirà a superare l'attuale sistema di ottenimento basato sullo *steam reforming* del metano (cui è associata una notevole produzione di biossido di carbonio) sostituendolo con metodologie elettrochimiche, fotocatalitiche o fotoelettrochimiche in grado di produrre idrogeno basandosi su luce solare e a prezzi concorrenziali rispetto a quelli attuali. L'attività di ricerca su queste tematiche è molto intensamente praticata a livello mondiale. Inoltre, poiché al forte potere calorifico sviluppato nella combustione è associata una bassa

densità energetica dovuta alle caratteristiche intrinseche della sostanza, è necessario sviluppare tecnologie di stoccaggio e di utilizzo. In quest'ultimo settore importanza strategica hanno i dispositivi elettrochimici detti celle a combustibile o *fuel cells*.

Nella prima parte del presente contributo sarà descritto il problema scientifico legato alla produzione di idrogeno dall'acqua via energie rinnovabili, illustrando brevemente i più promettenti approcci sperimentali e citando le attività di ricerca in atto nel Dipartimento di Chimica.

Le fonti rinnovabili di energia hanno tipicamente cicli di produzione discontinui nel corso del giorno o dell'anno. Basti pensare all'energia solare che è disponibile solo durante il giorno. Questo implica la necessità di immagazzinare l'energia durante i picchi di produzione per poterla sfruttare quando si abbia un calo (ad es di notte nel caso dell'energia solare), utilizzando l'idrogeno come vettore energetico. L'immagazzinamento dell'idrogeno può avvenire allo stato solido tramite l'uso di idruri, cioè di materiali che hanno la capacità di assorbire e desorbire idrogeno in particolari condizioni di temperatura e pressione. Il Dipartimento di Chimica è impegnato nella sintesi e caratterizzazione di idruri metallici e idruri complessi. Lo studio è incentrato sulla produzione di nuovi idruri in cui si abbiano capacità di immagazzinamento migliorate e temperature di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno adeguate a differenti applicazioni.

Infine, il Dipartimento di Chimica, in collaborazione con le industrie del territorio piemontese e con istituti di ricerca europei, si è impegnato nello sviluppo di differenti sistemi integrati. Nel caso più complesso è stata analizzata l'intera filiera dell'idrogeno, integrando una fonte di energia rinnovabile con un elettrolizzatore, una bombola ad idruri e una cella a combustibile in modo da fornire un sistema completo per la trasformazione dell'energia rinnovabile in energia elettrica.

(elio.giamello@unito.it, paola.rizzi@unito.it)

NOTE TERZO INTERVENTO

ENERGIA DAL SOLE, UN'ENERGIA PER TUTTI! COME SFRUTTARLA AL MEGLIO

N. Barbero, C. Barolo, F. Cesano, G. Martra, L. Mino, M.C. Paganini, P. Quagliotto, D. Scarano, G. Spoto, G. Viscardi

L'energia solare è una delle risorse più equamente distribuite sul nostro pianeta. Questa semplice osservazione, unita al fatto che l'energia fornita alla terra ogni anno dal sole è enormemente superiore all'intera domanda energetica del pianeta, rende l'energia solare una delle chiavi di volta della transizione energetica verso fonti sostenibili.

Il Dipartimento di Chimica da anni svolge attività di ricerca finalizzata allo studio e allo sviluppo di nuove molecole e nuovi materiali per lo sfruttamento dell'energia solare. Un settore di intensa attività riguarda lo sviluppo di componenti innovativi per dispositivi fotovoltaici (PV) allo stato solido, puntando, con successo, ad ottenere materiali ibridi organo/inorganici per l'incapsulamento dei moduli PV capaci di trasformare la radiazione ultravioletta, non utile per l'effetto fotoelettrico se non addirittura dannosa, in luce visibile per incrementare il flusso dei fotoni sul dispositivo e la relativa efficienza (Figura 1). Ancora nell'ambito della messa a punto di sistemi ibridi organo/inorganici attivabili dalla radiazione solare, in collaborazione con il Dipartimento di Scienze della

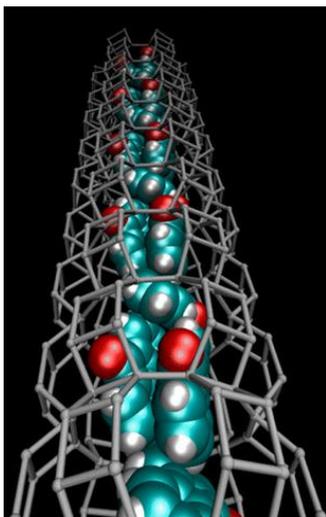


Figura 2: filare di molecole di fluorene in un canale di zeolite

Terra sono stati realizzati "fili molecolari" all'interno di canali regolari di matrici inorganiche microporose (Figura 2), a formare sistemi antenna ispirati all'organizzazione delle molecole di clorofilla nei fotosistemi vegetali [1]. Altri filoni di ricerca hanno portato alla messa a punto di processi per la crescita alla superficie nanoparticelle di TiO_2 di strutture pre-grafeniche [2] o di fasi inorganiche lamellari [3], entrambi capaci di assorbire la radiazione solare nel visibile, con relativo trasferimento al supporto semiconduttore, altrimenti attivabile solo dalla piccola quantità di radiazione UV presente nello spettro della luce solare che raggiunge la superficie terrestre. Importanti risultati nell'attivazione all'assorbimento della luce visibile solare da parte di ossidi semiconduttori tecnologicamente rilevanti come ZrO_2 e ZnO sono poi stati ottenuti drogando internamente nanoparticelle di tali materiali con ioni di metalli appartenenti alla serie dei lantanidi [4].



Figura 1: sun-test di pannelli n-DSC

- [1] L. Gigli, R. Arletti, G. Tabacchi, E. Fois, J. G. Vitillo, G. Martra, G. Agostini, S. Quartieri, G. Vezzalini, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15732–15743.
 [2] S. Jain, J. Biedrzycki, V. Maurino, A. Zecchina, L. Mino, G. Spoto, *J. Mat. Chem. A* **2014**, *2*, 12247–12254.
 [3] D. Scarano, F. Cesano, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. C* **2018**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06637.
 [4] C. Gionco, M. C. Paganini, E. Giamello, O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26*, 270-276.

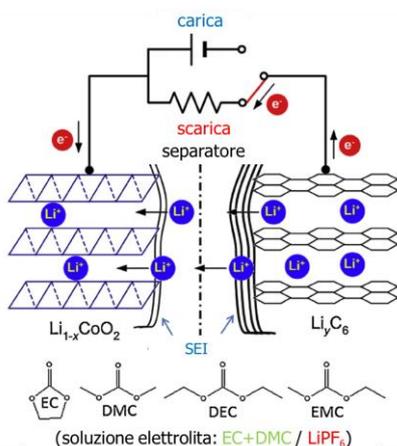
(nadia.barbero@unito.it, claudia.barolo@unito.it, federico.cesano@unito.it,
gianmario.martra@unito.it, lorenzo.mino@unito.it, mariacristina.paganini@unito.it
domenica.scarano@unito.it, giuseppe.spoto@unito.it, guido.viscardi@unito.it)

NOTE QUARTO INTERVENTO

STOCCAGGIO DELL'ENERGIA: PROBLEMA O OPPORTUNITA'?

M. Minella, C. Minero, M. Baricco, F. Trotta, C. Nervi

Le strategie energetiche a livello mondiale devono inevitabilmente tenere conto di due aspetti: da un lato la continua crescita della popolazione mondiale con un'impennata della richiesta globale di energia, dall'altro i significativi cambiamenti nel modo di produrre e gestire l'energia elettrica, con un inevitabile allontanamento da un sistema basato sull'utilizzo di fonti fossili in impianti di grandi dimensioni verso una più capillare e meno intensa produzione basata su fonti rinnovabili, e in particolare sulla conversione della luce solare in elettricità con *celle fotovoltaiche*. La produzione diffusa necessita però di reti elettriche "intelligenti" (*smart grids*) e di sistemi di accumulo. A questi si aggiunge lo sviluppo esponenziale, trainato da una fortissima domanda, di dispositivi elettronici portatili e di sistemi di mobilità elettrica sempre più performanti, sia in termini di potenza, sia in termini di autonomia di carica. Per queste ragioni diventa essenziale la disponibilità di sistemi elettrochimici funzionali di accumulo, che hanno anche un ruolo critico nelle *smart grids*. I sistemi elettrochimici di accumulo includono: le *batterie* e le *fuel cells* in grado di convertire direttamente l'energia chimica in energia elettrica; i *super-capacitori* in grado di supportare cicli rapidissimi di carica/scarica attraverso un meccanismo di tipo capacitivo. Il mercato delle batterie, ed in particolare quello delle batterie litio ione (*Lithium Ion Batteries, LIBs*) ha visto una crescita esponenziale attualmente calmierata solo dai limiti tecnologici che gli attuali dispositivi hanno in termini di energia e potenza specifica. Gli elementi chiave di una LIBs sono i due elettrodi costituiti da materiali (supportati su collettori metallici) in grado di scambiare reversibilmente ioni litio facendo fluire in un circuito esterno elettroni. La scelta dei materiali costituenti l'anodo e il catodo (i materiali redox attivi vengono tipicamente miscelati ad additivi conduttori e *binder* polimerici) influenza non solo la capacità specifica del dispositivo, ma anche la differenza di potenziale prodotta. Altro elemento cardine è il solvente (tipicamente non acquoso) le cui proprietà influenzano la stabilità e quindi il tempo di vita del dispositivo.



La Chimica dà un fondamentale contributo allo sviluppo di nuove e sempre più performanti sistemi elettrochimici di accumulo attraverso la conoscenza dei meccanismi redox a livello molecolare e interfacciale e la sintesi di materiali e prodotti in grado di soddisfare le sempre più marcate *performances* richieste a questi dispositivi. Alcuni gruppi di ricerca del Dipartimento di Chimica sono coinvolti in linee progettuali legate alle tematiche dei sistemi di accumulo. Tra questi si possono ricordare: i) la sintesi di innovativi materiali per batterie litio ione anodici, a base

di ibridi TiO₂/ossido di grafene ridotto, e catodici, a base di LiFePO₄, per applicazioni di potenza in campo automobilistico; ii) la messa a punto di nuove membrane ibride per applicazioni in batterie ad elevata densità di energia quali batterie litio-zolfo e litio-aria; iii) lo studio e la sintesi di elettroliti solidi a base di idruri utilizzabili in batterie allo stato solido.

(marco.minella@unito.it, claudio.minero@unito.it, marcello.baricco@unito.it,
francesco.trotta@unito.it, carlo.nervi@unito.it)

NOTE QUINTO INTERVENTO

IL RECUPERO DEL CALORE DISPERSO: TECNOLOGIA TERMOELETRICA

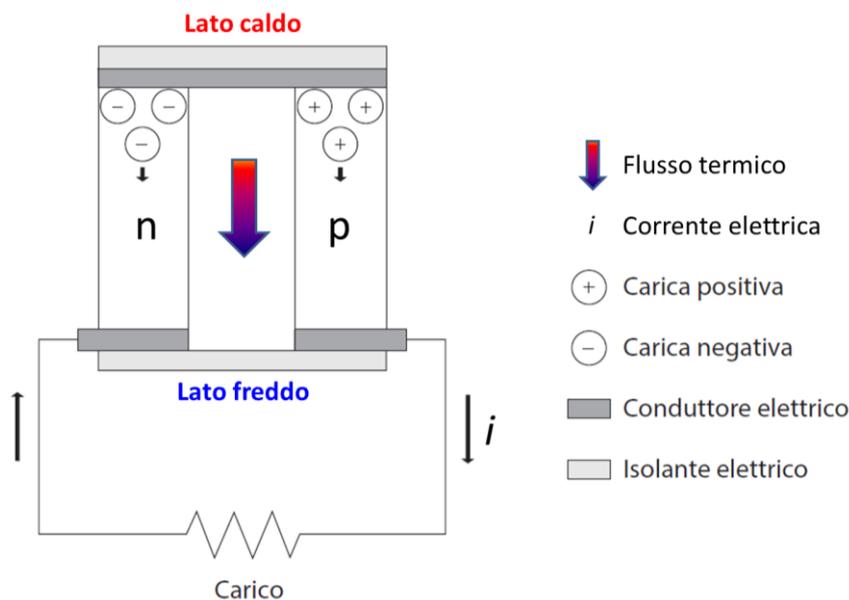
A. Castellero, L. Maschio, C. Barolo, M. Baricco

Il fenomeno termoelettrico è basato sull'effetto Seebeck, il quale permette la conversione di una differenza di temperatura in una differenza di potenziale elettrico. In una coppia di semiconduttori n e p , collegati elettricamente in serie e termicamente in parallelo, i portatori di carica (elettroni e lacune) seguono il flusso termico dal lato caldo a quello freddo producendo una corrente elettrica.

Campi di applicazione della tecnologia termoelettrica vanno dalla conversione del calore disperso nei trasporti, negli ambienti industriali e domestici, alla microgenerazione per la sensoristica, aumentando l'efficienza energetica dei processi coinvolti. I principali vantaggi dei generatori termoelettrici sono la compattezza, l'assenza di parti in movimento e il ridotto bisogno di manutenzione, che ne permette l'utilizzo anche in regioni remote per lunghi periodi di tempo.

Lo sviluppo della tecnologia termoelettrica richiede un approccio multidisciplinare che spazia dall'ottimizzazione dei materiali termoelettrici alla costruzione dei moduli termoelettrici e alla loro implementazione in diversi ambienti a fini applicativi.

Nel Dipartimento di Chimica le attività di ricerca sono sviluppate nell'ambito di diversi progetti e riguardano 1) la simulazione ab-initio delle proprietà termoelettriche al fine di ottimizzare i materiali esistenti e di individuare nuovi materiali, 2) lo sviluppo di processi metallurgici per la sintesi di materiali massivi, 3) la sintesi di polimeri conduttivi per la realizzazione di dispositivi leggeri e flessibili.



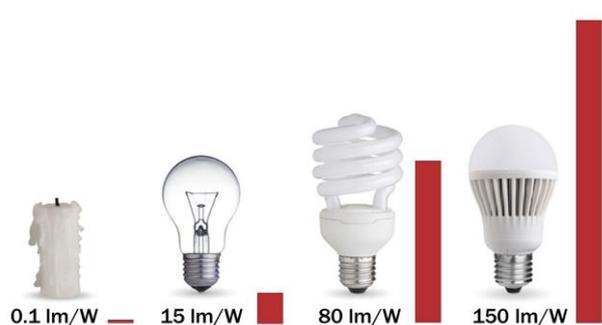
(alberto.castellero@unito.it; lorenzo.maschio@unito.it; claudia.barolo@unito.it; marcello.baricco@unito.it)

NOTE SESTO INTERVENTO

LUCCIOLE O LANTERNE? L'INTRAMONTABILE ESIGENZA DI ILLUMINARE

C. Garino, C. Barolo, R. Gobetto, C. Nervi, G. Volpi, N. Barbero, G. Viscardi

La capacità di creare luce su richiesta è stata, e continua a essere, un fattore chiave dello sviluppo culturale, sociale ed economico. L'illuminazione è ampiamente utilizzata nella vita quotidiana e contribuisce in modo significativo alla qualità della vita e alla produttività della forza lavoro. Nel corso dei secoli l'uomo ha continuato a migliorare i sistemi di illuminazione artificiale, passando dalle torce alle lampade a olio, dalle candele alle lampade a gas, per arrivare alla lampadina a incandescenza di fine '800, alle lampade a fluorescenza del XX secolo e ai moderni LED dei giorni nostri. Questa continua evoluzione è stata dettata essenzialmente da un fattore: i dispositivi di illuminazione consumano risorse. Benché l'efficienza dei sistemi di illuminazione sia enormemente migliorata negli ultimi 150 anni, ancora oggi circa il 15% dell'energia elettrica viene speso per illuminare; inoltre, più di 1 miliardo di persone non ha accesso alla rete elettrica. Nei prossimi due decenni si prevede che la richiesta di servizi di illuminazione aumenterà del 50% rispetto agli attuali livelli. La transizione verso un'illuminazione efficiente dal punto di vista energetico ridurrebbe la domanda globale di energia elettrica e contribuirebbe a migliorare lo sviluppo e il benessere dell'umanità.



A questo proposito, i LED sono considerati una sorgente di luce pulita, ecosostenibile, capace di fornire illuminazione a basso costo anche nelle regioni del mondo prive di reti elettriche. Sebbene i LED siano i dispositivi di illuminazione più efficienti fino ad oggi realizzati, essi non sono privi di difetti ed esistono ampi margini di miglioramento. Inoltre, nel prossimo futuro, altre due tecnologie potrebbero giocare un ruolo

determinante. Una è quella degli OLED (Organic Light Emitting Diode), l'altra è quella dei LEC (Light-emitting Electrochemical Cell).

La chimica può fornire un contributo fondamentale allo sviluppo di nuovi composti luminescenti, in grado di soddisfare le esigenze dei dispositivi di illuminazione di ultima generazione. In particolare, alcuni gruppi di ricerca del Dipartimento di Chimica sono coinvolti da anni in due linee tematiche concernenti: i) lo sviluppo di nuovi coloranti e convertitori organici per LED, al fine di ottenere una riduzione della quantità di terre rare richieste per la prossima generazione di LED a luce bianca; ii) l'espansione della biblioteca di emettitori per LEC, in particolare con complessi di rame e piccole molecole organiche, per realizzare LEC sostenibili e altamente performanti.

Collaborazioni: IMDEA, Madrid

(claudio.garino@unito.it; claudia.barolo@unito.it; roberto.gobetto@unito.it; carlo.nervi@unito.it; giorgio.volpi@unito.it; guido.viscardi@unito.it)

SESSIONE POSTER

STUDIO COMPUTAZIONALE AB-INITO DELLA CATTURA DI CO₂ IN "METAL-ORGANIC FRAMEWORK"

B. Civalleri, F. Bonino, S. Bordiga

La rimozione di biossido di carbonio dall'ambiente è di importanza fondamentale per ridurre la concentrazione in atmosfera. Da questo punto di vista, i materiali microporosi offrono una possibile soluzione come assorbitori di CO₂. Tra questi, i composti metallo-organici reticolati (MOF, metal-organic framework [1]) hanno recentemente attirato molta attenzione per via della loro elevata porosità. Più in dettaglio, i MOF hanno una struttura formata da una parte inorganica, tipicamente un metallo o un cluster, collegata attraverso un legante organico polidentato che permette di formare un'intelaiatura ordinata e porosa. Combinando diversi componenti inorganici (metalli) e leganti organici si può quindi modulare la capacità di adsorbimento nei riguardi della CO₂ ed accrescerne le prestazioni in termini di separazione e immagazzinamento [2]. A questo scopo, sono state proposte diverse strategie: (i) introdurre in struttura atomi metallici esposti alla superficie che possono agire come siti privilegiati di adsorbimento e (ii) funzionalizzare il legante organico con gruppi che possono interagire con la CO₂ favorendone la cattura (es. amino gruppi).

Il lavoro svolto all'interno del dipartimento ha riguardato lo studio teorico-computazionale dell'adsorbimento di CO₂ in tre famiglie di MOF: due con siti metallici esposti e una con il legante organico funzionalizzato con amino gruppi. Per i calcoli è stato utilizzato un approccio periodico che permette di simulare il materiale nella sua interezza e metodi quanto-meccanici. Tutti i calcoli sono stati fatti con il programma CRYSTAL (<http://www.crystal.unito.it/>) [3] sviluppato dal gruppo di Chimica Teorica (TEO) del Dipartimento di Chimica. A complemento dei calcoli teorici, sono state effettuate anche delle misure sperimentali di tipo spettroscopico e calorimetrico, dal gruppo di Chimica Fisica (SURFIN). I risultati riguardano MOF con strutture cristalline a complessità crescente da medio-piccola (MOF-74) a gigante (MIL-100) in cui sono presenti differenti specie metalliche, come: Mg, Ni, Zn, Al, Sc, Cr, Fe. Per il MOF-74, i dati calcolati di entalpie di adsorbimento sono in ottimo accordo con i valori sperimentali [4]. Nel caso del MIL-100, c'è una maggiore discrepanza tra calcolo ed esperimento dovuta, molto probabilmente, alla presenza di siti difettivi [5].

Inoltre, è stato studiato un MOF a base di Zr con un legante organico funzionalizzato con amino gruppi (UiO-66-NH₂). L'interazione prevista della CO₂ con il gruppo NH₂ è risultata piccola, mentre l'effetto combinato di interazione del biossido di carbonio con i gruppi OH, presenti in struttura, e con l'amino gruppo, rende bene conto dell'entalpia di adsorbimento misurata [6].

Queste ricerche sono in parte oggetto del Dottorato di E. Albanese e J. Ethiraj e di un assegno di ricerca (M. D'Amore).

Collaborazioni: Università di Oslo, Humboldt University Berlin; Finanziamenti: MOFCAT, PRIN2011, PRACE

[1] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673.

[2] K. Sumida, et al., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.

[3] R. Dovesi, et al., *CRYSTAL17 User's Manual 2017*, University of Torino: Torino.

[4] L. Valenzano, B. Civalleri, K. Sillar, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21777.

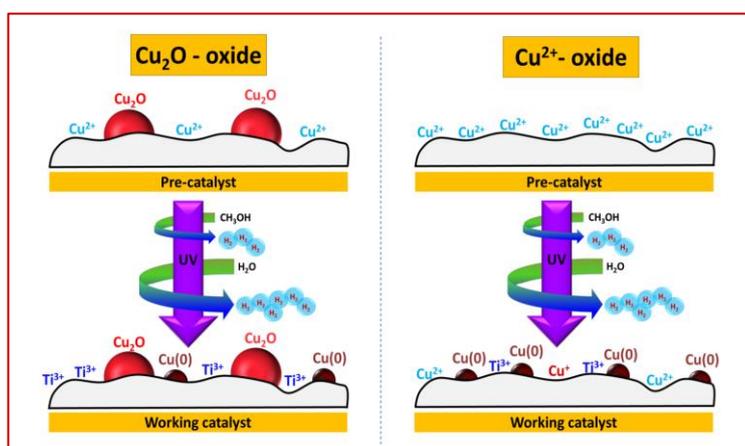
[5] B. Civalleri, M. D'Amore, E. Albanese, et al. in preparation.

[6] J. Ethiraj, E. Albanese, B. Civalleri et al. *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 3382.

(bartolomeo.civalleri@unito.it, francesca.bonino@unito.it, silvia.bordiga@unito.it)

OSSIDI MODIFICATI CON RAME PER LA PRODUZIONE FOTOCATALITICA DI IDROGENO

S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello



La crescente domanda di risorse energetiche unita alla necessità di affrontare l'inquinamento ambientale ha portato ad un crescente interesse per la produzione di H₂. tra le possibili strategie per la produrre H₂, la foto produzione a partire dall'acqua sta suscitando un interesse in continua crescita.

Tra i possibili materiali adatti per le applicazioni fotocatalitiche, il biossido di

titanio (TiO₂) rimane ancora il più studiato, principalmente per le sue peculiari proprietà fisiche e chimiche. Nonostante il grande potenziale di questo materiale in diverse applicazioni fotocatalitiche, la produzione di H₂ non procede efficientemente sul questo materiale. Per migliorarne le performance sono state sviluppate diverse strategie, ad es. utilizzando co-catalizzatori (Pt, Au ...) oppure accoppiando il solido con altri materiali semiconduttori.

Tra le varie strategie studiate, la modifica degli ossidi semiconduttori con rame rappresenta una strategia di grande interesse a causa delle notevoli velocità di evoluzione dell'H₂ e per il basso costo del rame rispetto ad altri co-catalizzatori come platino e oro. Tuttavia, fino ad oggi, non c'è un consenso generale nell'interpretazione del meccanismo alla base dell'efficienza dei sistemi Cu / TiO₂. Ciò è dovuto principalmente alla capacità del rame di avere diversi stati di ossidazione e che il metodo di preparazione può influenzare il rapporto tra queste diverse forme di Cu.

Nel presente lavoro sono stati preparati due fotocatalizzatori che impiegano due diversi ossidi, TiO₂ e titanato di zirconio (ZrTiO₄), come supporto delle varie forme di rame. Per entrambi i supporti è stato adottato la stessa quantità di rame (0,5% p/p), ma sono state seguite due diverse procedure di impregnazione che portano a diverse forme di Cu nel materiale composito finale: i) Specie Cu (II) disperse sulla superficie dell'ossido; ii) Particelle di Cu₂O disperse sulla superficie dell'ossido.

Il presente lavoro basato sull'uso parallelo di test fotocatalitici e analisi spettroscopiche eseguite in condizioni catalitiche illustra l'evoluzione dei sistemi fotocatalitici che si verificano durante i test di reazione di evoluzione di H₂, mettendo in evidenza che i materiali così preparati rappresentano un pre-catalizzatore e sono modificati durante l'irradiazione portando a sistemi di lavoro reali diversi da quelli di partenza.

(stefano.livraghi@unito.it, mariacristina.paganini@unito.it, elio-giamello@unito.it)

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI IDRURI COMPLESSI DI MAGNESIO, FERRO E COBALTO

P. Rizzi, M. Baricco

Per contrastare l'inquinamento e il riscaldamento globale, è fondamentale cercare alternative ai combustibili fossili, specie nel settore energetico e dei trasporti. Una soluzione è rappresentata dalle fonti rinnovabili, la cui energia può essere immagazzinata sotto forma di idrogeno. Tuttavia, la sua produzione, purificazione e immagazzinamento devono essere migliorati. Lo stoccaggio di H₂ è un punto chiave, in particolare nel settore dei trasporti dove piccoli volumi sono necessari per i serbatoi. Promettenti sono gli idruri metallici che permettono di immagazzinare H₂ a basse pressioni e temperature, raggiungendo elevate densità volumetriche.

Nel presente lavoro si sono sintetizzati e studiati idruri metallici per lo stoccaggio di idrogeno. In particolare, idruri complessi quaternari di magnesio ferro e cobalto, Mg₂Fe_xCo_(1-x)D_y (0 ≤ x ≤ 1 e 5 ≤ y ≤ 6). La sintesi è stata effettuata con il Reactive Ball Milling, a partire dalle polveri elementari in atmosfera reattiva di D₂. Mediante refinement combinato dei patterns di Powder X-ray Diffraction (PXD) e Powder Neutron Diffraction (PND), si sono identificati gli idruri formati e loro quantità. Si riporta come esempio in Figura 1 il pattern PND del campione x = 0.7. La formazione di idruri quaternari è stata poi confermata con la spettroscopia attenuated total reflectance (ATR-IR), registrando la contemporanea presenza degli anioni complessi [FeD₆]⁴⁻ e [CoD₅]⁴⁻. Da questi studi, si sono identificati tre idruri quaternari: Mg₂[FeD₆]_{0.3}[CoD₅]_{0.7}, Mg₂[FeD₆]_{0.5}[CoD₅]_{0.5}, Mg₂[FeD₆]_{0.7}[CoD₅]_{0.3}, le cui strutture risultano influenzate dal metallo di transizione presente in maggiore quantità. Al contrario dalla caratterizzazione termica effettuata mediante differential scanning calorimetry accoppiata con thermal gravimetric analysis (DSC-TGA) e thermal programmed desorption (TPD), si riscontra che la stabilità termica di idruri quaternari e ternari è comparabile tra loro, non risultando dipendente dalle quantità di Fe e Co presenti. Infine, si è investigata la reversibilità per il Mg₂Fe_{0.5}Co_{0.5}D_{5.5} in un apparato di Sieverts. Dallo studio il sistema è reversibile a 400 °C e a 30 bar di H₂.

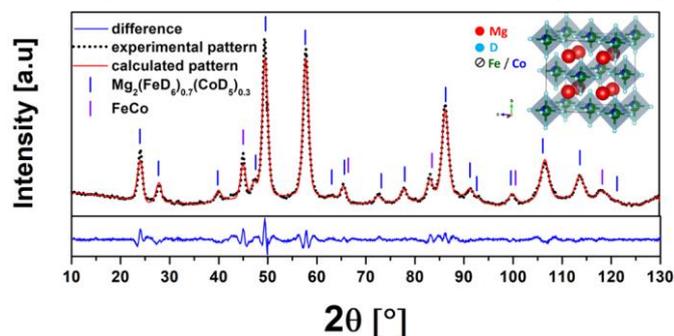


Figura 1: PND pattern sperimentale e raffinato del Mg₂(FeD₆)_{0.7}(CoD₅)_{0.3} e la relativa rappresentazione grafica della struttura

Lavoro di tesi magistrale svolto da Jussara Barale in collaborazione con S. Deledda, M. Sørby e B. C. Hauback dell'Institute for Energy Technology (Norvegia)

(marcello.baricco@unito.it; paola.rizzi@unito.it)

PEROVSKITI $\text{La}(\text{Ba,Sr})_x\text{Co}(\text{Fe})_y\text{O}_{3-\delta}$ PER L'ATTIVAZIONE ED IL TRASPORTO DI OSSIGENO

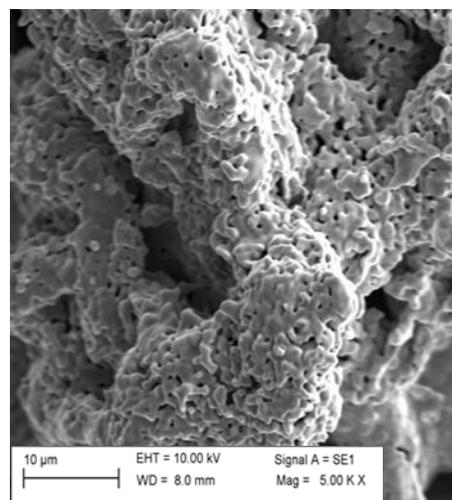
E.Laurenti, G.Magnacca

Attualmente vi è la necessità di ottenere energia pulita in quanto fondamentale per l'uomo e per la crescita economica; questo ha portato a focalizzare l'attenzione sulle perovskiti, di formula ABX_3 , materiali estremamente versatili e quindi sfruttabili in diversi campi d'applicazione.

Fra le possibili applicazioni delle perovskiti vi è il loro utilizzo come elettroliti nelle celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC). In tali applicazioni esse riducono l'ossigeno dell'aria e conducono le specie cariche formate (anioni ossigeno ed elettroni) agli elettrodi per il completamento del ciclo redox per la produzione di energia.

Visti i presupposti, nel presente lavoro ci si è occupati di studiare un materiale con struttura tipo perovskite, con composizione nominale $\text{La}_{0.225}\text{Ba}_{0.275}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, ma formato da due fasi intimamente interconnesse, una romboedrica (più ricca in La) e una cubica (più ricca in Ba), che mostrano diversi meccanismi di interazione con l'ossigeno e lavorano a temperature comprese tra 500 e 700°C.

Il materiale è stato preparato via combustione sol-gel al CNR di Palermo e caratterizzato con le tipiche tecniche chimico-fisiche (diffrazione di X-Ray, Microscopie Elettroniche, adsorbimento di N_2 a 77K per la determinazione dell'area superficiale e della porosità). L'interazione con O_2 è stata valutata tramite misure microgravimetriche previo riscaldamento del materiale in vuoto a temperature crescenti per valutare la temperatura di attivazione del materiale.



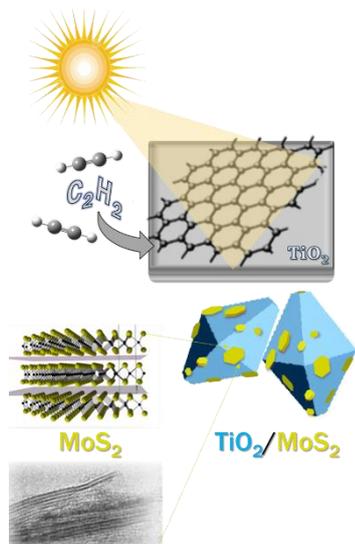
Collaborazioni: Dr. Francesca Deganello, ISMN-CNR di Palermo

(enzo.laurenti@unito.it; giuliana.magnacca@unito.it)

SISTEMI IBRIDI A BASE TiO_2 PER LA CATTURA DELLA RADIAZIONE SOLARE

F. Cesano, L. Mino, D. Scarano, G. Spoto

La ricerca di fonti di energia alternative rappresenta una delle sfide della società moderna afflitta dal riscaldamento globale e dal graduale esaurimento dei combustibili fossili. Eppure la soluzione sembra a portata di mano: la Terra riceve dal Sole in un'ora l'energia che l'umanità consuma in un anno. La sfida consiste quindi nel trovare sistemi per convertire in maniera efficiente la radiazione solare in forme energetiche direttamente sfruttabili.



Il Dipartimento di Chimica è attivo nello studio di materiali che possano catturare la luce del Sole e sfruttarne l'energia per applicazioni fotovoltaiche e fotocatalitiche. Recenti indagini si sono concentrate in particolare su materiali ibridi a base di TiO_2 che possano catturare efficacemente la componente visibile della radiazione solare.

Un primo sistema è stato ottenuto con un approccio di tipo "bottom-up" crescendo nanostrutture a base carbonio (pseudo-grafeniche) sulla superficie di nanoparticelle di TiO_2 partendo da precursori molecolari semplici (e.g. C_2H_2) [1, 2].

Un secondo sistema ottenuto ancora con un approccio di tipo "bottom-up" è costituito dalla nanostruttura bidimensionale del solfuro di molibdeno (MoS_2). È noto che MoS_2 , quando disperso su supporti ossidici (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc.) [3], acquista notevole interesse in applicazioni catalitiche. MoS_2 può essere ottenuto direttamente anche su TiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$) e quindi costituire di per sé un materiale estremamente interessante, sia per la conversione dell'energia (p.es. elettrocatalisi di H_2) che per la cattura della luce solare. Inoltre, in uno studio recente è stato osservato che MoS_2 supportato su TiO_2 può consentire la preparazione di domini grafenici per formare interfacce ibride grafene/ $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ [4]. Questi materiali realizzati "in situ", non solo combinano alcune delle caratteristiche dei singoli componenti, ma possono presentare proprietà migliori, uniche e rilevanti per applicazioni nel campo della conversione dell'energia.

[1] S. Jain, J. Biedrzycki, V. Maurino, A. Zecchina, L. Mino, G. Spoto, J. Mat. Chem. A (2014), 2, 12247.

[2] J. Biedrzycki, S. Livraghi, I. Corazzari, L. Mino, G. Spoto, E. Giamello, Langmuir (2015), 31, 569.

[3] F. Cesano, S. Bertarione, A. Piovano, M. Rahman, G. Agostini, E. Groppo, F. Bonino, C. Lamberti, D. Scarano, S. Bordiga, L. Montanari, L. Bonoldi, R. Millini, A. Zecchina, Catalysis Science & Technology (2011), 1, 123.

[4] S. Cravanzola, F. Cesano, F. Gaziano, D. Scarano, Front. Chem. (2017) 5, 91.

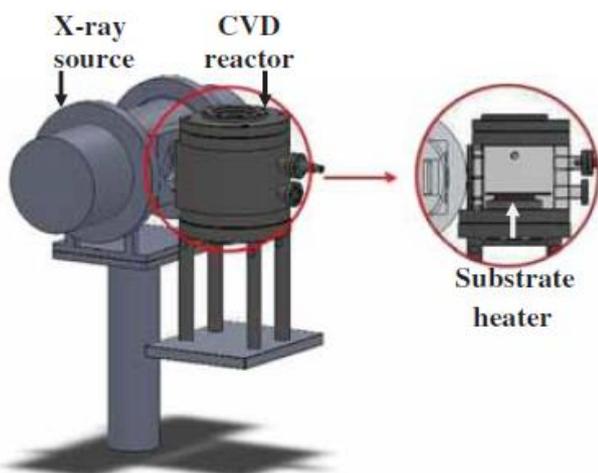
(federico.cesano@unito.it; lorenzo.mino@unito.it; domenica.scarano@unito.it; giuseppe.spoto@unito.it)

MATERIALI AMORFI PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE ED ELETTRONICHE

P. Benzi, P. Antoniotti, D. Marabello

Le leghe a base di silicio, germanio, carbonio e azoto sono oggetto di crescente interesse per via delle loro molteplici possibili applicazioni in campo elettronico e fotovoltaico; esse, inoltre presentano la caratteristica di possedere proprietà fisiche modulabili in modo controllato cambiandone la composizione e/o la metodologia di deposizione. Questo li rende interessanti per diverse applicazioni, come, ad esempio, la preparazione di multistrati antiriflesso e rivestimenti protettivi per finestre per infrarosso, nonché nei dispositivi fotovoltaici multigiunzione.

Questi materiali sono normalmente sintetizzati utilizzando tecniche come la Glow Discharge (DG), la Chemical Vapor Deposition (CVD), Magnetron e RF Sputtering o la Laser Ablation nelle quali l'energia necessaria per ottenere la decomposizione dei precursori può essere fornita sotto forma di calore o radiazione elettromagnetica di norma con energia nella regione delle radiofrequenze o dell'ultravioletto.



Scheme 1. Comprehensive technical schematic design of the X-ray CVD-thermal treatment experiment.

Nella attività di ricerca svolta nei nostri laboratori, le sintesi vengono invece effettuate con radiazioni ad alta energia utilizzando una tecnica di CVD attivata da raggi X (X-RECVD, X-Ray Enhanced Chemical Vapor Deposition)) che rappresenta un'alternativa ai metodi comunemente impiegati, in quanto fornisce una grande quantità di energia che provoca la dissociazione dei precursori e la formazione di una maggiore varietà di specie altamente reattive (ioni e radicali) che possono portare a materiali con proprietà e caratteristiche differenti da quelle mostrate dai prodotti ottenuti con le tecniche più tradizionali.

Con questa tecnica sono stati ottenuti leghe di Germanio sottoforma di nano e micro polveri, film sottili e di nanowires con composizione e proprietà variabili.

(paola.benzi@unito.it; paola.antoniotti@unito.it; domenica.marabello@unito.it)

POLIMERI CONDUTTIVI PER CELLE SOLARI A PEROVSKITE

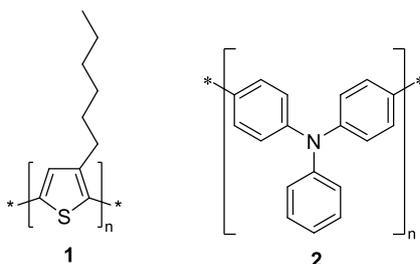
P. Quagliotto, N. Barbero, C. Barolo, R. Buscaino, G. Viscardi

Il continuo aumento della richiesta energetica impone l'adozione di soluzioni alternative ai classici combustibili fossili. Inoltre, le problematiche legate all'inquinamento spingono all'adozione di soluzioni meno aggressive dal punto di vista dell'impatto ambientale, verso la cosiddetta Chimica Verde. Al fine di fornire risposte adeguate all'incremento del consumo energetico, le soluzioni alternative devono essere cercate mediante l'adozione di tecnologie innovative e possibilmente rinnovabili.

Il settore fotovoltaico si basa sullo sfruttamento dell'energia solare che viene direttamente convertita in energia elettrica. Al fine di aumentare la resa dei dispositivi fotovoltaici sono nate numerose varianti di celle solari. Tra queste ultime, le Celle Solari a Perovskite, in pochi anni hanno raggiunto notevoli efficienze (fino al 22%) su scala di laboratorio [1].

Il nostro laboratorio produce materiali organici trasportatori di lacune utilizzati nelle celle solari a perovskite, le quali vengono prodotte e sottoposte a misura con il gruppo del Prof. A. Di Carlo dell'Università di Tor Vergata. Tra i materiali organici si annoverano molecole organiche (tradizionalmente menzionate come "Small Molecules") e polimeri organici.

Il nostro contributo nel campo dei polimeri è suddiviso su entrambe le tipologie di molecole, facenti capo a due classi principali: poli(3-esil)tiofeni (**1**) e politriarilammine (**2**) [2,3].



Riguardo ai poli(3-esil)tiofeni sono state preparati numerosi campioni aventi differente regioregolarità e peso molecolare, per individuare l'influenza e il contributo di questi fattori all'efficienza fotovoltaica (Photo Conversion Efficiency, PCE). Le politriarilammine sono state preparate utilizzando diverse ammine aromatiche per individuare i migliori gruppi sostituenti sull'anello benzenico, in funzione della PCE ottenuta nelle celle solari. Al momento il migliore risultato di efficienza (17.3%) è stato ottenuto con un poli(3-esil)tiofene a moderata regioregolarità (80%) ad altissimo peso molecolare (289 kDa). E' previsto che la preparazione dei monomeri e polimeri avvenga con tecniche standard, e di Green Chemistry, utilizzando soluzioni acquose di tensioattivi [3]. Un prossimo sviluppo è costituito dai polimeri "dopant -free", aventi elevate conducibilità intrinseche [4].

[1] A. Ummadisingu, J.-Y. Seo, M. Stojanovic, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos, M. Saliba, *Chimia* **2017**, *11*, 754-761.

[2] P. Quagliotto, A. Fin, *Lett. Org. Chem.* **2018**, *15*, in press, DOI: 10.2174/1570178615666180322150512.

[3] B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2806-2816.

[4] W. Zhou, Z. Wen, P. Gao, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 1702512.

(pierluigi.quagliotto@unito.it; nadia.barbero@unito.it, claudia.barolo@unito.it, roberto.buscaino@unito.it, guido.viscardi@unito.it)

CELLE SOLARI SENSIBILIZZATE A COLORANTE: IL FOTOVOLTAICO SOSTENIBILE PER L'INTEGRAZIONE NEGLI EDIFICI

N. Barbero, R. Buscaino, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi

Negli ultimi trent'anni, la fervente esigenza di ridurre la dipendenza dalle fonti energetiche di natura fossile ha rivoluzionato il mercato energetico internazionale portando ad un costante aumento degli investimenti e della ricerca nel campo delle energie rinnovabili ed in particolar modo nel settore dell'energia solare: in tale ambito, le *Dye-Sensitized Solar Cells* (DSSCs) rappresentano un'importante realtà. Esse offrono possibilità di progettazione estremamente flessibili per quanto riguarda la forma, il colore e la trasparenza, rendendole potenzialmente integrabili a prodotti di uso comune e in campo edile. Le celle di Grätzel sono dei dispositivi fotoelettrochimici a giunzione liquida o solida, costituite principalmente da quattro componenti: il sensibilizzatore, il fotoanodo, il controlettrodo e l'elettrolita. Il loro funzionamento si basa sull'iniziale assorbimento iniziale della radiazione luminosa da parte del sensibilizzatore; tale fenomeno provoca la transizione della molecola di colorante dallo stato fondamentale a quello eccitato. In tali condizioni, il sensibilizzatore può iniettare un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore, ossidandosi e causando così la separazione della carica. Successivamente, il colorante ossidato è "rigenerato" grazie al mediatore redox presente all'interno della soluzione elettrolita che andrà infine a ridursi al controlettrodo, chiudendo in tal modo il circuito.

Al fine di migliorare l'efficienza dei dispositivi, sin dai primi anni la ricerca è stata particolarmente incentrata sulla sintesi di coloranti organometallici, dotati di ampi spettri di assorbimento e di favorevoli proprietà fotovoltaiche. Nonostante gli sforzi compiuti, i coefficienti di estinzione molare relativamente bassi e i problemi legati al costo e alla tossicità dei complessi metallici, hanno portato allo sviluppo di nuove classi di sensibilizzatori tra i quali i coloranti NIR. Essi sono contraddistinti da spettri di assorbimento più stretti rispetto ai coloranti organometallici ma che al tempo stesso presentano elevati coefficienti di estinzione molare.

Più recentemente, la ricerca ha posto l'attenzione anche sul mediatore redox e sulla formulazione dell'elettrolita, identificando quest'ultimi come il possibile punto di svolta per un sostanziale incremento dell'efficienza delle DSSCs. Due grandi novità sono rappresentate dai complessi di rame, in grado di superare le problematiche legate alla tossicità e al costo dei più comuni mediatori basati sui complessi di cobalto, e dallo sviluppo di elettroliti a base acquosa, in grado di superare le problematiche legate all'impiego di solventi organici quali la volatilità e alla pericolosità.

Queste ricerche sono anche oggetto del dottorato e dell'assegno di ricerca di Simone Galliano e della tesi di Marco Giordano.

Collaborazioni: CHOSE - UNITV, GAMELAB - POLITO, Amiens – CNRS (Francia), LPI – EPFL (Svizzera)

(nadia.barbero@unito.it, roberto.buscaino@unito.it, pierluigi.quagliotto@unito.it, claudia.barolo@unito.it, guido.viscardi@unito.it)

MEMBRANE IBRIDE PER BATTERIE LI/ARIA

F. Trotta, F. Caldera

Le batterie Li/aria rappresentano uno dei sistemi più promettenti per lo sviluppo di veicoli elettrici. La densità di energia teorica associata a tali batterie risulta, infatti, essere una delle più elevate tra tutti i sistemi ricaricabili. La conversione dell'energia chimica di Li e O₂ in energia elettrica, durante il processo di scarica della batteria, porta alla formazione di Li₂O₂, mentre il processo di carica produce O₂.

Le batterie Li/aria, finora prodotte, sono in netta minoranza rispetto alle batterie Li/O₂. Nonostante il notevole vantaggio, in termini di costi ed energia specifica, che deriva dall'utilizzo dell'aria circostante come fonte di ossigeno, il funzionamento delle batterie Li/aria è pesantemente limitato dall'umidità atmosferica. Come vari studi hanno dimostrato, la presenza di acqua influisce sul processo di conversione Li₂O₂/O₂, alterando la morfologia del prodotto di scarica Li₂O₂ ed incrementando la capacità dei primi cicli di scarica, per poi determinare un rapido deterioramento della capacità nei cicli successivi. In aggiunta, reazioni secondarie all'anodo comportano seri rischi derivanti dall'elevata reattività del Li nei confronti dell'acqua e la formazione di uno strato di LiOH, il cui spessore cresce all'aumentare dei cicli di carica e scarica. Analogamente, la presenza di O₂ in prossimità dell'anodo causa reazioni indesiderate, che conducono al rapido deterioramento dell'elettrodo e crescita di strutture dendritiche.

Per i motivi elencati sopra, il corretto, efficace e sicuro funzionamento della batteria Li/aria richiede la presenza di avanzati e selettivi sistemi di protezione, che consentano il passaggio di O₂, necessario al funzionamento della batteria, ma non il passaggio di acqua, contemporaneamente al completo isolamento dell'anodo nei confronti dell'O₂ contenuto nell'elettrolita. L'aggiunta di una nanospugna destrinica (NS), finemente dispersa in una matrice di poli(vinilidene fluoruro-co-esafluoropropilene) (PVDF-HFP), ha consentito la realizzazione di una membrana protettiva, da utilizzare esternamente alla batteria Li/aria, in grado di permettere il passaggio di O₂, ma di ridurre notevolmente l'entrata di acqua. Parallelamente, l'introduzione della medesima NS in una matrice di polietereeterchetone modificato (PEEK-WC) ha permesso di incrementare l'impermeabilità della membrana polimerica all'O₂, generando così un efficace sistema protettivo da utilizzare internamente alla batteria, in qualità di rivestimento per l'anodo.

Grazie all'impiego della membrana ibrida PEEK-WC/NS la durata della batteria, misurata in numero di cicli di carica e scarica, è stata pressoché raddoppiata, mentre l'utilizzo della membrana PVDF-HFP/NS ha permesso di quasi triplicarne la durata, rispetto alle batterie costruite con semplici membrane di PEEK-WC e PVDF-HFP.

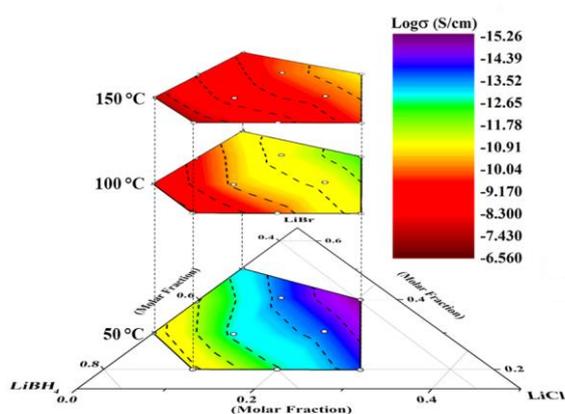
Lavoro svolto in collaborazione con J. Amici, C. Francia e S. Bodoardo, Politecnico di Torino

(francesco.trotta@unito.it; fabrizio.caldera@unito.it)

SVILUPPO DI NUOVI ELETTROLITI SOLIDI ATTRAVERSO LA SOSTITUZIONE ANIONICA NEL LITIO BOROIDRURRO

M. Baricco, C. Nervi

Attualmente, il principale limite all'uso delle energie rinnovabili è legato alla produzione discontinua di energia nel tempo e nel territorio. L'immagazzinamento di energia ha quindi un ruolo fondamentale per la diffusione su larga scala delle energie rinnovabili. Fra le possibili modalità di immagazzinamento diretto dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, la tecnologia delle batterie è certamente la più promettente. Uno degli obiettivi principali della ricerca recente sulle batterie al litio è aumentarne la sicurezza, a causa dell'infiammabilità del solvente organico utilizzato nell'elettrolita per la solubilizzazione dei sali di litio. Sostituire l'elettrolita liquido con materiali cristallini, come ossidi e solfuri, potrebbe evitare il rischio di infiammabilità. Anche gli idruri sono stati suggeriti come elettroliti allo stato solido. Il LiBH_4 , a temperatura ambiente, presenta una struttura ortorombica caratterizzata da una bassa conducibilità ionica (10^{-8} S/cm a 30 °C). Tuttavia, la fase esagonale, stabile a temperature superiori a 112 °C, ha una conducibilità ionica elevata (10^{-3} S/cm a 120 °C). Per questo motivo, il LiBH_4 è stato proposto come elettrolita allo stato solido nelle *all-solid-state Li-ion batteries*. La stabilizzazione della fase esagonale a temperatura ambiente, attraverso la formazione di soluzioni solide con alogenuri di litio, comporta un aumento della conducibilità. In questo studio è stato esplorato il sistema LiBH_4 - LiBr - LiCl ed è stato definito il corrispondente diagramma di fase. La fase esagonale del LiBH_4 è stabilizzata a temperatura ambiente attraverso la formazione di una soluzione solida, contenente entrambi gli alogenuri. La struttura cristallina, le dimensioni della cella elementare e il numero di vacanze, determinano la conducibilità ionica di un materiale, processo attivato secondo la legge di Arrhenius. Per questo motivo è stato



studiato l'effetto della composizione sulla conducibilità ionica all'interno della zona di stabilità della soluzione solida ternaria. La presenza dell'anione boroidruro nel sottoreticolo anionico è il fattore determinante sulla conducibilità, mentre la presenza dell'anione cloruro causa un aumento dell'energia di attivazione. All'interno della zona ternaria, la soluzione solida $\text{h-Li}(\text{BH}_4)_{0.7}(\text{Br})_{0.2}(\text{Cl})_{0.1}$ possiede la conducibilità ionica più elevata a 50 °C (2.9×10^{-5} S/cm), tre ordini di grandezza maggiore rispetto al LiBH_4 puro.

Lavoro di Tesi di Dottorato di Valerio Gulino in collaborazione con R. Černý dell'Università di Ginevra.

(marcello.baricco@unito.it; carlo.nervi@unito.it)

TERMOELETTICITA': DAI CALCOLI AB-INITIO, ALLA SINTESI, ALL'APPLICAZIONE

A. Castellero, L. Maschio, N. Barbero, C. Barolo, M. Baricco

Nel Dipartimento di Chimica le attività di ricerca sulla tecnologia termoelettrica sono sviluppate con un approccio multidisciplinare che va dalla modellizzazione delle proprietà di trasporto dei materiali, allo sviluppo di processi metallurgici scalabili a livello industriale, all'integrazione dei materiali in dispositivi termoelettrici.

Mediante metodi ab-initio è possibile calcolare in modo accurato le proprietà di trasporto dei materiali termoelettrici. Questo approccio permette, da un lato, di modellizzare e ottimizzare le proprietà di materiali già esistenti mediante drogaggio o sostituzione isoelettronica di atomi, e dall'altro, di prevedere le proprietà di nuovi materiali che non sono mai stati sintetizzati.

Le proprietà dei materiali dipendono in maniera significativa dai processi impiegati per la loro produzione. Processi metallurgici tradizionali (fusione ad arco seguita da ricottura) conducono alla sintesi di materiali vicino all'equilibrio termodinamico, le cui proprietà sono confrontabili a quelle calcolate ab-initio. Tuttavia, l'utilizzo di tecniche di non equilibrio (quali la macinazione di polveri o la rapida solidificazione) può condurre alla formazione di fasi metastabili (amorfe, soluzioni solide sovrasature) con proprietà termoelettriche migliorate grazie al disaccoppiamento della conducibilità elettronica da quella fononica.

L'utilizzo dei materiali termoelettrici passa attraverso l'integrazione in dispositivi in grado di convertire un gradiente di temperatura in corrente elettrica. Un'applicazione oggetto di studio è l'integrazione di celle fotovoltaiche con dispositivi termoelettrici flessibili che massimizzino il rapporto potenza/peso. La realizzazione di sistemi incapsulanti polimerici garantisce flessibilità al sistema e permette l'inserimento di adeguati sistemi filtranti delle radiazioni dannose per i dispositivi.

(alberto.castellero@unito.it; lorenzo.maschio@unito.it; nadia.barbero@unito.it;
claudia.barolo@unito.it; marcello.baricco@unito.it)

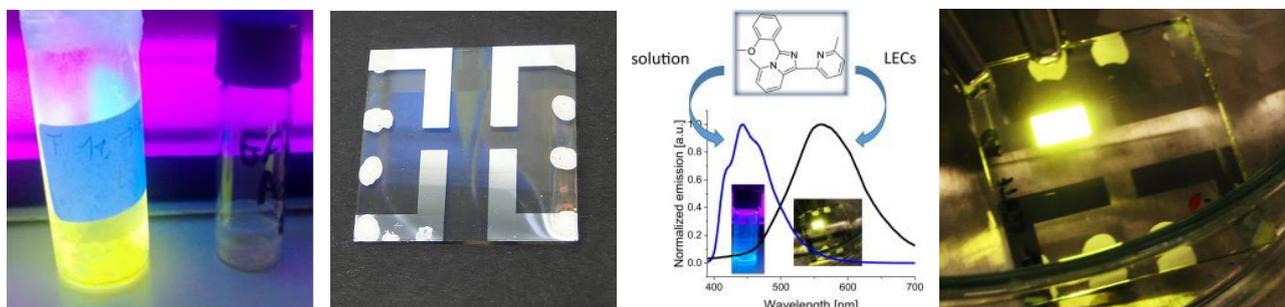
LUMOX MAXIMA

NUOVI SISTEMI PROFICUI PER L'ILLUMINAZIONE

G. Volpi, C. Garino, C. Nervi, C. Barolo, G. Viscardi

La tecnologia di illuminazione a LED è migliorata notevolmente negli ultimi 10 anni. I miglioramenti tecnologici hanno permesso ai LED di raggiungere le più alte efficienze di illuminazione rispetto a tutti i sistemi precedenti, parallelamente i costi di produzione dei LED sono diminuiti considerevolmente. Nonostante questi progressi, ulteriori miglioramenti sono possibili e desiderabili. La tecnologia LED può essere migliorata in termini di efficienza e di caratteristiche ottiche (qualità del colore, la distribuzione della luce). Il meccanismo di elettroluminescenza alla base dei dispositivi LED si fonda sull'utilizzo di semiconduttori che impiegano elementi potenzialmente tossici o rari e costosi o il cui costo è destinato a salire, infatti metalli come l'arsenico, il gallio, l'indio e gli elementi delle terre rare (CER), Cerio, Europio, Gadolinio, Lantanio, Terbio e Ittrio sono importanti materiali utilizzati nella tecnologia dei semiconduttori a LED.

Tuttavia, il meccanismo dell'elettroluminescenza, la strategia vincente alla base dei LED, può essere esteso a composti organici o metallorganici più disponibili, ecocompatibili ed efficienti, in quest'ultimo caso si parla di tecnologia OLED e LEC. In particolare, negli ultimi anni, i complessi Rame sono stati identificati come i candidati favoriti per essere impiegati quali materiali attivi nelle celle elettrochimiche ad emissione luminosa (LEC). Tali composti rappresentano un'alternativa economica a composti ampiamente indagati basati su metalli estremamente costosi quali Iridio o Platino. Nel nostro laboratorio sono stati preparati e studiati nuovi composti di Rame che hanno dimostrato interessanti e promettenti performances nei prototipi con essi sviluppati.



- [1] E. Fresta, G. Volpi, M. Milanesio, C. Garino, C. Barolo, R.D. Costa, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 10469-10479.
- [2] E. Fresta, G. Volpi, C. Garino, C. Barolo, R.D. Costa, *Polyhedron* **2018**, *140*, 129-137.
- [3] G. Volpi, G. Magnano, I. Benesperi, D. Saccone, E. Priola, V. Gianotti, M. Milanesio, E. Conterosito, C. Barolo, G. Viscardi, *Dyes and Pigments* **2017**, *137*, 152-164.
- [4] M.D. Weber, C. Garino, G. Volpi, E. Casamassa, M. Milanesio, C. Barolo, R. Costa, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 8984-8993.

Collaborazioni: Dott. R.D. Costa IMDEA, Madrid (Spagna)

(giorgio.volpi@unito.it; claudio.garino@unito.it; carlo.nervi@unito.it; guido.viscardi@unito.it; claudia.barolo@unito.it)



CHIMICA.EVENTI@UNITO.IT | 011 670 7592/8352
DIPARTIMENTO DI CHIMICA | VIA P. GIURIA, 7 – TORINO



CHIMICA
**PASSIONE
PERIODICA**

MAGGIO > DICEMBRE 2018

**AULA AVOGADRO
VIA P. GIURIA, 7
DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITA' DI TORINO**

**GLI EVENTI SONO GRATUITI
PER PARTECIPARE ISCRIVITI SU
WWW.CHIMICA-RICERCA.UNITO.IT
O SCANSIONA IL QR-CODE**

6 GIOVEDI' TEMATICI SULLA (NOSTRA) CHIMICA

3 MAG: SOCIETA'

**DIDATTICA, BENI CULTURALI, CHIMICA FORENSE
DAI LIBRI ALL'INDAGINE SUL CAMPO, IL CONTRIBUTO
DELLA CHIMICA ALLE SFIDE DELLA SOCIETA'**

7 GIU: BENESSERE

**SICUREZZA ALIMENTARE E SALUTE
TECNOLOGIE E STRUMENTI INNOVATIVI PER LA SALUTE
E LA SICUREZZA ALIMENTARE**

5 LUG: AMBIENTE

**CHIMICA VERDE, ECONOMIA CIRCOLARE
UN USO EFFICIENTE DELLE RISORSE PER MIGLIORARE
IL NOSTRO IMPATTO SUL PIANETA**

4 OTT: ENERGIA

**RINNOVABILE, PULITA, EFFICIENTE
NUOVI APPROCCI PER LA PRODUZIONE,
LA TRASFORMAZIONE E LO STOCCAGGIO DI ENERGIA**

8 NOV: BIG DATA

**MODELLI PREDITTIVI, SIMULAZIONE, ANALISI
L'USO DEI BIG DATA PER L'ANALISI CHIMICA
E LA SIMULAZIONE NUMERICA DI MOLECOLE E MATERIALI**

6 DIC: MATERIALI

**INDUSTRIA 4.0, SMART MATERIAL,
ADDITIVE MANUFACTURING
MATERIALI E TECNOLOGIE INNOVATIVE PER LE SFIDE
PRODUTTIVE DELL'INDUSTRIA ITALIANA**

