





# Specialists in gaskets

# TEXPACK®

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

Texpack® srl - unipersonale

Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008  
Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Italia  
Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201  
info@texpack.it - www.texpack.it





CATIA ARBIZZANI

Università di Bologna  
Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”  
Italy Regional Representative all’International  
Society of Electrochemistry (ISE)

## BATTERIE AL LITIO: IL CONTRIBUTO ITALIANO A RICERCA E SVILUPPO

Cari Soci e cari Lettori,

mi auguro che voi, le vostre famiglie, amici e colleghi siate sani e salvi mentre affrontiamo tutti la pandemia di COVID-19. Molti dei nostri soci SCI, insieme a colleghi di tutta la comunità scientifica, sono impegnati in qualche aspetto delle ricerche per curarci e proteggerci dal virus, e ne siamo orgogliosi.

Desidero esprimere la mia vicinanza a tutti voi e invitarvi a guardare al futuro con ottimismo, malgrado l’incertezza che ci pervade attualmente.

*Gaetano Guerra*

Il recente conferimento del Premio Nobel per la Chimica a J.B. Goodenough, M.S. Whittingham e A. Yoshino per il loro contributo allo sviluppo delle batterie litio-ione ha catalizzato l’interesse verso questi dispositivi che utilizziamo quotidianamente, ma della cui esistenza ci rendiamo conto solo quando smettono di funzionare (il che di solito avviene nei momenti meno opportuni). In questo volume abbiamo cercato di dare un’idea, seppur inevitabilmente incompleta, di quanto si è fatto e si sta facendo in questo campo così fertile, con uno sguardo particolare all’Italia.

Marina Mastragostino, che all’Università di Bologna ha creato un gruppo di ricerca che dalla metà degli anni Ottanta si è dedicato allo studio delle batterie al litio ed è tuttora molto attivo in questo ambito, firma un articolo che parte dai primi studi che hanno come protagonista il litio metallico e arriva alle litio-ione dei giorni nostri. Per il litio l’aggettivo “protagonista” è senz’altro appropriato. Le sue caratteristiche lo hanno reso praticamente insostituibile nei sistemi ad alta energia e potenza: per motivi di sicurezza si è dovuti passare alla grafite, ma sempre con ioni litio intercalati tra gli strati grafenici, e, attualmente, si sta cercando di tornare all’utilizzo del litio metallico come ano-

do, sfruttando elettroliti polimerici e catodi di nuova generazione. Questa panoramica, pur ripercorrendo alcune fasi fondamentali della ricerca sulle batterie al litio e litio ione, non ha certamente la pretesa di essere esaustiva. L’attività scientifica sulle batterie al litio e litio ione dalla metà degli anni Settanta ad oggi è stata così straordinariamente ampia e variegata che è impossibile racchiuderla in poche pagine.

Il secondo contributo, firmato da diversi gruppi di ricerca che, coordinati da Piercarlo Mustarelli, fanno parte del Progetto di Ricerca Interesse Nazionale TRUST, presenta la chimica per le batterie del futuro e le sfide che devono essere affrontate. Effettivamente pensare a batterie che possano superare le litio-ione in termini di energia e potenza specifica è piuttosto difficile: le nuove chimiche, come le Li/zolfo o le Li/aria, sono ancora ad uno stadio iniziale di sviluppo e le nuove batterie con il litio metallico e gli elettroliti solidi, anche se migliori delle loro

antenate di quasi trent’anni fa, sono sicuramente da ottimizzare. L’unico elemento che sembra poter affiancare il litio, e non sostituirlo almeno per il momento, è il sodio, nonostante studi su magnesio, potassio e calcio siano in corso. Questo contributo ci spiegherà inoltre l’importanza delle tecniche *operando* per



la caratterizzazione delle celle e dei materiali, così come della necessità di impostare un'adeguata strategia di seconda vita per le batterie non più utilizzabili nei veicoli elettrici e di riciclo per quelle esauste.

Il terzo articolo è invece dedicato ad una grande realtà italiana, l'Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA), che entra a pieno titolo in questa rassegna con l'accordo di programma "Ricerca di Sistema elettrico", stipulato con il Ministero dell'Industria e dello Sviluppo Economico. Il programma prevede un insieme di attività di ricerca e sviluppo finalizzate a ridurre il costo dell'energia elettrica per gli utenti finali, migliorare l'affidabilità del sistema e la qualità del servizio, ridurre l'impatto del sistema elettrico sull'ambiente e sulla salute, consentire l'utilizzo razionale delle risorse energetiche e assicurare al Paese le condizioni per uno sviluppo sostenibile. Dal 2009 è stato inserito nel Programma anche lo studio di sistemi avanzati di accumulo dell'energia. Infatti, l'ENEA svolge un ruolo di primo piano sul tema dell'accumulo elettrochimico con attività che coprono l'intera catena del valore: l'attenzione è rivolta non solo ai temi della sostenibilità e dell'economia circolare, ma anche a garantire il giusto posizionamento della filiera italiana delle batterie in Europa. Altro contributo di grande interesse non solo per i "batteristi", ma per tutto il panorama industriale italiano ed europeo è quello che viene da Lithops: Daniela Fontana descrive il primo progetto industriale di produzione di celle e batterie litio-ione in Italia ad opera di SERI e il coinvolgimento di questa importante realtà industriale italiana nel panorama europeo. Ci parlerà infatti di un Progetto, presentato nel 2019 e approvato dalla Commissione Europea, che ha come obiettivo quello di sostenere la creazione di una filiera europea di batterie litio-ione, coinvolgendo 32 imprese, di cui 5 italiane (Solvay, Endurance, EnelX, FAAM e Kaitek) per un contributo a fondo perduto complessivo di oltre 3,2 miliardi di euro. Infine, l'ultimo articolo ci porta direttamente in Europa. In seguito alla recente politica industriale europea, sono state avviate diverse iniziative con lo scopo di preparare una tabella di marcia relativa al futuro delle batterie in Europa. Silvia Bodoardo, co-fondatrice di Battery2030+, ci presenta cosa l'Euro-



pa si aspetta dalla ricerca di base e industriale sulle batterie per far fronte all'emergenza climatica e ambientale che stiamo vivendo. Per motivi editoriali purtroppo non è stato possibile dare spazio a tutti i gruppi italiani che operano nella tecnologia delle batterie, ma vorrei qui menzionarli per dare un'idea di quanto la ricerca in questo campo sia attiva e feconda anche in Italia. Oltre a coloro che hanno partecipato con i loro contributi, vorrei

ricordare i gruppi di ricerca dell'Università di Camerino, dell'Università di Ferrara, dell'Università di Chieti e dell'Università di Roma "La Sapienza". Vorrei, inoltre, citare anche i gruppi dell'Università di Milano, dell'Università di Roma Tor Vergata, dell'Università di Palermo e i centri di ricerca CNR, IIT e RSE che lavorano in ambiti strettamente correlati all'energia. Dal punto di vista industriale in Italia operano diverse aziende nel campo delle batterie litio-ione: Manz Italy Srl produce macchinari per l'assemblaggio di celle; Flash Battery (by Kaitek), Midac SpA e FEV Italia Srl assemblano celle per ottenere moduli o pacchi; Comau SpA si occupa di elettrificazione di veicoli, e sicuramente non le ho citate tutte. Anche l'ambito del trasferimento tecnologico è fecondo: tra le start up innovative, vorrei menzionare Green Energy Storage Srl e Bettery Srl che studiano soluzioni alternative alle classiche batterie litio-ione. La prima propone una batteria a flusso basata sul chinone, estraibile da elementi vegetali; la seconda propone una batteria litio-ossigeno in cui il litio metallico è abbinato ad un catolita semisolido che fluisce all'interno della cella. Per finire vorrei fare alcune riflessioni di carattere generale.

Il ruolo chiave delle batterie al litio e litio-ione per lo sviluppo di nuove tecnologie e per la transizione energetica dai combustibili fossili alle energie rinnovabili è ormai palese. La ricerca di nuovi materiali e l'ottimizzazione dei processi produttivi porterà a batterie più sicure e con prestazioni più elevate. Certamente l'impatto ambientale delle batterie potrà essere diminuito utilizzando energie rinnovabili per la produzione e il riciclo. D'altra parte, l'utilizzo più efficiente delle energie rinnovabili sarà possibile proprio grazie alle batterie. Ma soprattutto, un consumo di energia più oculato e responsabile è il primo atto verso la sostenibilità.

Buona lettura!



Messe München

Connecting Global Competence



## PENSARE IN MANIERA INNOVATIVA PER IL LABORATORIO DEL FUTURO

Che cosa ci riserva il futuro? Ad *analytica* lo saprete in anticipo! Il 27° Salone Internazionale di Tecnica di Laboratorio, Analisi e Biotecnologie e *analytica* conference vi accompagneranno verso il laboratorio connesso. Espositori, operatori qualificati ed esperti di tutto il mondo presentano soluzioni concrete, novità di prodotto e visioni digitali. Entrate nel più grande laboratorio del mondo: [analytica.de/en](http://analytica.de/en)

Contatti per l'Italia: Monacofiere, Tel. +39 02 4070 8301, [visitatori@monacofiere.com](mailto:visitatori@monacofiere.com)



# analytica

we create lab

October 19–22, 2020 | *analytica*  
October 19–21, 2020 | *analytica conference*

Immagine di copertina tratta dall'articolo di Prosinì, Moreno, Appetecchi, pag. 16



## EDITORIALE

- 3 BATTERIE AL LITIO: IL CONTRIBUTO ITALIANO A RICERCA E SVILUPPO**  
Catia Arbizzani

## CHIMICA & BATTERIE

- 9 LO SVILUPPO DELLE BATTERIE AL LITIO DAGLI ANNI OTTANTA AD OGGI**  
Marina Mastragostino, Catia Arbizzani, Francesca Soavi
- 14 COLLABORAZIONE DI MARINA MASTRAGOSTINO CON L'INDUSTRIA**  
Ferruccio Trifirò
- 16 LA VALUE CHAIN DELLE BATTERIE AL LITIO IN ENEA**  
Pier Paolo Prosinì, Margherita Moreno, Giovanni Battista Appetecchi
- 22 LA PRODUZIONE DI BATTERIE LITIO-IONE IN ITALIA**  
Daniela Fontana, Carlo Novarese, Marco Civitillo
- 27 CHE COSA C'È AL DI LÀ DELLE BATTERIE AL LITIO IONE?**  
Mattia Bartoli, Nicola Comisso, Chiara Ferrara, Claudio Gerbaldi, Giuseppina Meligrana, Marco Musiani, Piercarlo Mustarelli, Enrico Negro, Gioele Pagot, Beatrix Petrovičová, Eliana Quartarone, Riccardo Ruffo, Saveria Santangelo, Paolo Sgarbossa, Cristina Tealdi, Lourdes Vazquez-Gomez, Ketì Vezzù, Vito Di Noto
- 36 BATTERY2030+: L'INIZIATIVA DI RICERCA EUROPEA A LUNGO TERMINE**  
Silvia Bodoardo, Julia Amici, Carlotta Francia
- CHIMICA & PREMIO PRIMO LEVI**
- 40 IL PREMIO PRIMO LEVI 2018**  
Giannamaria Annunziato, Matteo Atzori, Claudia Bonfio, Stefano Cinti, Marta Da Pian, Valentina Lazazzara, Elena Lenci, Emilia Paone, Fortuna Ponte, Sara Rebecani, Luca Rivoira, Michele Schlich, Leonardo Triggiani

- 41 APPROCCI SUPRAMOLECOLARI PER NUOVI MATERIALI**

Luka Đorđević

- 44 UN TRANSISTORE AL SERVIZIO DELLA DIAGNOSTICA MEDICA**  
Eleonora Macchia

- 46 NANO-IN-MICRO COMPOSITO "INTELLIGENTE" PER IL TRATTAMENTO DELL'IBD**  
Serena Bertoni

- 49 GLI ARILAZOINDOLI: UNA NUOVA CLASSE DI AZO FOTOSWITCH**  
Stefano Crespi

- 52 LIQUIDI IONICI E CARBON DOTS UNITI NEI GEL IBRIDI!**  
Carla Rizzo

## CHIMICA & NOI

- 56 L'ELETTROCHIMICA INTORNO A NOI**  
Alberto Zanelli

## IN RICORDO DI

- 61 AMILCARE COLLINA**

## PAGINE DI STORIA

- 62 IL TUNGSTENO (dalle stelle al WC, e non è uno scherzo!) Parte 2**  
Riccardo Polini

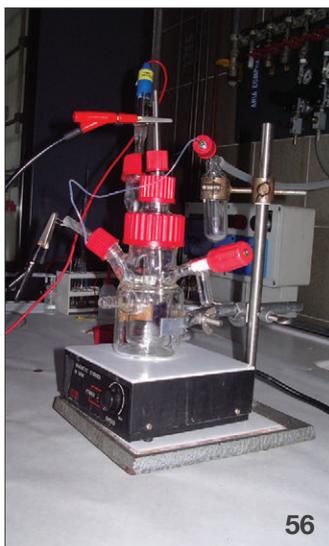
- 68 UN CENTENARIO CHE ARRIVA AL MOMENTO GIUSTO: WALTHER NERNST, PREMIO NOBEL PER LA CHIMICA 1920**  
Marco Taddia

## DALLA LETTERATURA

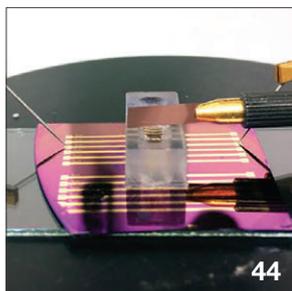
- 70** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

## LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

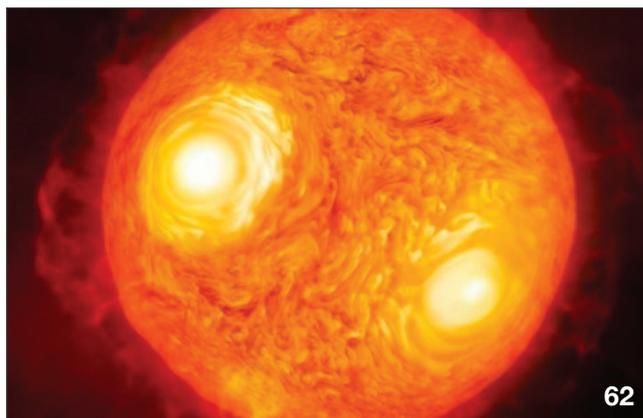
- 73 LA CHIMICA ARTIFICIALE**  
Claudio Della Volpe



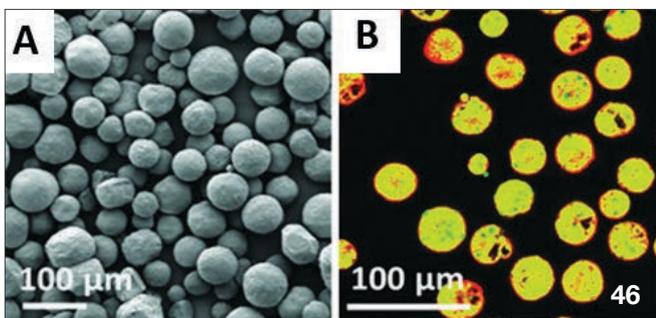
56



44



62



46



68

#### DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

#### VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

#### REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088

anna.simonini@soc.chim.it

#### COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Federico Bella, Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo, Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

#### COMITATO SCIENTIFICO

Luigi Campanella, Sergio Carrà, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo, Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Fulvio Magni, Anna Maria Fadda, Salvatore Failla, Francesco Paolo Fanizzi, Gaetano Guerra, Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani, Claudio Minero, Italo Pasquon, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella, Margherita Venturi

#### HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera, Claudio Della Volpe

#### PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - Skype: hamlet262

#### CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)

Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256

agicom@agicom.it

Skype: agicom.advertising

#### EDITORE

PAS-SCI Srl

Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

[http://www.soc.chim.it/riviste/chimica\\_industria/catalogo](http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo)



## Formazione eLearning per Chimici e Fisici

### Equivalente alla formazione in aula - Docente in diretta web

Nel contesto attuale dell'emergenza sanitaria Covid 19, ANGQ ha messo in atto le misure necessarie per garantire la continuità dei servizi, offrendo ai professionisti del settore chimico e fisico la possibilità di aggiornare la propria formazione attraverso corsi eLearning fruibili comodamente da casa.

Di seguito i nostri eventi formativi per approfondire alcune novità e aggiornamenti di particolare interesse per Addetti, Tecnici e Responsabili che operano all'interno di laboratori di prova e taratura:

### VERIFICHE DI ACCURATEZZA, RIPETIBILITÀ ED ESATTEZZA

Il corso fornisce strumenti pratici per l'assicurazione della validità dei risultati e affronta nel dettaglio i concetti di accuratezza, giustezza/esattezza, precisione di ripetibilità, precisione di riproducibilità ed altri parametri fondamentali nei laboratori di prova e taratura.

### CONFERMA METROLOGICA DELLE APPARECCHIATURE DI UN LABORATORIO DI PROVA O TARATURA

Il corso spiega con strumenti pratici l'insieme delle attività finalizzate a garantire che un'apparecchiatura risulti adeguata rispetto all'uso previsto, al fine di garantire la validità dei risultati e minimizzare il rischio di avere risultati non corretti.

### CALCOLO DELL'INCERTEZZA DI MISURA NELLE PROVE CHIMICHE VALIDAZIONE DEI METODI DI PROVA PER LE PROVE CHIMICHE

Corsi fondamentali per rispettare i requisiti imposti dalla norma ISO/IEC 17025 nei laboratori accreditati ACCREDIA e per dimostrare che i risultati delle prove siano adeguati all'utilizzo previsto e corrispondano alle esigenze del cliente.

I corsi sono aggiornati anche in ottemperanza alla definitiva applicazione delle modifiche agli allegati II e III al D.lgs 31/2001 in merito alle acque potabili (termine periodo transitorio 31 dicembre 2019).

 I corsi ANGQ per i laboratori sono **patrocinati ACCREDIA**.

Per conoscere l'elenco completo degli ulteriori corsi, quali l'accreditamento secondo la norma ISO/IEC 17025, gli audit nei laboratori, le carte di controllo, la taratura di masse, bilance, misuratori di volume, misuratori di temperatura, altri temi tecnici e in generale i Sistemi di Gestione delle organizzazioni, consultare: **CATALOGO CORSI - CALENDARIO CORSI eLEARNING**

*Il calendario sarà aggiornato di volta in volta con i nuovi corsi disponibili, fino al perdurare delle disposizioni restrittive attuate dalle Autorità di Governo.*

### Associazione Nazionale Garanzia della Qualità

Associazione senza scopo di lucro nata nel 1981, è primario riferimento culturale e avanzato progettista, tramite il suo sportello ANGQ Sistemi, di moderni Sistemi di Gestione Aziendale in conformità alle norme e leggi vigenti, ad esempio ISO 9001, ISO 14001, ISO/IEC 17025, ISO/IEC 17065, ISO/IEC 17020, ecc.

Svolge attività istituzionali di rappresentanza di tutti gli operatori del settore ed è impegnata attivamente nel progresso culturale attraverso corsi di Alta Formazione, Consulenza, Auditing, Convegni, Master, redazione di Guide e di Norme.



## Cultura Formazione Consulenza Auditing

**#ANGQnonsiferma**  
**#iorestoacasa**  
**#andràtuttobene**

[WWW.ANGQ.COM](http://WWW.ANGQ.COM)



## LO SVILUPPO DELLE BATTERIE AL LITIO DAGLI ANNI OTTANTA AD OGGI

*Il successo della tecnologia del litio, che inizia ai primi anni Ottanta con le batterie primarie per dispositivi impiantabili, aumenta in modo dirompente con le batterie ricaricabili litio ione (LIB) che hanno consentito incredibili sviluppi all'elettronica portatile e che oggi consentono l'avvio del mercato dei veicoli elettrici. Sono qui ripercorse alcune tappe fondamentali nello sviluppo delle LIB, che sono state oggetto dell'assegnazione del Premio Nobel per la Chimica 2019.*

Lo sviluppo di una tecnologia basata sul litio è dovuto al fatto che il litio è il metallo più elettropositivo ( $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,03 \text{ V}$  vs. elettrodo normale a idrogeno) e il più leggero ( $6,94 \text{ g mol}^{-1}$ ), quindi di elevata capacità specifica ( $3,86 \text{ Ah g}^{-1}$ ), caratteristiche che consentono la



realizzazione di una grande varietà di batterie di elevata energia specifica, anche se tali vantaggi sono controbilanciati dalla sua elevata reattività. Il primo grande successo è stato la batteria primaria  $\text{Li}/\text{I}_2$ -PVP (anodo di litio metallico, catodo di un complesso a trasferimento di carica fra  $\text{I}_2$  e polivinilpiridina ed elettrolita ioduro di litio) che a partire dai primi anni Ottanta, per affidabilità e longevità (oltre 10 anni), è diventata il sistema di scelta per l'alimentazione dei pacemaker impiantabili. Ad oggi nel mondo vengono impiantati più di 700 mila di questi dispositivi salvavita all'anno [1].

La scoperta e lo sviluppo negli anni Settanta dei composti ad intercalazione di ioni litio hanno aperto la strada alle batterie al litio ricaricabili. Tali composti, solidi inorganici in grado di intercalare-deintercalare reversibilmente un numero "x" di ioni litio per molecola di composto, devono avere potenziali elevati per operare come elettrodi positivi e bassi per essere usati come elettrodi negativi, per realizzare batte-

rie ad alto voltaggio. L'energia di Fermi degli elettrodi positivi deve però essere superiore al HOMO degli elettroliti e quella dei negativi inferiore al LUMO, affinché le batterie operino in condizioni di stabilità termodinamica. Le reazioni di intercalazione devono avvenire

con minime modificazioni strutturali del materiale ospitante (*host*) per tutto il  $\text{Li}^+$  inserito, accompagnate eventualmente da piccole variazioni di volume per evitare fenomeni di amorizzazione, causa della perdita di contatto elettrico con conseguente breve vita degli elettrodi. La struttura dell'*host* deve essere la più leggera possibile e in grado di ospitare un elevato numero di ioni  $\text{Li}^+$ , per assicurare un'alta capacità specifica al materiale, e le conduttività elettronica e ionica di questi conduttori misti devono essere sufficientemente elevate per assicurare batterie con potenze elevate.

Il primo composto ad intercalazione usato come elettrodo positivo in una batteria ricaricabile al litio è stato il  $\text{TiS}_2$ , proposto a metà degli anni Settanta da M.S. Whittingham che, in piena crisi petrolifera, lavorava alla Exxon per sviluppare nuove batterie ricaricabili. Sono stati poi studiati altri composti, come ossidi a base di vanadio, di manganese o di cobalto. In particolare, la cobaltite di litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), caratterizzata da

un potenziale di intercalazione circa doppio rispetto a quello del  $TiS_2$  fu proposta nel 1980 da John B. Goodenough *et al.* ed è tuttora molto utilizzata. Nonostante l'ottimo funzionamento dei materiali catodici, l'utilizzo in una batteria ricaricabile a litio metallico con elettrolita organico liquido risultò però improponibile per problemi all'interfase litio/elettrolita, in quanto la deposizione non uniforme del litio portava alla formazione di dendriti, causa di pericolosi cortocircuiti. A partire dai primi anni Ottanta una fervente attività si è concentrata sullo sviluppo delle batterie ricaricabili a base di litio seguendo due diversi approcci.

## Batterie al litio polimeriche

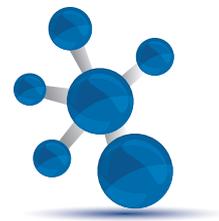
Un approccio prevedeva il mantenimento del litio metallico e la sostituzione dell'elettrolita organico liquido con un elettrolita polimerico solido e questo ha portato allo sviluppo delle cosiddette "batterie al litio polimeriche". Gli elettroliti polimerici erano costituiti generalmente da macromolecole con eteroatomi di ossigeno, come il polietilenoossido (PEO) e sali di litio ( $LiX$ ,  $X=BF_4^-, ClO_4^-, \dots$ ), in cui gli eteroatomi erano in grado di coordinare gli ioni litio. La conduzione ionica avveniva a seguito dei moti termici locali delle macromolecole, con gli ioni  $Li^+$  che passavano da un sito di coordinazione ad un altro. Il PEO è però un polimero caratterizzato da un elevato grado di cristallinità a temperatura ambiente e, poiché la conduzione avviene nella fase amorfa, la conduttività degli elettroliti PEO-sale non era sufficientemente elevata per batterie che operassero a temperatura ambiente. Infatti questi elettroliti, pur presentando il grande vantaggio di poter essere prodotti sotto forma di film sottili (alcune decine di micrometri), raggiungono valori di conducibilità accettabili per un utilizzo in batterie solo a temperature superiori a  $60^\circ C$ , fatto che ne precludeva l'uso in dispositivi portatili. Nei primi anni Novanta, nel tentativo di estendere l'utilizzo di queste batterie al mercato dell'elettronica in grande espansione e da cui veniva la forte domanda di batterie con prestazioni sempre maggiori, notevoli sforzi furono concentrati sull'aumento della conduttività degli elettroliti polimerici a temperatura ambiente. Furono sviluppati sia nuovi polimeri a bassa cristallinità, (copolimeri, polimeri con corte catene solvatanti attaccate alla catena principale e polimeri inter-compenetrati), che nuovi sali di litio con anioni grandi e polarizzabili. Fra questi i migliori risultati furono ottenuti con il bi-

s(trifluorometilsulfonyl)immide ( $N(SO_2CF_3)_2$ ) e la sostituzione dei sali convenzionali (perclorati e triflati) con questi nuovi sali portava sempre ad un forte aumento della conduttività di tutti i complessi, accompagnato anche da un abbassamento del punto di fusione degli eutettici [2]. L'obiettivo di una conduttività di  $10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente fu però raggiunto solo aggiungendo ai complessi PEO-sale un solvente organico come plasticizzante e con tali elettroliti, detti anche "elettroliti polimerici ibridi e/o gelificati", sono stati sviluppati prototipi preindustriali di batterie, mai messe sul mercato per motivi di sicurezza, in quanto persisteva ancora, anche se in minor misura, il problema delle dendriti. Vennero anche sviluppati elettroliti polimerici con aggiunta di plasticizzanti solidi che ne migliorarono le proprietà, ma l'aumento della conduttività non era tale da consentirne l'utilizzo in batterie che dovevano operare a temperatura ambiente e sub-ambiente [3].

## Batterie agli ioni di litio

L'altro approccio per lo sviluppo delle batterie al litio ricaricabili è stato quello di sostituire il litio metallico con un secondo materiale ad intercalazione di litio avente un potenziale elettrodico significativamente inferiore a quello dei materiali ad intercalazione usati come elettrodi positivi. Nasce la batteria denominata *rocking-chair* [4], in cui, durante la scarica, gli ioni litio sono de-intercalati dall'elettrodo negativo, migrano attraverso la soluzione elettrolitica e si intercalano all'elettrodo positivo, mentre, durante la carica, il processo procede in direzione opposta.

Fra i vari materiali proposti come elettrodi negativi, i materiali carboniosi (grafiti o carboni), che intercalano litio a potenziali molto negativi, vicini al valore del potenziale elettrodico della coppia  $Li^+/Li$ , fino ad un massimo di 1 litio ogni 6 atomi di carbonio, hanno portato allo sviluppo delle cosiddette batterie litio-ione (LIB). Le prime batterie commercializzate a partire dal 1991 dalla Sony avevano la cobaltite come elettrodo positivo, propilene carbonato (PC)- $LiPF_6$  come elettrolita e un particolare carbon coke ottenuto dal petrolio, come elettrodo negativo, che A. Yoshino nel 1985, lavorando presso la Asahi Kasei Corporation, aveva dimostrato essere in grado di inserire in modo reversibile ed efficiente gli ioni litio. Ovviamente la sostituzione del litio metallico con  $LiC_6$  penalizzava l'energia specifica della cella a causa della



più bassa capacità specifica della grafite rispetto al litio ( $0,372 \text{ Ah g}^{-1}$  per la grafite rispetto al  $3,86 \text{ Ah g}^{-1}$  per il litio metallico), che però per problemi di interfase richiedeva un quantitativo di litio circa quadruplo rispetto al valore stechiometrico. Comunque gli alti potenziali di queste batterie litio-ione ( $>3,6 \text{ V}$ ) consentivano di fornire un'energia specifica significativamente superiore a quella delle batterie convenzionali dell'epoca e questo ha determinato il grandissimo successo delle LIB. Queste batterie, in continua evoluzione in termini di prestazioni, affidabilità e sicurezza, grazie agli immensi sforzi che a livello mondiale la ricerca ha compiuto negli ultimi vent'anni sugli elettroliti e sui materiali elettrodici, hanno consentito lo sviluppo di un immenso mercato di prodotti elettronici portatili, sempre più leggeri e multifunzione, inimmaginabile solo vent'anni fa. Oggi sono praticamente le uniche batterie ricaricabili utilizzate nei dispositivi portatili e stanno anche consentendo l'avvio del mercato dei veicoli elettrici (EV), rendendo così possibile un trasporto sostenibile, che, secondo le previsioni di Bloomberg NEF, nel 2040 coprirà il 55% del mercato mondiale. Per l'avanzamento delle prime LIB fu fondamentale il contributo di J.R. Dahn *et al.* [5] che, agli inizi degli anni Novanta, dimostrarono come la co-intercalazione del PC che portava alla esfoliazione degli elettrodi di grafite venisse significativamente ridotta dall'aggiunta di etilencarbonato (EC), in quanto quest'ultimo si decomponeva formando un buon SEI (*solid electrolyte interface*) sulla grafite che preveniva la co-intercalazione del PC. Successivamente gli elettroliti a base di EC-dimetilcarbonato (DMC) e  $\text{LiPF}_6$  divennero lo standard per le LIB [6]. La scarsa abbondanza naturale del cobalto, il costo elevato e la tossicità indirizzarono la ricerca su materiali alternativi alla cobaltite e la ricerca fu inizialmente focalizzata sullo spinello  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Così comparvero sul mercato le prime batterie grafite/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  operanti a 4 V prodotte dalla Samsung e dalla NEC. Nel 1997 John B. Goodenough *et al.* suggerirono come materiale catodico sostitutivo della cobaltite una fosfo-olivina, il litio ferro fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ), per il basso costo e la compatibilità ambientale [7]. Questo materiale aveva però intrinsecamente una bassa conducibilità elettronica che ne limitava fortemente la capacità di scarica, pertanto furono necessari numerosi sforzi per ottenere un materiale ricoperto da un sottile stra-

to di carbone che fosse in grado di fornire la capacità teorica di  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  anche ad elevate velocità di scarica [8]. Il  $\text{LiFePO}_4$ , nonostante l'elevata capacità specifica, per il basso potenziale di inserzione-deinserzione di 3,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  non riesce ad assicurare un'elevata energia alle batterie. Le LIB con  $\text{LiFePO}_4$  sono però le batterie più sicure, in quanto operano all'interno della finestra di stabilità dell'elettrolita, ed il  $\text{LiFePO}_4$  è uno dei materiali catodici più utilizzati; annualmente sono prodotte alcune migliaia di tonnellate di questo materiale. Il  $\text{LiFePO}_4$  è utilizzato anche nelle batterie al litio polimeriche per la propulsione delle Blue Car (Bolloré) e nel mercato dell'accumulo stazionario per applicazioni domestiche. A partire dal 2000, anno in cui M. Thackeray *et al.* [9] hanno brevettato vari materiali a base di litio nichel manganese cobalto ossido con diverse stechiometrie  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC), nei quali il cobalto è ancora presente, anche se in quantità ridotta rispetto alla cobaltite, una grande attività di ricerca si è focalizzata su questi materiali che, per le elevate capacità specifiche e per gli elevati voltaggi operativi, sono oggi i materiali catodici che consentono di ottenere le LIB a più alta energia specifica e quindi di grande interesse per l'emergente mercato dei veicoli elettrici (EV). Ad oggi la Tesla è l'unico produttore di EV che utilizza LIB a NMC con basso contenuto di cobalto. Un altro materiale catodico di grande interesse at-

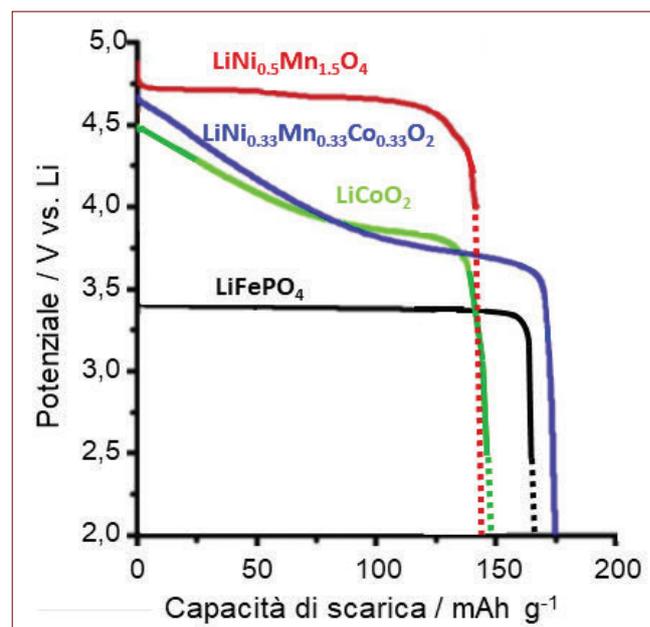


Fig. 1 - Profili di scarica vs. Li di vari materiali catodici per LIB

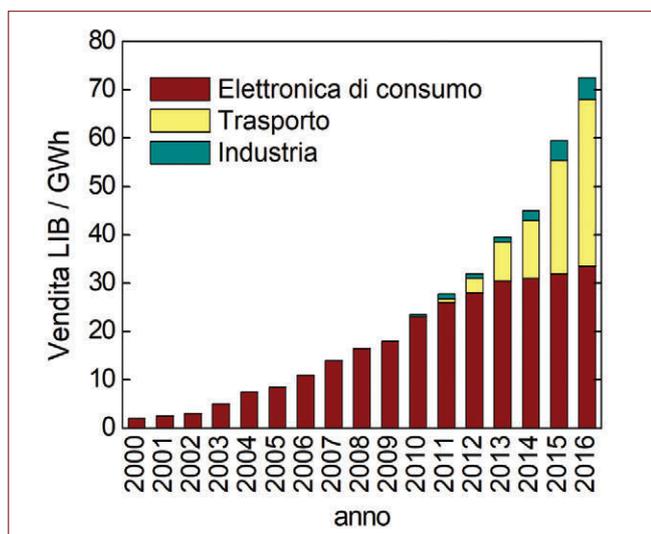


Fig. 2 - Andamento delle vendite delle LIB dal 2000 al 2016

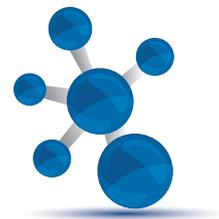
tualmente allo studio è  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO) [10] i cui punti di forza sono di non contenere cobalto e di avere un potenziale di lavoro di circa 4,8 V; quest'ultimo, tuttavia, è anche il suo punto debole, in quanto non vi sono ancora elettroliti stabili a potenziali così elevati. Le Fig. 1 e 2 mostrano rispettivamente i profili di scarica di vari materiali catodici e l'andamento delle vendite delle LIB dal 2000 al 2016.

A partire dagli anni Novanta molti studi sono stati anche condotti sui materiali anodici per trovare una alternativa alle grafiti; la ricerca era orientata verso materiali che operassero a potenziali più positivi rispetto alle grafiti per evitare i rischi legati alla deposizione del litio metallico durante le ricariche sempre più veloci richieste a queste batterie, ma che avessero capacità specifiche più elevate per compensare i più bassi voltaggi di cella, così da non penalizzare l'energia specifica delle batterie a favore di una maggiore affidabilità. Rilevanti sono stati gli studi condotti da M. Winter e J.O. Besenhard [11] sulle leghe che il litio forma con alcuni metalli. I processi di inserzione di ioni  $\text{Li}^+$  nei metalli avvengono a potenziali più positivi rispetto a quelli della grafite, senza co-intercalazione di solvente, sono reversibili e sono caratterizzati da alte capacità specifiche di accumulo di carica. Lo stagno, ad esempio, può inserire  $\text{Li}^+$  fino ad un rapporto atomico  $\text{Li}/\text{Sn} = 4,4$ , a cui corrisponde una capacità specifica di  $790 \text{ mAh g}^{-1}$ ; il processo però avviene con una variazione di volume del 300% che è causa di un grande stress meccanico, con conseguente distruzione della struttura del materiale e per-

dità di contatto elettrico. Diverse strategie sono state seguite per limitare questo problema; fra queste, la preparazione di particelle metalliche nanometriche, nell'ipotesi che potessero meglio ammortizzare gli effetti devastanti della variazione di volume, la preparazione di composti nanometrici intermetallici del tipo X-Y, dove solo un metallo fosse attivo nei riguardi di  $\text{Li}^+$  e l'altro potesse funzionare come matrice tampone, e composti con matrici carboniose. Furono ottenuti significativi miglioramenti per la vita degli elettrodi, anche se non risolutivi. A partire dagli studi pionieristici di J. Dahn *et al.* del 1994, una crescente attenzione è stata anche rivolta a materiali anodici a base di silicio per l'elevata capacità specifica teorica gravimetrica ( $4,20 \text{ Ah g}^{-1}$ ) e volumetrica ( $9,79 \text{ Ah cm}^{-3}$ ) per un rapporto atomico  $\text{Li}/\text{Si} = 4,4$ . Il potenziale di lavoro di circa 0,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  è un buon compromesso tra la possibilità di celle ad alto voltaggio e quella di evitare la deposizione del litio metallico. Inoltre, il silicio è abbondante, ha un basso costo ed è compatibile con l'ambiente. Anche per il silicio l'elevata variazione di volume (360%) ne ha però limitato fino ad ora l'utilizzo, ma la grande attività di ricerca degli ultimi anni, seguendo strategie analoghe a quelle adottate per gli anodi a base di stagno (materiali nanometrici e composti con matrici carboniose per attenuare gli stress meccanici), fanno intravedere non lontano l'orizzonte per LIB commerciali con anodi a base di silicio [12].

Per un'esauritiva rassegna sull'attuale tecnologia delle LIB per applicazioni negli EV si rimanda al riferimento [13]. Batterie con energie specifiche più elevate permettono ricariche meno frequenti e questo significa, per gli EV, una maggiore autonomia di percorso in termini chilometrici. D'altra parte dopo l'annuncio della recente innovazione tecnologica "cell-to-pack" (CTP) nel processo produttivo dei pacchi di batterie per EV, da parte di CATL, la maggiore azienda cinese assemblatrice di batterie, il peso e il costo delle batterie dovrebbero diminuire significativamente (un pacco di LIB da 100 kWh che oggi pesa 550 kg e garantisce circa 600 km di autonomia dovrebbe arrivare a pesare meno di 300 kg).

Un rinnovato interesse sta oggi emergendo sulle batterie al litio polimeriche, supportate da nuove strategie per migliorare la forza meccanica e la conduttività ionica degli elettroliti, soprattutto per motivi legati alla sicurezza dei pacchi di batterie per EV [14].



## Prospettive

Per quanto riguarda le prospettive future della tecnologia del litio due nuove chimiche di batterie al litio metallico, la litio-zolfo e la litio-ossigeno (o aria), sono allo studio anche se ancora ad un livello di ricerca fondamentale. Lo zolfo è abbondante, poco costoso, ha una elevata capacità specifica teorica ( $1,67 \text{ Ah g}^{-1}$ ) che, abbinata a quella del litio, dà una capacità di cella elevata e, anche se il voltaggio non è elevato (circa 2 V), l'energia specifica teorica è di  $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ . La chimica della batteria Li-zolfo è però tutt'altro che semplice: lo zolfo è isolante e richiede l'aggiunta di una grande quantità di additivo carbonioso, il processo di scarica avviene con notevoli variazioni del volume elettrodico e si formano polisolfuri solubili che migrano all'anodo e reagiscono con il litio metallico diminuendo sensibilmente le prestazioni di cella. In un futuro ancora più lontano, al litio si potrebbe abbinare l'ossigeno (o l'aria) per raggiungere valori di energia specifica teorica molto elevati ( $11068 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). Anche questa cella ha ancora seri problemi da risolvere, come la formazione di prodotti isolanti (perossido di litio), la decomposizione dell'elettrolita e le elevate sovratensioni di ricarica, che determinano una bassa efficienza energetica [15].

## Premio Nobel per la Chimica 2019

Quanto sopra riportato dovrebbe aver evidenziato le tappe della tecnologia del litio ed il ruolo dirompente di tale tecnologia nello sviluppo di batterie che hanno determinato fondamentali avanzamenti per l'umanità sia dal punto di vista della salute che dello sviluppo tecnologico e dell'ambiente. Queste nuove batterie sono state definite il cuore della rivoluzione industriale in corso e l'attribuzione del premio Nobel per la Chimica 2019 ai tre grandi scienziati John B. Goodenough, Stanley M. Whittingham e A. Yoshino per il loro contributo allo sviluppo della batteria agli ioni di litio, a cui si deve aggiungere il contributo di tanti altri validissimi ricercatori di tutto il mondo [16], è un riconoscimento che suscita grande soddisfazione in tutti coloro che hanno operato in questa tecnologia e quindi anche in noi che vi abbiamo creduto fin dal 1985, lavorando su celle primarie per dispositivi impiantabili, batterie polimeriche al litio metallico e batterie litio-ione, per arrivare alle nuove chimiche delle Li-zolfo e Li-aria.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Arbizzani, S. Fantinelli, M. Mastragostino, *La Chimica e l'Industria*, 2006, **6**, 110.
- [2] M. Armand, *Solid State Ionics*, 1994, **69**, 309.
- [3] M. Borghini, M. Mastragostino, S. Passerini, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 2118.
- [4] H. Zhang, C. Li *et al.*, *Angew. Chem.*, 2020, **132**(2), 542, DOI: **10.1002/ange.201913923**.
- [5] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 2009.
- [6] D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 3071.
- [7] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 1188.
- [8] N. Ravet, S. Besner *et al.*, *Ca2270771A1*, 1999.
- [9] M.M. Thackeray, C.S. Johnson *et al.*, *US6677082*, 2000.
- [10] N.P.W. Pieczonka, Z. Liu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15947.
- [11] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 31.
- [12] X. Zuo, J. Zhu *et al.*, *Nano Energy*, 2017, **31**, 113.
- [13] Y. Miao, P. Hynan *et al.*, *Energies*, 2019, **12**, 1074.
- [14] A. Mauger, M. Armand *et al.*, *Power Sources*, 2017, **353**, 33.
- [15] P.G. Bruce, S.A. Freunberger *et al.*, *Nature Materials*, 2012, **11**, 19.
- [16] M.A. Navarra, G.B. Appetecchi *et al.*, *La Chimica e L'Industria online*, 2019, **101**(6), 9.

### The Development of Lithium Batteries from the Eighties until Today

The success of lithium technology began in the early Eighties with primary batteries for implantable devices. Later, the breakthrough of lithium-ion rechargeable batteries (LIB) has allowed incredible developments in portable electronics, as well as the launch of a market for electric vehicles. This paper recalls some of the milestones in the development of LIB, which is the subject of the 2019 Nobel Prize in Chemistry.



## COLLABORAZIONE DI MARINA MASTRAGOSTINO CON L'INDUSTRIA

*L'attività di Marina Mastragostino e del suo gruppo, svolta a stretto contatto con le industrie nell'ambito delle batterie al litio e litio-ione e dei supercondensatori, soprattutto per il settore dei trasporti, viene qui brevemente descritta. Tale attività, iniziata negli anni Novanta con il Progetto Alpe, si è consolidata ed affermata anche in ambito europeo, con alcuni progetti decisamente innovativi a partire dallo SCOPE, per finire con ILHYPOS, AMELIE e LABOHR. L'attività viene tuttora portata avanti dal suo gruppo di ricerca con progetti nazionali ed europei.*



L'Ing. S. Saguatti (Manz Italy Srl) consegna alla Prof. M. Mastragostino una targa in riconoscimento ai meriti scientifici per aver contribuito allo sviluppo delle batterie al litio polimeriche, durante il workshop "Batterie al litio - Lo sviluppo industriale in Europa e in Italia: dalla R&I alla produzione di massa", Museo Marconi, Sasso Marconi (BO), 13 dicembre 2019

Marina Mastragostino docente di Chimica-Fisica all'Università di Bologna, con il suo gruppo di ricerca, ha collaborato negli ultimi trent'anni con partner industriali in progetti sia europei che nazionali nel campo dell'energetica elettrochimica, dedicandosi sia allo sviluppo di materiali sia di dispositivi per l'accumulo e la conversione dell'energia, principalmente batterie al litio, batterie litio-ione e supercapacitori per un trasporto sostenibile (veicoli elettrici ibridi e veicoli elettrici). I supercapacitori, accoppiati con le batterie nei veicoli elettrici ibridi, fornendo i picchi di potenza in accelerazione e recuperando l'energia di frenata, sono una promettente soluzione di medio termine per un trasporto a bassa emissione.

Di seguito sono riportati alcuni dei progetti europei e nazionali dei quali Mastragostino è stata responsabile scientifico per l'Università di Bologna, in col-

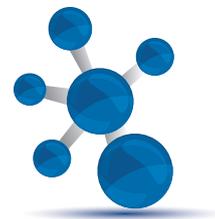
laborazione anche con diverse industrie e altri enti accademici, indicando alcuni lavori scientifici dove sono ricordati i singoli progetti.

### Supercapacitori di potenza ed energia

Mastragostino ha realizzato il progetto 1998-2001 UE Contract Joule III - Supercapacitors of Power and Energy (SCOPE Project) in collaborazione con ENEA (I), con aziende come Ceac-Exide (F) (Coordinator), Arcotronics (I) ed enti accademici come il Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) (F). Tale progetto, partendo da studi di base su celle da laboratorio con polimetiltiofene come elettrodo positivo, carbone attivato come elettrodo negativo e sali di alchilammonio in propilencarbonato come elettrolita, ha portato allo sviluppo di prototipi di supercapacitori ibridi da 1,5 kF con  $V_{max}$  di 3,0 V. I principali risultati di questo progetto sono stati riportati in una pubblicazione a nome di tutti i partner [1].

### Supercapacitori ibridi di potenza a base di liquidi ionici

Mastragostino ha realizzato il progetto del 2006-2008 dal nome "UE Contract - Ionic liquid-based hybrid power supercapacitor" (ILHYPOS Project) in collaborazione con l'ENEA e diverse industrie, Degussa (D), Arcotronics (I), Microvett (I), Leclanché (D), e con realtà accademiche come Université Paul Sabatier (F) e CNAM (F). Tale progetto ha prodotto prototipi preindustriali di supercapacitori da 3,7 V e 340 F aventi una configurazione di cella asimmetrica



con entrambi gli elettrodi di carbone ma di diverso peso e liquidi ionici privi di solvente come elettroliti. I risultati della caratterizzazione di tali supercapacitori hanno evidenziato che con disegni di cella ottimizzati ed elettroliti a base di liquidi ionici, tutti i requisiti richiesti per un loro utilizzo nei veicoli elettrici, incluso quello della sicurezza, possono essere soddisfatti. Il Progetto ILHYPOS ha vinto il premio “Travisions 2016” come miglior progetto di ricerca finanziato dalla Commissione Europea negli ultimi dieci anni nella categoria trasporti stradali. I risultati di questo progetto hanno prodotto tre pubblicazioni [2-4].

### Batterie litio-ossigeno

Mastragostino ha realizzato il progetto 2011-2014 UE Contract - Lithium-air batteries with split oxygen harvesting and redox processes (LABOHR Project) in collaborazione con aziende come Volkswagen (D), SAES Group (I), AVL (A), enti di ricerca come MEET (D) (coordinator) e CSIC (E) ed enti accademici, quali le Università di Southampton (UK), Tel Aviv (IL) e Kiev (UA). In tale progetto è stato condotto uno studio di fattibilità di una batteria litio-ossigeno ( $\text{Li}/\text{O}_2$ ) con liquido ionico come elettrolita, affrontando i seguenti aspetti: studio di base della reazione redox dell'ossigeno in diversi liquidi ionici, sintesi e caratterizzazione di carboni porosi come materiali elettrodici per la riduzione dell'ossigeno in batterie  $\text{Li}/\text{O}_2$  di alta capacità e sviluppo di un disegno di batteria  $\text{Li}/\text{O}_2$  operante in flusso di elettrolita per la realizzazione di prototipi di cella a flusso. Alcuni risultati di questo progetto sono riportati in tre pubblicazioni [5-7].

### Materiali fluorurati avanzati per batterie a ioni litio di elevata sicurezza energia e vita

Mastragostino nel 2011-2013 ha collaborato al progetto europeo “UE Contract - Advanced fluorinated materials for high safety, energy, calendar life lithium ion batteries (AMELIE Project)”, realizzato in collaborazione con le industrie Solvay (I) (Coordinator), Renault (F), Volvo (S), con i centri di ricerca CEA (F), ERAS (F), INPG (F), Recupyl (F), MEET (D) e con l'Università di Kiev (UA). Lo scopo di questo progetto era lo sviluppo di nuovi elettroliti e di nuovi separatori fluorurati per batterie litio-ione ad alto voltaggio. Alcuni risultati delle prestazioni di celle con anodi di grafite e catodi di  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  con sali di litio fluorurati non convenzionali in EC-DMC in presenza ed in assenza di additivi sono stati confrontati con quelli di celle con solventi convenzionali. I risultati del progetto sono stati raccolti in tre pubblicazioni [8-10].

### Progetto ALPE

Mastragostino, nell'ambito dei Progetti nazionali ALPE 1994-1998, ha sviluppato, in collaborazione con ENEA ed Arcotronics, accumulatori solidi al litio con componenti polimerici. I principali risultati di questo progetto sono riportati in [11].

### Collaborazione con ENEA

Mastragostino, nell'ambito del programma nazionale MSE-ENEA “Ricerca di Sistema Elettrico” PAR 2009-2011, ha sviluppato catodi ad alto potenziale per batterie litio-ione, in particolare sono stati sintetizzati e caratterizzati tre diversi materiali catodici,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  e  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ , termicamente più stabili e quindi più sicuri degli ossidi dei metalli di transizione. Alcuni risultati di questo progetto sono pubblicati in [12]. Il gruppo di ricerca ha continuato a collaborare con ENEA fino ad oggi ed è tuttora coinvolto nel PAR 2019-2021 [13-15].

### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Laforgue, P. Simon *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(5), A645.
- [2] M. Mastragostino, F. Soavi, *J. Power Sources*, 2007, **174**, 89.
- [3] M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Power Sources*, 2008, **78**, 490.
- [4] C. Arbizzani, M. Biso *et al.*, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 1575.
- [5] S. Monaco, A.M. Arangio *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2012, **83**, 94.
- [6] F. Soavi, S. Monaco, M. Mastragostino, *J. Power Sources*, , 2013, **224**, 115.
- [7] S. Monaco, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Phys. Chem. Letters*, 2013, **4**, 1379.
- [8] C. Arbizzani, F. De Giorgio *et al.*, *J. Power Sources*, 2013, **238**, 17.
- [9] C. Arbizzani, F. Colò *et al.*, *J. Power Sources*, 2014, **246**, 299.
- [10] C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, *J. Power Sources*, 2014, **266**, 170.
- [11] G.B. Appetecchi, F. Croce *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 4126.
- [12] L. Damen, F. De Giorgio *et al.*, *J. Power Sources*, 2012, **218**, 250.
- [13] C. Arbizzani, L. Da Col *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**(10), A2174.
- [14] A. La Monaca, F. De Giorgio *et al.*, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 1272.
- [15] A. Terella, F. De Giorgio *et al.*, *J. Power Sources*, 2020, **449**, 227556.



PIER PAOLO PROSINI<sup>a</sup>, MARGHERITA MORENO<sup>a</sup>,  
GIOVANNI BATTISTA APPETECCHI<sup>b</sup>

ENEA, Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile  
Centro Ricerche Casaccia, S. Maria di Galeria (Roma)

<sup>a</sup>Unità Tecnica DTE-PCU-SPCT

<sup>b</sup>Unità Tecnica SSPT-PROMAS-MATPRO

gianni.appetecchi@enea.it

## LA VALUE CHAIN DELLE BATTERIE AL LITIO IN ENEA

*Dagli anni Ottanta, ENEA conduce programmi/progetti nel settore dei sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, in particolare batterie al litio, in collaborazione con università, enti di ricerca e industrie (nazionali e straniere). Il presente articolo illustra le attività, i progetti e la "value chain" in ENEA nell'ambito dei sistemi al litio.*

L'accumulo elettrochimico rappresenta un punto cardine nella transizione energetica che i Paesi maggiormente industrializzati, come l'Italia, stanno attraversando. Tale transizione vede il progressivo distacco da un'economia basata sui combustibili fossili a favore di una combinazione integrata di differenti tipologie di energie rinnovabili sia per applicazioni stazionarie che per autotrazione. L'ENEA è impegnata in questo percorso da diversi anni, accompagnando il Paese nello sviluppo e nell'adozione di tecnologie energetiche sostenibili. In particolare, l'Agenzia svolge un ruolo di primo piano sul tema dell'accumulo elettrochimico, con attività che coprono l'intera catena del valore: l'attenzione è rivolta non solo ai temi della sostenibilità e dell'economia circolare, ma anche a garantire il giusto posizionamento della filiera italiana delle batterie in Europa. Le attività di ricerca sulle batterie al litio - che ad oggi rappresentano la tecnologia di elezione, soprattutto per le applicazioni riguardo la mobilità e l'accumulo da fonti rinnovabili - in ENEA hanno avuto inizio circa 28 anni fa con un primo progetto integrato Italiano, il progetto ALPE (Accumulatore Litio-Polimero per Elettrotrazione) [1]. Questo progetto mirava a realizzare sistemi innovativi per lo stoccaggio elettrochimico dell'energia basati sull'uso del litio metallico accoppiato con un elettrolita polimerico solido. La ricerca sulle batterie al litio è continuata senza interruzione fino ad oggi grazie alle attività portate avanti nel quadro della Ricerca di Sistema Elettrico (RdS) [2] e di numerosi progetti europei. In particolare la RdS ha dato, in questi ultimi anni, un forte impulso alla ricerca sui sistemi di accumulo.

### La Ricerca di Sistema Elettrico

La RdS è un programma nazionale che prevede una serie di attività di ricerca e di sviluppo volte a ridurre il costo dell'elettricità per gli utenti finali, migliorare l'affidabilità del sistema e la qualità del servizio, e garantire al Paese le condizioni ottimali per una crescita sostenibile [2]. L'obiettivo finale del progetto è quello di sviluppare nuovi sistemi di accumulo e di integrare le attività di ricerca di base con quelle di sviluppo preindustriale, con un occhio sempre attento alla sicurezza dei sistemi. Per l'attuazione delle attività di ricerca, definite nei Piani triennali e nei Piani Operativi Annuali che ne fanno parte integrante, il Ministero dello Sviluppo Economico (MiSE) stipula Accordi di Programma (AdP) con ENEA, RSE SpA e CNR, che rappresentano i tre soggetti affidatari. A loro volta gli affidatari stipulano Accordi di Collaborazione con università italiane, riconosciute come competenti nel settore, che sono chiamate a partecipare allo svolgimento del programma di attività in qualità di co-beneficiari del contributo ministeriale. Il Primo AdP triennale è stato sottoscritto il 21 giugno 2007; da allora si sono succeduti altri quattro AdP senza soluzione di continuità fino ad oggi. La funzione di regolare l'accesso ai finanziamenti dei progetti di ricerca di interesse generale per il settore elettrico era affidata al Comitato di Esperti di Ricerca per il Settore Elettrico (CERSE), un team composto da 5 membri nominati dal MiSE. L'AdP ha finora prodotto una serie impressionante di risultati tra cui pubblicazioni, siti web e software (tutti disponibili dalla ho-



Oltre alle batterie agli ioni di litio, saranno condotte attività di ricerca su batterie post litio-ione, quali batterie sodio-ione e litio-zolfo, e sul riutilizzo delle batterie litio-ione al fine di assicurare ai dispositivi impiegati per l'elettrotrazione una "seconda vita" in applicazioni stazionarie (Fig. 1). Al programma di ricerca partecipano 12 tra dipartimenti universitari e centri di ricerca, appartenenti a 9 atenei italiani: l'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", il Politecnico di Torino, l'Università di Bologna Alma Mater Studiorum, l'Università degli Studi di Camerino, l'Università degli Studi di Napoli Federico II, l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" e l'Università di Pisa. Obiettivi del triennio 2019-2021 sono:

- i) investigazione dei fenomeni chimico-fisici ed elettrochimici che governano i sistemi di accumulo proposti;
- ii) realizzazione di prototipi di batteria;
- iii) comprensione dei processi di degrado delle batterie commerciali al fine di destinarle ad una seconda vita.

In particolare, si confida di ottenere significativi avanzamenti riguardo la densità energetica dei sistemi di accumulo rispetto le attuali batterie litio-ione. Ulteriori obiettivi riguardano la diffusione e disseminazione delle conoscenze, la progressione della ricerca italiana ed il trasferimento tecnologico all'industria nazionale.

## Progetti europei

Parallelamente ai programmi nazionali di ricerca e sviluppo, le attività ENEA sull'accumulo elettrochimico dell'energia sono state condotte, nell'arco degli ultimi vent'anni, anche nell'ambito di svariati progetti europei (Tab. 1), la cui evoluzione temporale è riportata nella Fig. 2.

All'interno di questi progetti l'Agenzia ha recitato un ruolo di primo piano svolgendo attività su

svariate tematiche, che vanno dallo sviluppo dei materiali alla preparazione dei componenti di cella sino alla realizzazione e caratterizzazione di dispositivi prototipali. La partecipazione a progetti/consorzi europei ha consentito all'Agenzia una vasta rete di collaborazioni con numerose università, enti di ricerca e industrie (nazionali e estere). La presenza sulla scena internazionale e l'autorità scientifica di ENEA è stata rafforzata con la partecipazione, in qualità di membro, al consorzio Battery 2030+ [9] e al Joint Programme EERA - Energy Storage [10]. Inoltre, il Cento Ricerche ENEA-Casaccia è sede dell'EIT Southern Material Co-location Centre.

Di particolare rilievo sono le attività condotte dall'Agenzia nell'ambito dei materiali elettrolitici innovativi, in particolare elettroliti polimerici (progetti ILLIBATT, GREENLION, MARS-EV, Si-DRIVE) e liquidi ionici (ILHYPOS, ILLIBATT, GREENLION, MARS-EV, Si-DRIVE) investigati in ENEA a partire, rispettivamente dalla metà degli anni Novanta e dal 2002 con la finalità di incrementare sicurezza e affidabilità del dispositivo finale. Le batterie litio-ione commerciali impiegano elettroliti a base di solventi organici volatili e infiammabili che, in caso di aumento incontrollato della temperatura interna e/o abuso termico/elettrico, possono condurre a incendio/deflagrazione del dispositivo. Queste problematiche hanno spinto la ricerca verso lo svilup-

Acronimo	Titolo	N° Grant
ILHYPOS	Ionic Liquid-based <b>HY</b> brid <b>PO</b> wer <b>S</b> upercapacitors	518307
ILLIBATT	Ionic Liquid-based <b>L</b> ithium <b>BAT</b> teries	STRP033181
HELIOS	<b>H</b> igh <b>E</b> nergy <b>L</b> ithium- <b>IO</b> n <b>S</b> torage solutions	233765
HCV	<b>H</b> ybrid <b>C</b> ommercial <b>V</b> ehicle	SST2008315
GREENLION	Eco-manufacturing of <b>GREEN</b> Lithium <b>ION</b> batteries	285268
MARS-EV	<b>M</b> aterials <b>A</b> geing <b>R</b> esistant li-ion high energy <b>S</b> torage for the <b>E</b> lectric <b>V</b> ehicle	609201
ECO COM'BAT	<b>ECO</b> logical <b>COM</b> posites for high-efficient li-ion <b>BAT</b> teries	SGA2016/1
Si-DRIVE	Silicon Alloying anodes for high energy <b>D</b> ensity batteries comprising lithium <b>R</b> ich cathodes and safe <b>I</b> onic liquid based electrolytes for enhanced <b>H</b> igh <b>V</b> oltag <b>E</b> performance	SEP210512847
3beLiEvE	Delivering the <b>3b</b> generation of LNMO cells for the <b>xEV</b> market of 2025 and beyond	875033

Tab. 1. Sommario dei principali progetti europei sui materiali per batterie al litio in ENEA

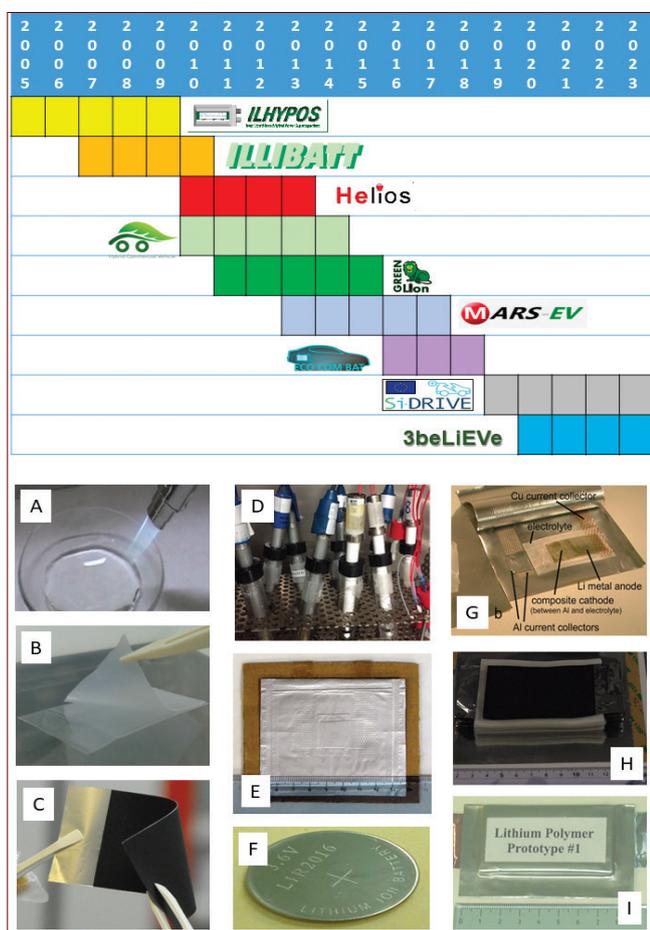
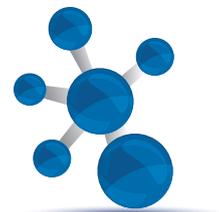


Fig. 2 - Pannello superiore: evoluzione temporale dei progetti europei sui materiali per sistemi di accumulo al litio in ENEA. Pannello inferiore: materiali/componenti/dispositivi/facilities realizzati da ENEA nell'ambito dei progetti europei: A) liquido ionico; B) elettrolita polimerico; C) elettrodo composito; D) celle conduttimetriche; E) pouch-cell sottovuoto; F) coin-cell; G) cella Li/elettrolita polimerico/catodo composito; H) prototipo batteria  $\text{Li}_5\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /liquido ionico/ $\text{LiFePO}_4$  (1 A h); I) prototipo batteria Li/ elettrolita polimerico/ $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,6 A h)

po di materiali alternativi dotati di elevata sicurezza intrinseca, tra cui elettrolitici polimerici (membrane conduttrici a ioni litio, prive di componenti liquidi, in cui il polimero svolge il ruolo di solvente [11]) e liquidi ionici (sali fusi alla temperatura ambiente, non-volatili ed ininfiammabili) proposti come solventi elettrolitici alternativi a quelli convenzionali [12]. ENEA ha avuto un ruolo pionieristico nel proporre e sviluppare procedure di preparazione completamente innovative, e a basso impatto ambientale, per tali materiali/componenti, tra cui processi “solvent-free” di pressofusione/estrazione per elettroliti solidi polimerici (sin dal 1998) ed elet-

trodi compositi (ILLIBATT) [13] e sintesi di liquidi ionici (ILHYPOS, ILLIBATT) in solventi acquosi (sin dal 2005) [14].

Gli studi condotti in ENEA hanno riguardato sia la conoscenza di base (controllo di qualità, misure spettroscopiche, proprietà termiche/chimico-fisiche/elettrochimiche) che comportamentale (studio interfase, compatibilità con elettrodi, test in cella) al fine di una loro applicazione ottimale in dispositivi elettrochimici (pannelli A-F in Fig. 2). In particolare, a partire dal progetto ILLIBATT (2007), è stata mostrata che l’aggiunta di liquidi ionici incrementa considerevolmente la conduzione ionica degli elettroliti polimerici, rendendo operative le batterie litio-polimero alla temperatura ambiente [13]. Le prestazioni dei liquidi ionici come componenti elettrolitici innovativi sono state comprovate con successo in molteplici varietà di anodi tra cui litio metallico (ILLIBATT), grafite (ILLIBATT, GREELION, MARS-EV),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (ILLIBATT), silicio (GREELION) e catodi a base di  $\text{LiFePO}_4$  (ILLIBATT) e NMC (GREELION, MARS-EV). A tal proposito, ENEA ha realizzato e caratterizzato celle in scala di laboratorio (Fig. 2G, progetti ILLIBATT, GREELION, MARS-EV) sino a prototipi di batteria (Fig. 2H-I) aventi capacità pari a 1 Ah [15].

Nell’ambito dei consorzi europei l’Agenzia si è occupata (2010-2018) di test elettrici (ILHYPOS, HCV, MARS-EV) e di “invecchiamento” (HELIOS, HCV, GREENLION) [16] su prototipi “up-scaled” di batteria litio-ione sino a 50 Ah, collaborando alla stesura di opportuni protocolli di misura. Test vibrazionali sono stati eseguiti su moduli di batteria aventi contenuto energia sino a 730 Wh (HCV, GREELION).

Riguardo la sostituzione dei cosiddetti “raw materials”, ENEA (2016-2018) ha operato nel progetto ECO COM’BAT (scale-up industriale di materiali sostituenti innovativi) conducendo caratterizzazioni chimico-fisiche all’interfase elettrolita/elettrodo, con particolare riguardo al loro invecchiamento nel corso del tempo e dei cicli di carica/scarica.

Nel progetto tuttora in corso (Si-DRIVE) sono sotto investigazione nuovi elettroliti (liquidi e/o solidi), a base di liquidi ionici, che dovranno operare con anodi di silicio e un catodo a base di ossidi misti Ni-Mn (privi di cobalto) al fine di realizzare batterie

per trazione elettrica avente densità di energia pari a  $450 \text{ Wh kg}^{-1}$  e in grado di operare per 4.000 cicli. L'ultimo progetto in ordine di tempo (3beLiEVe), appena iniziato, apre una nuova linea di attività nata dalla collaborazione di più laboratori di ENEA (Casaccia e Frascati) e che riguarda l'uso di sensori intelligenti nonché la loro integrazione a livello di cella.

Nell'ambito di questi progetti europei sono state prodotte da ENEA oltre 50 pubblicazioni e 70 presentazioni a congressi scientifici.

## La "Value Chain" sulle batterie in ENEA

Negli ultimi anni si è assistito ad un fiorire di iniziative internazionali e, soprattutto, europee, nel campo delle batterie. Questo grande interesse ha trovato riscontro nella confluenza di molti laboratori dell'ENEA su argomenti relativi all'intera catena del valore delle batterie. Nasce così, su iniziativa di uno dei laboratori "storici" per le batterie (Sviluppo Processi Chimici e Termofluidodinamici, SPCT), il gruppo informale "ENEA Batteries Value Chain" (EBVC). Tale gruppo racchiude ben 11 laboratori di 3 diversi dipartimenti posizionati lungo tutta la catena del valore (Fig. 3). Il cuore delle attività su nuovi sistemi per l'accumulo elettrochimico e la loro caratterizzazione, sia per l'applicazione stazionaria che per la mobilità elettrica, sono state portate avanti da molti anni all'interno del Dipartimento Tecnologie Energetiche (DTE). In particolare, il laboratorio SPCT è da sempre stato

promotore dei progetti (nazionali ed europei) per quanto riguarda lo sviluppo di materiali e sistemi di accumulo elettrochimico innovativi, nonché per le attività di gestione termica dei sistemi. L'altro laboratorio storico, il laboratorio Sistemi e Tecnologie per la Mobilità e l'Accumulo (STMA), è invece impegnato in progetti e commesse su testing di moduli e pacchi batterie con particolare riguardo alla sicurezza, ai fenomeni di invecchiamento e alla possibilità di dare una seconda vita ai pacchi batterie utilizzandole in situazioni meno gravose (second life). Sempre nel dipartimento DTE è presente il cosiddetto "virtual lab" che ha a disposizione le facilities computazionali di ENEA (seconda in Italia come potenza di calcolo) per lo studio dei materiali attraverso la simulazione. Lo studio dei materiali per applicazioni in batterie è portato avanti anche in alcuni laboratori del Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali (SSPT), come ad esempio il laboratorio MATPRO che unisce la grandissima esperienza dei suoi ricercatori a strumentazioni di avanguardia sia nel campo dei liquidi ionici e degli elettroliti polimerici che in quello della sintesi di materiali e membrane attraverso l'elettrofilatura.

Nel centro ENEA di Portici è invece presente il laboratorio Nanomateriali e Dispositivi (NANO), in cui l'esperienza nel campo della stampa rotocalco sviluppata per la deposizione di film sottili è stata applicata con successo alla produzione di elettrodi per batterie al litio.

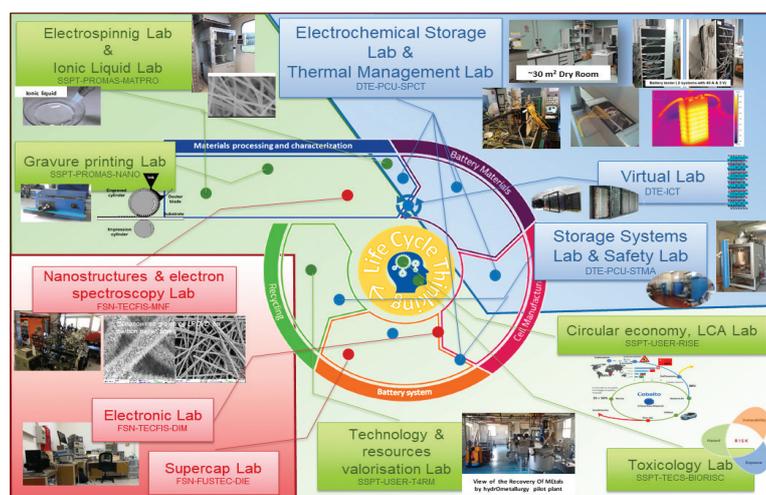
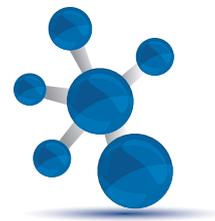


Fig. 3 - "Value Chain" delle batterie al litio in ENEA

Nel campo della "circular economy" e della valorizzazione delle risorse, il dipartimento SSPT vanta due laboratori all'avanguardia: il laboratorio RISE, per l'LCA (LCC, SLCA) e analisi dei flussi dei materiali dalle materie prime al riciclo, e il laboratorio T4RM per il riciclo dei materiali (con un impianto pilota per il recupero dei metalli). Sempre nello stesso dipartimento è a disposizione un laboratorio di tossicologia per valutare gli effetti sulla salute dei nuovi materiali. Infine, nel dipartimento di fusione nucleare (FSN) a Frascati, sono attivi in EBVC ben tre laboratori: MNF (Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica) per quanto riguarda la produzione di nanostrutture



come materiali attivi negli elettrodi; il Laboratorio Diagnostiche e Metrologia (DIM), che mette la grandissima competenza dei suoi ricercatori nel campo dell'elettronica di controllo e della gestione dei sensori a servizio delle batterie; DIE è invece il laboratorio di Diagnostica e Ingegneria Elettrica dove vengono studiati i supercapacitori per applicazioni di ausilio al reattore.

Questa iniziativa ha portato i vari ricercatori a collaborare in maniera più proficua fra di loro e a massimizzare gli sforzi. I primi risultati, dopo appena un anno di vita, hanno già ripagato le attese: un progetto europeo finanziato (3beLiEve) e altri due in fase di scrittura/valutazione, senza contare le sinergie e le partecipazioni incrociate a workshop e ai gruppi di lavoro nella piattaforma europea ETIP Batteries [17].

### Conclusioni e prospettive

Nell'ambito della tecnologia al litio e, particolarmente, in quelle post litio-ione, c'è tuttora ampio spazio per ricerca e investigazione di nuovi materiali, sia elettrodici che elettrolitici, con prestazioni ancora più elevate e minore impatto ambientale. È noto, difatti, che la possibilità di disporre di efficienti sistemi per l'accumulo dell'energia consentirà una sempre più efficiente gestione e distribuzione dell'energia e, parimenti, l'affermazione definitiva delle fonti rinnovabili e della trazione elettrica. Prospettiva di ENEA, per il prossimo futuro, è quella di proseguire e ampliare il parco di attività sulle tecnologie al litio e post litio-ione, mantenendo e rafforzando, al contempo, le "expertise" acquisite (con particolare riguardo per la "value chain") con il fine ultimo di apportare ulteriori avanzamenti nella tecnologia dell'accumulo elettrochimico dell'energia.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] M.C. Borghini, M. Mastragostino *et al.*, *Autom. Energia Inform.*, 1998, **85**, 62.
- [2] <http://www.ricercadisistema.it/#/>
- [3] [https://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/lenergia/ricerca-di-sistema-elettrico/publicazioni](https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/lenergia/ricerca-di-sistema-elettrico/publicazioni)
- [4] P.P. Prosini, M. Carewska *et al.*, *Materials*, 2019, **12**, 1074.
- [5] F. Ortenzi, M. Pasquali *et al.*, *Energies*, 2019, **12**, 2348.
- [6] G. Tarquini, M. Di Carli *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **317**, 170.
- [7] A. La Monaca, F. De Giorgio *et al.*, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 1272.
- [8] P.P. Prosini, M. Carewska *et al.*, *Solid State Ionics*, 2015, **283**, 145.
- [8] P.P. Prosini, C. Cento *et al.*, *Solid State Ionics*, 2015, **274**, 34.
- [9] <https://battery2030.eu/>
- [10] <https://eera-es.eu/>
- [11] S. Passerini, M. Montanino, G.B. Appetecchi, Lithium Polymer Batteries based on Ionic Liquids, in *Polymers for Energy Storage and Conversion*, V. Mittal (Ed.), John Wiley and Scrivener Publishing, 2013.
- [12] G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Ionic Liquid-based Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries, in *Ionic Liquids Science and Applications*, ACS Symposium Series 1117, A.E. Visser, N.J. Bridges R.D. Rogers (Eds.), Oxford University Press, American Chemical Society, Washington, DC, 2013.
- [13] G.-T. Kim, G.B. Appetecchi *et al.*, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 861.
- [14] M. Montanino, F. Alessandrini *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2013, **96**, 124.
- [15] G.-T. Kim, S.S. Jeong *et al.*, *J. Power Sources*, 2012, **199**, 239.
- [16] N. Loeffler, G.-T. Kim *et al.*, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 3581.
- [17] <https://www.eera-set.eu/eu-projects/batteries-europe/>

### The Lithium Battery Value Chain at ENEA

Since the Eighties, ENEA has been running programs/projects in the field of the electrochemical energy storage systems, in particular lithium batteries, in collaboration with universities, research institutes and industries (national and foreign). This article describes the activities, projects and the "value chain" at ENEA in the field of the lithium battery systems.



## LA PRODUZIONE DI BATTERIE LITIO-IONE IN ITALIA

*Il primo progetto industriale di produzione di celle e batterie litio-ione in Italia è quello di SERI. Insieme alle controllate FAAM e Lithops, SERI ha installato il primo impianto di produzione di massa in Italia, con avvio previsto ad aprile 2020, e ha visto l'approvazione del proprio progetto IPCEI, finalizzato all'avvio di una giga-factory in Italia per la produzione di celle di nuova generazione per il settore automotive e il riciclo delle batterie a fine vita.*



Fig. 1 - Foto scattate durante la produzione di celle litio-ione sulla linea pilota di Lithops

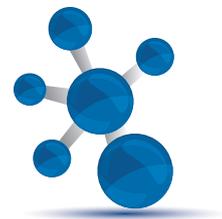
SERI è un Gruppo quotato sul mercato principale di Borsa Italiana (MTA) ed opera lungo l'intera filiera degli accumulatori elettrici, con la *mission* di accelerare la transizione energetica globale verso la sostenibilità, con un modello di economia circolare. Fondata nel 1999 dalla famiglia Civitillo, inizialmente come società di ingegneria, SERI è cresciuta velocemente (CAGR Ricavi 2000-2019 +33%) nel corso degli anni in seguito ad una serie di acquisizioni lungo la filiera degli accumulatori elettrici al piombo. Nel 2019 il Gruppo fattura circa 180 M€ e ha 715 dipendenti in 15 stabilimenti in Italia, Polonia, Francia e Cina (oltre 2 centri di ricerca e sviluppo nel mondo della plastica e delle batterie).

Nel 2000 SERI inizia le attività di progettazione e costruzione di impianti chiavi in mano per il recupero di batterie esauste, sviluppando un *know-how* importante nella lavorazione del piombo e delle materie prime plastiche (recuperate dalle batterie), avviando

anche la produzione di compound plastici rigenerati in PP.

Nel corso degli anni il Gruppo acquisisce due importanti *player* internazionali attivi nella lavorazione di materiale plastico, focalizzati sulla produzione di componenti in plastica per batterie (cassette, coperchi ed accessori) e di tubi e raccordi per il settore idrotermosanitario, ai quali SERI forniva il materiale plastico.

Nel 2013 viene acquisita la FAAM, una realtà leader nel settore della produzione di batterie piombo-acido e assemblaggio di batterie litio-ione per applicazioni industriali e automotive, chiudendo la filiera a valle. SERI vende le batterie al piombo sul mercato, recupera quelle esauste attraverso i vari service presenti sul territorio e le rimette nel ciclo produttivo recuperando il piombo (utilizzato per le nuove batterie) e la plastica (utilizzata per la materia prima e le cassette per le batterie).



FAAM già dal 2004 aveva iniziato lo sviluppo e la produzione di batterie litio-ione. Partendo da celle acquistate sul mercato asiatico, FAAM sviluppa internamente un'estesa esperienza con chimiche e formati di cella diversi. L'attività di sviluppo si è concentrata sull'elaborazione di algoritmi proprietari per il *sorting* e l'accoppiamento delle celle, necessari a selezionare, all'interno dei batch forniti dai produttori, le celle maggiormente simili tra loro, al fine di realizzare sistemi di batterie bilanciati nel tempo.

FAAM nel corso degli anni realizza un proprio sistema di *Battery Management System* (BMS), testandolo con diversi partner industriali e sviluppando soluzioni complete per diverse applicazioni.

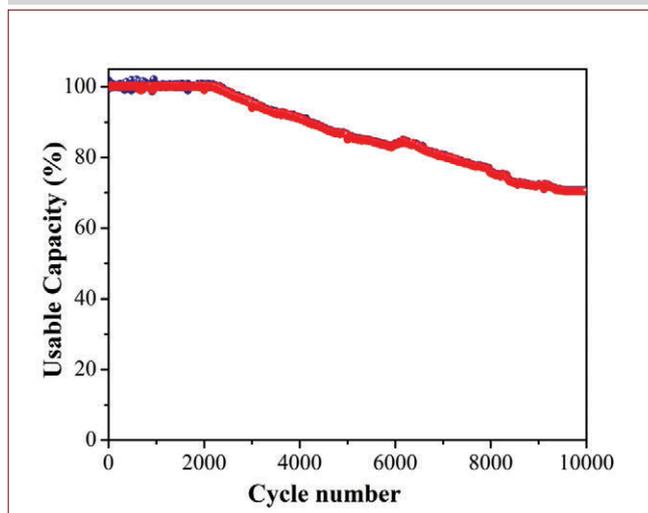
In particolare FAAM ha realizzato sistemi che operano in settori industriali molto differenti tra loro, con diverse richieste in termini di prestazioni, condizioni operative, fattori di forma, vibrazioni, ingombri, sicurezza e raffreddamento. Tra i progetti più importanti vale la pena citare la fornitura di quasi 30 batterie per gli autobus elettrici della linea STAR di Torino, operata da GTT, a partire dal 2008 e tutt'oggi ancora operanti. Oltre a questa esperienza, FAAM ha maturato un *know-how* in diverse altre applicazioni industriali, quali i grandi sistemi di accumulo a servizio delle fonti rinnovabili e applicazioni specifiche per settori di nicchia (militare).

FAAM ha sviluppato nel corso del tempo diverse importanti partnership con primari attori industriali ed accademici italiani ed europei.

Nel 2015 viene acquisita Lithops, una delle prime società europee di R&D focalizzate sulla realizzazione di celle litio-ione innovative su scala pilota. Lithops è una società fondata a Torino nel 2010, che ha installato il primo impianto pilota in Italia per la produzione e la caratterizzazione di celle litio-ione (tipo *soft pouch*, ossia con involucro esterno costituito da materiale multistrato flessibile e non rigido come ad esempio nel caso delle celle cilindriche; le celle Lithops presentano formato industriale di dimensioni B5). L'impianto pilota è costituito da circa 600 mq di camere anidre, con punto di rugiada fino a  $-60^{\circ}\text{C}$ , in cui è installata una linea completa per la preparazione di elettrodi e celle: miscelatori di diversa taglia (da 1 L a 30 L) e con diverse caratteristiche; apparecchiatura per la deposizione degli elettrodi con forno di 4 m di lunghezza; calandra da 5 t/cm<sup>2</sup>;



Fig. 2 - Cella da 3 Ah prodotta in Lithops: cicli di carica e scarica a 10C, 25 °C



linea di taglio automatica; linea di assemblaggio celle *pouch* semi-automatica; unità di formazione e test delle celle con camera climatica. Le apparecchiature hanno caratteristiche simili a quelle di un impianto di produzione di massa, pertanto permettono di affrontare tutte le difficoltà legate allo scale-up dei processi dal livello di laboratorio a quello industriale (utilizzando diversi materiali, ricette, procedure) e maturare conoscenze sul funzionamento delle macchine e sui parametri che possono influenzare le prestazioni della cella (e di conseguenza su quali andare ad agire per ottenere i risultati desiderati).

Il personale di Lithops è costituito da ricercatori con competenze di chimica, elettrochimica, fisica, scienze dei materiali e ingegneria e da tecnici specializzati nella conduzione di apparecchiature per la produzione di celle litio-ione. Tutto il personale di Lithops si è formato in Italia, presso le università e i centri



Fig. 3 - Foto della linea produttiva installata a Teverola

di ricerca del territorio e tramite l'operatività sull'impianto pilota.

Nel corso degli anni Lithops ha instaurato partnership con università, centri di ricerca, produttori di materiali e produttori di apparecchiature in Europa, Asia ed America e ha sviluppato tecnologie proprietarie con diversi materiali attivi. Il focus principale è sull'utilizzo del litio-ferro-fosfato come materiale catodico, scelto per le sue proprietà intrinseche, che lo rendono particolarmente attraente per diverse applicazioni: assenza di metalli pesanti; alta stabilità termica; adatto ad applicazioni sia di energia sia di potenza; basso costo. Con questo materiale, viene sviluppata in Lithops una cella pouch in grado di lavorare a 10C in carica e scarica (carica e scarica in 6 minuti)\*, con una durata decisamente superiore a quella della maggioranza delle celle commerciali: test effettuati presso i laboratori del Politecnico di Torino hanno mostrato una durata di oltre 10.000 cicli di carica e scarica a 10C, mantenendo ancora circa il 70% della capacità iniziale della cella.

L'integrazione delle esperienze e del *know-how* proveniente da Lithops con quello di FAAM ha permesso di creare all'interno di SERI una realtà operante nelle batterie litio-ione altamente verticalizzata. FAAM e Lithops si integrano, infatti, alla perfezione nella realizzazione di sistemi di accumulo litio-ione potendo mettere a fattor comune competenze che variano dalla scelta dei materiali attivi da utilizzare all'interno di una cella litio-ione ai sistemi di controllo che governano un pacco batteria. Tale condivisione è propedeutica al disegnare sistemi innovativi e si-

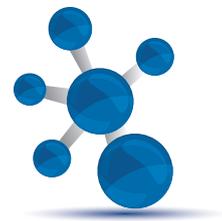
curi, potendo controllare l'intero processo di sviluppo, ingegnerizzazione e produzione.

Attraverso le acquisizioni di FAAM e Lithops, SERI diventa un membro esecutivo di EBA (European Battery Alliance) ed è oggi coinvolta in diversi progetti di R&D per la realizzazione di celle di generazione futura. All'interno dell'EBA, FAAM collabora alla piattaforma Batteries Europe, organismo che nella volontà della Commissione Europea si pone come il "one-stop shop" per lo sviluppo e crescita della filiera delle batterie litio-ione. In particolare FAAM è co-chair all'interno del Working Group 4 sul manufacturing.

Nel 2017 il Gruppo si quota in Borsa ed acquisisce il complesso di Teverola (Caserta) da Whirlpool Corporation, dove realizza un investimento di circa 55 M€ di cui circa 37 M€ finanziati da Invitalia (17 M€ a fondo perduto) per realizzare, attraverso FAAM, il primo stabilimento di produzione di celle e batterie litio-ione in Italia, con una capacità iniziale di circa 300 MWh, per applicazioni industriali, stazionarie, militari e navali. L'avvio è previsto per aprile 2020, con la produzione di celle e batterie di generazione 1 sviluppate presso i centri di ricerca del Gruppo, basate su litio-ferro-fosfato come catodo. Rispetto ad altri processi produttivi utilizzati nelle batterie litio-ione, FAAM impiegherà esclusivamente acqua come solvente nei processi di preparazione degli elettrodi (anziché i comuni solventi organici), andando così a ridurre sensibilmente l'impatto ambientale della produzione.

La linea di Teverola rappresenta lo stato dell'arte attuale per quanto riguarda le attrezzature e i mac-

Per 1C si intende la corrente necessaria per caricare o scaricare completamente una batteria in 1 h. Ad esempio, per una cella da 3 Ah, 1C corrisponderà a una corrente di 3 A. Quindi, C/10 indica la corrente per caricare o scaricare la batteria in 10 h (0,3 A nel caso della cella da 3 Ah), 10C per caricare o scaricare la batteria in 0,1 h = 6 min (30 A nel caso della cella da 3 Ah).



chinari scelti. FAAM ha utilizzato, ove possibile, principalmente fornitori europei e, attraverso la controllata Plant, ha integrato l'intera linea di produzione all'interno di un sistema conforme ai dettami di Industria 4.0.

La produzione si sviluppa all'interno di una struttura realizzata appositamente per lavorare in condizioni controllate in termini di temperatura ed umidità. L'intero reparto di assemblaggio celle è ospitato in camera anidra disegnata su specifica FAAM.

A regime si prevede di impegnare circa 75 operai specializzati oltre al personale indiretto.

Come nel piombo, anche nel litio SERI punta a replicare il modello di economia circolare, dalla produzione del materiale attivo al recupero (tecnologia ancora largamente inesplorata per le batterie litio).

A monte, dal 2018, vi è una *joint venture* con la società governativa argentina della Provincia di Jujuy, allo scopo di trasformare in materia attiva il carbonato di litio derivante dal 5% del diritto di estrazione che il Governo si è riservato sulle concessioni nei laghi salati argentini (oltre l'85% della produzione mondiale di carbonato è in quell'area).

Nello stesso anno il Gruppo ha iniziato anche delle collaborazioni con partner accademici e industriali per lo sviluppo di una tecnologia di riciclo delle batterie a fine vita, basata su un processo idrometallurgico. SERI ha già esperienza con tali tipi di processi, avendo sviluppato internamente un processo idrometallurgico per il recupero del piombo dalle batterie piombo-acido.

Nel 2019 il Gruppo presenta alla Commissione Europea ed al MISE un progetto di ricerca, sviluppo ed industrializzazione di celle litio-ione di futura generazione. Il progetto europeo, denominato IPCEI (Important Projects of Common European Interest), ha come obiettivo quello di sostenere la creazione di una filiera europea di batterie litio-ione, coinvolgendo 32 imprese, di cui 5 italiane, per un contributo a fondo perduto complessivo di oltre 3,2 miliardi di euro. Il contributo pubblico italiano ammonta a 450 M€, di cui 427 M€ sono stati concessi a FAAM. L'IPCEI sulle batterie è la risposta eu-

ropea al crescente fabbisogno di batterie litio-ione di nuova generazione per supportare la transizione verso un'economia decarbonizzata, fulcro del New Green Deal europeo. All'interno di questo processo le batterie sono state identificate come una *key-enabling technology* necessaria. L'Europa non può quindi dipendere esclusivamente da forniture e filiere di Paesi terzi ma deve dotarsi di una propria industria.

Il progetto di FAAM, della durata di 7 anni (2020-2027), ha quindi come obiettivo la realizzazione di un secondo stabilimento a Teverola, della capacità a regime di oltre 2,5 GWh (stabilimento di circa 280 mq complessivi, di cui 80 mq coperti) e dedicato al mondo automotive, per la produzione di celle litio-ione di generazione 3b (catodi ad alta energia, anodi a base di silicio) e di generazione 4 (batterie allo stato solido).

Il progetto prevede un'intensa attività di sviluppo, in collaborazione con partner accademici e industriali (produttori di materiali e apparecchiature, progettisti, utilizzatori finali), per coprire efficacemente tutti gli aspetti legati all'industrializzazione di questi nuovi prodotti: produzione di materiali attivi, elettroliti e additivi stabili, sicuri e performanti; sviluppo di formulazioni degli elettrodi e di design della cella che rispondano alle esigenze del mercato automotive, in

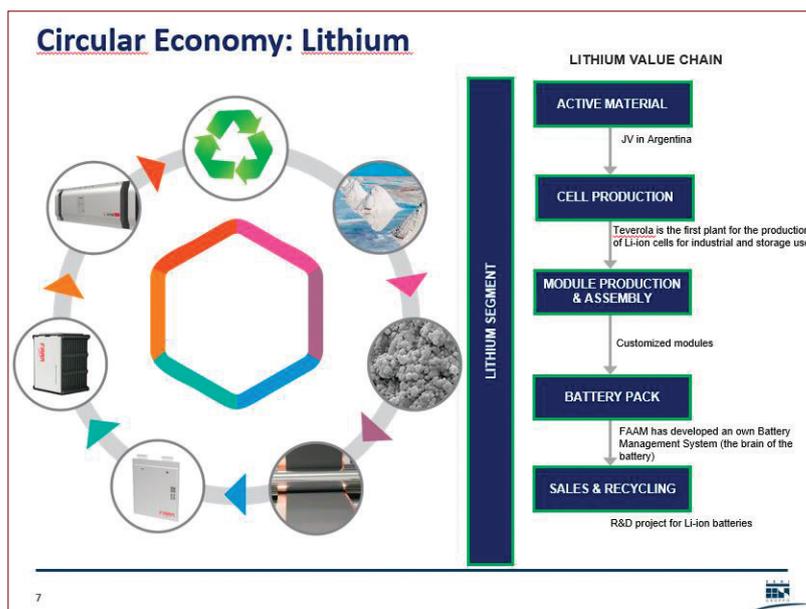


Fig. 4 - Progetto circolare di SERI per lo sviluppo di una filiera sostenibile per le batterie litio-ione

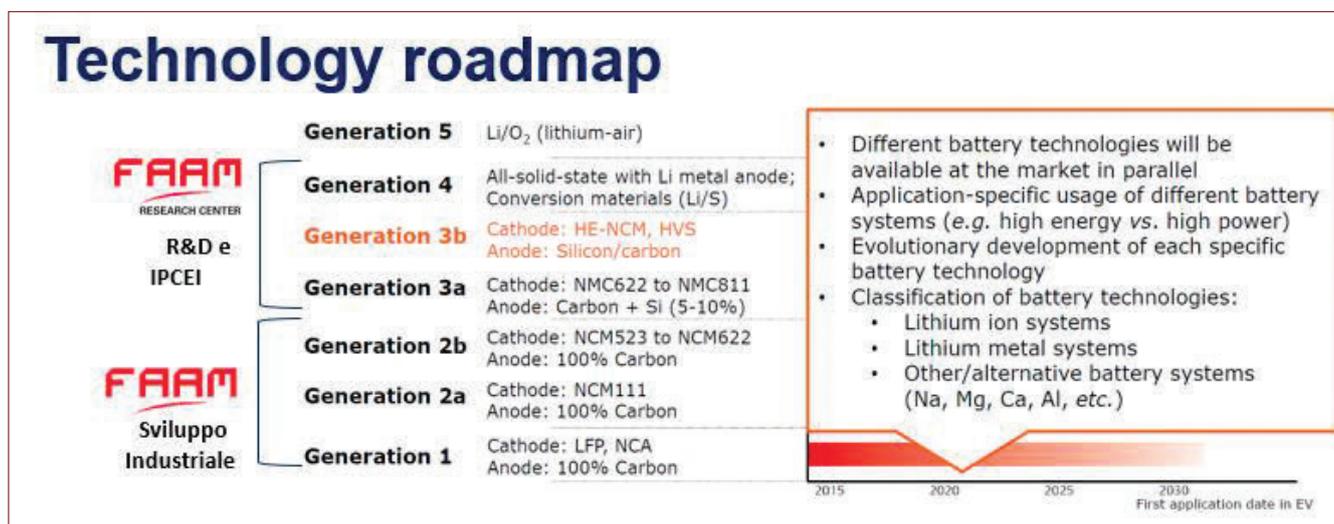


Fig. 5 - Technology Roadmap della Comunità Europea e programma di sviluppo di FAAM

termini di prestazioni (densità di energia, velocità di carica/scarica...), sicurezza e costo; “ecodesign” di cella, modulo e batteria, in modo da rendere facilmente riutilizzabile o riciclabile la batteria a fine vita; progettazione e realizzazione di apparecchiature di nuova generazione per la produzione di elettrodi, celle e moduli, in grado di massimizzare la qualità del prodotto e di incrementare la produttività rispetto a quella degli attuali macchinari, in modo da facilitare il raggiungimento degli obiettivi di qualità e costo del prodotto finale; sviluppo di nuovi algoritmi di sorting e testing delle celle che permettano di ridurre i tempi di test al termine della linea produttiva (incrementando quindi la produttività e riducendo gli spazi occupati dall’impianto) e al contempo ottimizzare l’accoppiamento delle celle nel modulo; elaborazione di algoritmi di controllo e gestione della batteria per progettare e ottimizzare il BMS in funzione dell’applicazione finale. Come già realizzato sull’impianto di Teverola di prossimo avvio, uno degli obiettivi di FAAM è quello di sviluppare tutte le formulazioni elettrodiche in fase acquosa anziché organica: si tratta di un obiettivo ambizioso, poiché gran parte dei materiali ad oggi in commercio non sono ancora stabili in acqua.

Rispetto al progetto in corso a Teverola, l’IPCEI per FAAM rappresenta una grande sfida industriale. Il mercato di sbocco, automotive, pone infatti ostacoli completamente diversi rispetto a quelli affrontati finora sul mercato industriale e militare, non solo in termini di tecnologia ma soprattutto in termini di

volumi produttivi. Tuttavia tale progetto rappresenta anche una grande opportunità non solo per il gruppo SERI ma per l’intero sistema Italia: la presenza di una prima gigafactory fungerà infatti da attrattore per altri possibili investitori esteri e come acceleratore per le altre aziende ed Enti di ricerca operanti sul territorio. Una componente fondamentale dei progetti IPCEI è quello di generare effetti di “spill-over”, ovvero di favorire la crescita di competenze all’interno di un settore grazie alla nascita di un polo produttivo assente finora.

La parte conclusiva del progetto IPCEI di FAAM prevede lo sviluppo e l’implementazione di una tecnologia per il riciclo di batterie litio-ione a fine vita, basata sui processi oggetto di studio presso il Gruppo negli ultimi anni: con queste attività, SERI intende chiudere il ciclo delle batterie litio-ione secondo il modello circolare già sviluppato per le batterie al piombo.

### The Production of Lithium Ion Batteries in Italy

The first Italian industrial project for the production of lithium-ion cells and batteries belongs to SERI. Together with the subsidiaries FAAM and Lithops, SERI has installed the first mass production in Italy, with start-up expected in April 2020, and has obtained approval for its IPCEI project, aiming at the start-up of a giga-factory in Italy for the production of next generations cell for automotive applications and the recycling of end-of-life batteries.



MATTIA BARTOLI<sup>a</sup>, NICOLA COMISSO<sup>b</sup>, CHIARA FERRARA<sup>c</sup>,  
CLAUDIO GERBALDI<sup>a</sup>, GIUSEPPINA MELIGRANA<sup>a</sup>, MARCO MUSIANI<sup>b</sup>, PIERCARLO MUSTARELLI<sup>c</sup>,  
ENRICO NEGRO<sup>d</sup>, GIOELE PAGOT<sup>d</sup>, BEATRIX PETROVIČOVÀ<sup>e</sup>, ELIANA QUARTARONE<sup>f</sup>,  
RICCARDO RUFFO<sup>c</sup>, SAVERIA SANTANGELO<sup>e</sup>, PAOLO SGARBOSSA<sup>d</sup>, CRISTINA TEALDI<sup>f</sup>,  
LOURDES VAZQUEZ-GOMEZ<sup>b</sup>, KETI VEZZU<sup>d</sup>, VITO DI NOTO<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Gruppo di Materiali Applicati ed Elettrochimica (GAME Lab), Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT), Politecnico di Torino

<sup>b</sup>Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia (ICMATE) del Consiglio Nazionale delle ricerche (CNR), Padova

<sup>c</sup>Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca

<sup>d</sup>Sezione di Chimica per le Tecnologie (ChemTech), Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Padova

<sup>e</sup>Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali (DICEAM), Università "Mediterranea" di Reggio Calabria

<sup>f</sup>Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Pavia  
vito.dinoto@unipd.it

## CHE COSA C'È AL DI LÀ DELLE BATTERIE AL LITIO IONE?

**Le batterie di nuova generazione, necessarie a sostenere la transizione energetica, richiedono progressi che possono essere conseguiti solo ripensando in maniera radicale la chimica dei materiali funzionali utilizzati. La ricerca mira a ridurre l'uso di materie prime strategiche (Li, Co), ricorrendo invece ad elementi abbondanti, quali Na, Mg, Al, nel rispetto dei principi dell'economia circolare.**

L'economia energetica globale sta andando incontro ad una radicale transizione verso la produzione di elettricità a partire da fonti rinnovabili, che sono intermittenti e danno luogo a notevoli sfasamenti, sia spaziali sia temporali, tra la disponibilità di energia ed il suo utilizzo. Il settore dei trasporti sta subendo un massiccio processo di elettrificazione atto a ridurre sia le emissioni di gas-serra sia la dipendenza dai combustibili fossili, quali il petrolio. Le tecnologie di conversione e stoccaggio elettrochimico di energia, con particolare riferimento alle batterie, giocano un ruolo-chiave al fine di sostenere tali radicali mutamenti. Infatti, le batterie agli ioni di litio (LIB) sono i sistemi preferiti per garantire l'accumulo di grandi quantità di energia con alta efficienza ed

una facile trasportabilità [1]. Sebbene siano stati intrapresi molti studi per aumentare l'accumulo di energia delle LIB, i livelli finora raggiunti non sono ancora adeguati a soddisfare le necessità di molti dispositivi sia in termini di efficienza economica sia di sicurezza. L'Unione Europea e gli altri governi hanno a tutt'oggi delineato le direzioni di ricerca

Cell Generation	Cell Chemistry	
Generation 5	Li/O <sub>2</sub> (lithium-air)	future
Generation 4	All-solid-state with lithium anode Conversion materials (primarily lithium-sulfur)	
Generation 3b	Cathode: HE-NMC, HVS (high-voltage spinel) Anode: silicon/carbon	2025
Generation 3a	Cathode: NMC622 to NMC811 Anode: carbon (graphite) + silicon component (5-10%)	
Generation 2b	Cathode: NMC532 to NMC622 Anode: carbon	current
Generation 2a	Cathode: NMC111 Anode: carbon	
Generation 1	Cathode: LFP, NCA Anode: carbon	

Fig. 1 - Prestazioni elettrochimiche attese per batterie a base di chimiche post-litio [2]

da intraprendere e gli obiettivi da raggiungere nel prossimo futuro (Fig. 1) [2].

Le strade da percorrere sono sostanzialmente due:

- i) migliorare le prestazioni di batterie basate sul litio;
- ii) sviluppare batterie fondate su chimiche completamente innovative ricorrendo ad elementi diversi dal litio e che siano poco costosi e molto abbondanti nella crosta terrestre.

Nel primo caso, l'obiettivo da raggiungere è lo sviluppo di sistemi che utilizzino litio metallico all'anodo e catodi altamente performanti senza metalli tossici e rari come il cobalto. Inoltre, i moderni elettroliti liquidi dovranno essere sostituiti da nuovi materiali di stato solido, non infiammabili. Nel secondo percorso, gli elementi più adatti a sostituire il litio sono il sodio, il magnesio, il potassio, il calcio, l'alluminio ed altri.

Per lo sviluppo delle batterie del futuro bisogna anche considerare altri aspetti che sono di cruciale importanza, tra cui gli studi su:

- i) nuovi metodi di caratterizzazione delle batterie, soprattutto "in operando", per monitorare il loro stato di salute e prolungare la vita dei dispositivi;
- ii) nuove architetture elettrodiche, per sfruttare al massimo le potenzialità di ciascun materiale elettroattivo;
- iii) il riciclo di batterie esauste, per recuperare gli elementi strategici ivi contenuti (ad esempio litio e cobalto).

Il presente contributo, realizzato da alcuni laboratori di ricerca nazionali di consolidata esperienza nel settore delle batterie e che oggi sono coinvolti in un Progetto Nazionale congiunto di Ricerca dal titolo "Towards sustainable, high-performing, all-solid-state sodium-ion batteries - TRUST", si prefigge di dare una breve panoramica dello stato dell'arte nel settore e dello sviluppo delle batterie del futuro.

## La transizione da litio-ione a litio metallico con catodi ad alto voltaggio ed elettrolita solido

Ricaricabili e leggere, le batterie agli ioni di litio in commercio a partire dagli inizi degli anni Novanta hanno rivoluzionato il nostro modo di conservare

l'energia ed utilizzarla al bisogno, di comunicare, muoversi e lavorare. Una prima area di ricerca punta a ottimizzare le prestazioni delle batterie a base di litio [3]. Miglioramenti significativi sono possibili solo con lo sviluppo di materiali avanzati che consentano di superare le limitazioni presenti nelle celle attualmente impiegate [4]. Nello specifico, l'attenzione oggi è focalizzata al miglioramento delle proprietà di [5]:

- anodi a base di compositi di grafite-silicio o, in prospettiva, di litio metallico;
- catodi compositi ad alta capacità specifica ed alta tensione di lavoro;
- nuovi elettroliti solidi, sicuri, ad elevata conducibilità ionica e numero di trasporto, resistenti all'ossidazione;
- membrane polimeriche composite con ceramiche avanzate e strati protettivi interfacciali su entrambi gli elettrodi;
- metodi di fabbricazione di elettrodi e celle che massimizzino l'utilizzo dei materiali attivi (densità di energia) senza compromettere la densità di potenza.

## L'anodo di litio metallico

Un importante traguardo è rappresentato dal "ritorno" alle batterie litio-metallo che permetterebbe di duplicare le prestazioni delle attuali celle in commercio da 600 a 1200 Wh L<sup>-1</sup> [6]. L'anodo in litio metallico gioca un ruolo importante nell'immagazzinamento di una densità di energia fino a dieci volte maggiore rispetto ai classici elettrodi in grafite. Purtroppo le batterie ricaricabili a litio metallico formano durante il funzionamento dei filamenti chiamati "dendriti", che degradano le prestazioni

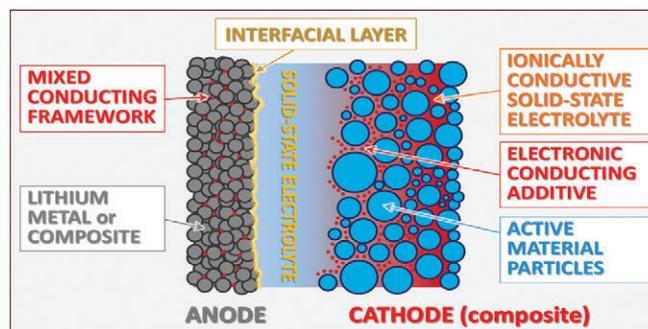
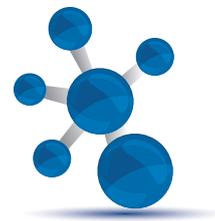


Fig. 2 - Caratteristiche e componenti principali di una batteria a litio metallico di stato solido [6]



del dispositivo. Crescendo dall'anodo al catodo, le dendriti perforano il separatore e cortocircuitano la batteria, causando così il suo auto-incendio.

### **Gli elettroliti di stato solido**

Lo sviluppo di elettroliti solidi risulta di cruciale importanza per poter sfruttare senza rischi tutte le potenzialità di anodi realizzati con litio metallico (Fig. 2) [7-10]. Gli elettroliti solidi si distinguono in tre categorie:

- 1) elettroliti polimerici;
- 2) elettroliti inorganici;
- 3) elettroliti ibridi inorganico-organici [1].

Gli elettroliti polimerici solidi (SPE) sono oggetto di intensi studi, in quanto consentono di ottenere batterie ad alta densità di energia e più sicure [1, 11]. Gli SPE offrono anche il vantaggio di essere economici, agevoli da processare e da integrare nelle batterie [12]. Gli elettroliti solidi ibridi inorganico-organici sono un'interessante alternativa agli SPE, consentendo di sfruttare i vantaggi di entrambe le tecnologie:

- 1) un eccellente trasporto degli ioni ed una facile lavorazione dei materiali (tipica dei polimeri), con conseguente notevole aumento della densità di potenza e riduzione dei costi;
- 2) una maggiore sicurezza grazie alla loro elevata stabilità termica e non infiammabilità (tipiche dei solidi inorganici) [13-16]. Tali sistemi si stanno migliorando anche (i) modificando la concentrazione di sale ed il contenuto di fluoro nell'elettrolita liquido e/o (ii) utilizzando additivi per garantire una più omogenea deposizione del litio metallico. Studi recenti dimostrano che la formazione delle dendriti può essere prevenuta ricoprendo artificialmente la superficie dell'elettrodo di litio con un SEI ("solid-electrolyte interphase") a base polimerica, ceramica o ibrida polimerico-ceramica [7]. Il risultato è la stabilizzazione della superficie del metallo, garantendo ai dispositivi ottenuti una migliore durata ed efficienza.

### **I catodi ad alta energia**

Per quanto concerne l'elettrodo positivo, le LIB utilizzano attualmente ossidi di metalli di transizione ( $\text{LiM}_x\text{O}_y$ ,  $M = \text{Co}, \text{Ni}$  o  $\text{Mn}$ ) o fosfati (ad esempio,

$\text{LiFePO}_4$ ). Il catodo è il componente più costoso e pesante di una batteria al litio. Pertanto, le attività di ricerca in questo ambito sono focalizzate all'aumentare la densità di energia e la vita operativa dei catodi. All'anodo a base di litio metallico occorre quindi affiancare un materiale catodico in grado di sfruttare reazioni redox non convenzionali, che coinvolgano, ad esempio, ossidi di metalli di transizione capaci di accomodare più di uno ione  $\text{Li}^+$  per unità formula, oppure che garantiscano tensioni operative che si avvicinino ai 5 V pur mantenendo una eccellente stabilità elettrochimica [17-19]. In generale, per raggiungere la densità di energia richiesta per i veicoli elettrici (minimo  $350 \text{ Wh kg}^{-1}$  con un'autonomia di guida di circa 500 km per singola carica), il contenuto di nichel nei catodi ad alto voltaggio deve avvicinarsi a 0,9 atomi per unità formula (vedasi NCA,  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ , o NMC a ridottissimo contenuto di cobalto, ad esempio  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}]\text{O}_2$ , che garantisce oltre  $220 \text{ mAh g}^{-1}$ ).

### **Le batterie Li-S e Li-O<sub>2</sub>**

Le nuove combinazioni litio-aria o litio-zolfo [20], che utilizzano due tra gli elementi più abbondanti e a basso costo presenti sul nostro pianeta come catodi da accoppiare all'anodo di litio metallico ed a un elettrolita a base polimerica, presentano elevate densità di energia e durata e sono inoltre più sicure delle batterie LIB convenzionali [21]. Tuttavia, i catodi a base di zolfo presentano sia una notevole espansione volumetrica sia processi di dissoluzione di polisolfuri nell'elettrolita che sono responsabili della progressiva e inevitabile degradazione del materiale catodico, compromettendo così l'efficienza e la densità di energia della batteria. Le prospettive di ottimizzazione di tali sistemi potrebbero portare all'immissione sul mercato di questa tecnologia entro 10 anni. Le batterie litio-aria promettono addirittura una densità di energia ~10 volte maggiore rispetto a quella delle attuali LIB, ma necessitano ancora di molti anni di ricerca.

### **Le chimiche post-litio**

Le motivazioni che spingono la ricerca sulle batterie verso chimiche diverse da quella del litio [22]

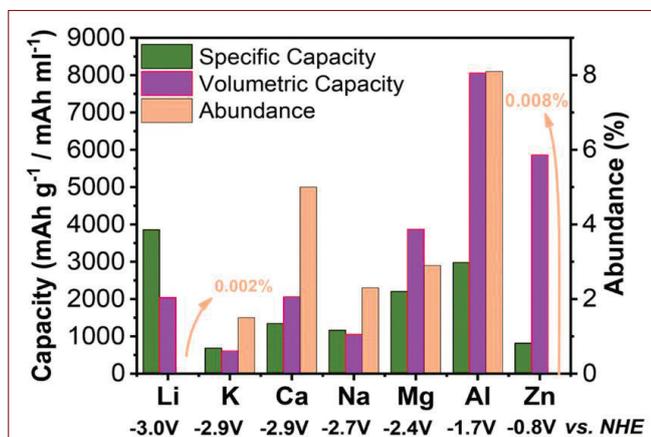


Fig. 3 - Prestazioni elettrochimiche e abbondanza naturale di possibili chimiche post-litio [25]

riguardano soprattutto la disponibilità delle materie prime, il loro costo e la loro distribuzione sulla crosta terrestre, oltre ovviamente a considerazioni legate alle prestazioni dei dispositivi (Fig. 3). Infatti, la crescente penetrazione dei sistemi di accumulo elettrochimico nell'autotrazione e la loro possibile integrazione in "smart grid" hanno sollevato preoccupazioni riguardo la disponibilità delle materie prime di cui sono costituiti, soprattutto per quanto concerne il litio ed il cobalto [23, 24]. La strategia che la ricerca persegue è, quindi, quella di sviluppare diverse tipologie di dispositivi di accumulo tenendo conto dell'applicazione a cui sono dirette e del miglior sfruttamento delle materie prime.

## Il Sistema Sodio

Il sodio è l'elemento più simile al litio per le sue caratteristiche chimico-fisiche, tanto che negli anni Settanta del secolo scorso i primi studi sulle batterie al sodio furono effettuati in contemporanea a quelli riguardanti le batterie al litio. Tuttavia, la commercializzazione nel 1991 della prima batteria a ioni litio fece convogliare buona parte delle ricerche su questi ultimi dispositivi e relegò la tecnologia del sodio ad un ruolo subordinato, fino a verso la fine degli anni 2000 [26, 27].

La configurazione di cella più utilizzata è quella al sodio-ione (NIB) in elettrolita organico (Fig. 4). I problemi evidenziati nei sistemi al litio sono ancor più rilevanti nelle batterie al sodio metallico per la sua maggiore reattività. Una NIB offre una serie di vantaggi rispetto alle LIB: 1) si può utiliz-

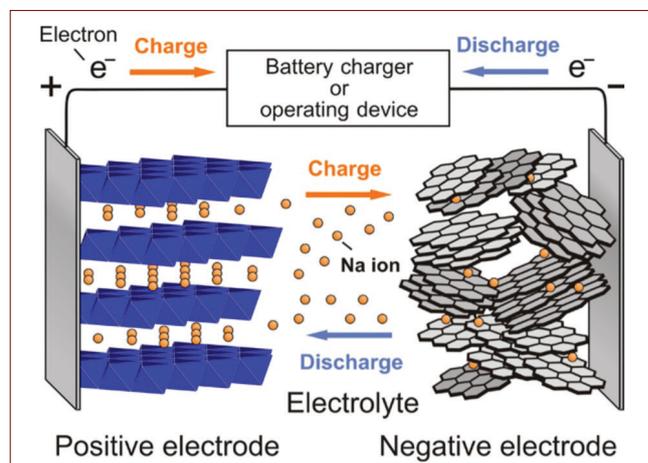


Fig. 4 - Schema di funzionamento di una NIB [26]

zare Al come collettore di corrente a entrambi gli elettrodi evitando l'uso di rame, molto costoso; e 2) gli ossidi lamellari dei metalli di transizione, che si usano al catodo, non contengono cobalto. L'aspetto più critico nello sviluppo delle NIB è l'individuazione di un "buon" elettrodo negativo. Infatti la grafite, il materiale anodico più utilizzato con il litio, non è utilizzabile in quanto subisce reazioni irreversibili di esfoliazione. Oltre a questi problemi, gli ossidi dei metalli di transizione utilizzati al catodo presentano potenziali catodici più bassi di circa 1 V rispetto ai corrispettivi in LIB.

In definitiva, la batteria ricaricabile a ioni sodio appare come un'alternativa più sostenibile e più economica rispetto alle LIB. Tuttavia, la NIB presenta prestazioni inferiori per cui potrebbe trovare un'applicazione se gli approvvigionamenti di litio dovessero subire criticità geo-politiche o in applicazioni dove la densità di energia è meno importante rispetto ad altri fattori.

## Il Sistema Magnesio

Il magnesio è una valida alternativa al litio grazie alla sua elevata capacità specifica e volumetrica e abbondanza nella crosta terrestre [28, 29]. Tuttavia, rispetto alle LIB, i dispositivi al magnesio non hanno ancora raggiunto una piena maturità. I maggiori problemi che limitano la commercializzazione delle batterie al Mg sono lo sviluppo di elettroliti stabili ed efficienti e di materiali catodici in grado di ospitare e ridistribuire l'elevata densità di carica degli ioni Mg<sup>2+</sup> [30]. Diversamente da quanto

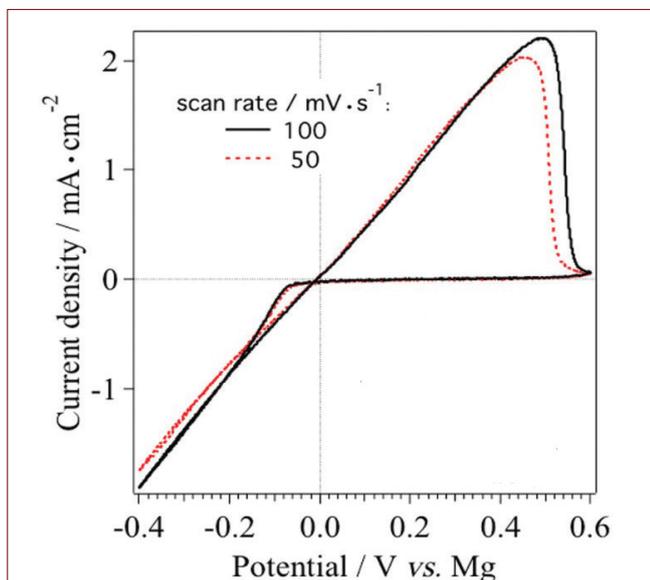
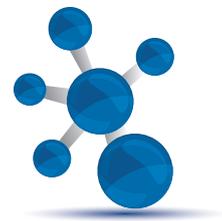


Fig. 5 - Deposito e dissoluzione di magnesio ottenuti mediante voltammetria ciclica usando un elettrolita a base di un liquido ionico (EMImAlI<sub>4</sub>) e  $\delta$ -MgI<sub>2</sub> [43]

avviene per il sodio ed il litio, sembra essere possibile l'utilizzo del magnesio metallico all'anodo. La nascita dell'idea di batteria al magnesio risale agli anni Novanta quando, in parallelo, Gregory *et al.* [31] e Di Noto *et al.* [32-35] hanno pubblicato i loro risultati riguardanti, rispettivamente, un elettrolita liquido in solvente organico ed un elettrolita polimerico ad elevata conducibilità. La chiave delle elevate prestazioni di quest'ultimo va fatta risalire alle particolari caratteristiche del  $\delta$ -MgCl<sub>2</sub>,

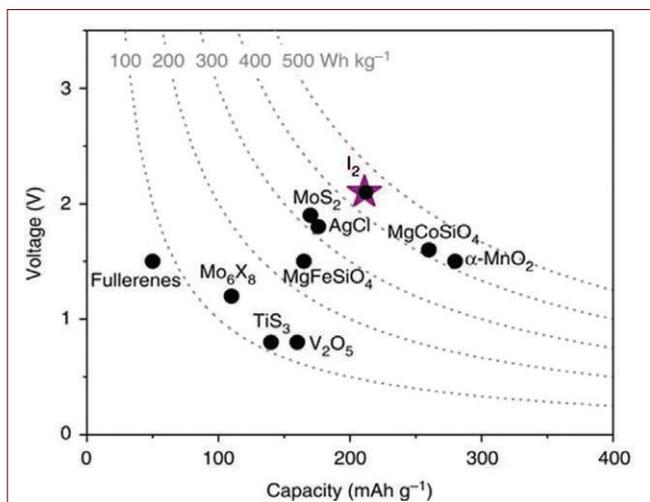


Fig. 6 - Capacità, potenziale di lavoro ed energia specifica di vari materiali catodici per applicazioni in batterie al magnesio [47]

il composto di magnesio utilizzato per fornire al sistema le cariche mobili [32, 36, 37]. Negli anni 2000, seguendo la strada tracciata da Gregory, sia Muldoon *et al.* che Aurbach *et al.* e Doe *et al.* hanno sviluppato complessi di magnesio solubili in solventi eterei per ottenere degli elettroliti [38-41]. Più recentemente sono stati proposti elettroliti a base di liquidi ionici (IL) comprendenti  $\delta$ -MgX<sub>2</sub> (con X = Cl, I) [42-44] in modo da migliorare le prestazioni e la sicurezza delle batterie. Tali elettroliti non presentano le elevate volatilità e infiammabilità tipiche degli elettroliti descritti in precedenza (Fig. 5) e per la prima volta hanno permesso di ottenere una batteria ricaricabile a base di liquido ionico ibrido puro [42].

I catodi per batterie secondarie al magnesio (Fig. 6), a seconda del tipo di reazione che si verifica durante i processi di carica e scarica, possono essere suddivisi in due diverse categorie:

- 1) catodi ad intercalazione (capacità pari sino a ca. 100 mAh g<sup>-1</sup>), dove gli ioni Mg<sup>2+</sup> sono ospitati all'interno di una struttura cristallina (e.g., solfuri, ossidi e fosfati metallici) [45];
- 2) catodi a conversione (capacità pari sino a ca. 1200 mAh g<sup>-1</sup>), che reagiscono direttamente con il magnesio formando un nuovo composto (e.g., zolfo, selenio, ossigeno e alogeni) [46].

## Il Sistema Potassio

Negli ultimi anni alcuni gruppi di ricerca hanno iniziato a studiare la chimica delle batterie a ioni potassio (KIB). Il potassio è un metallo alcalino simile al sodio; è molto più abbondante e meno costoso del litio. Inoltre, il suo potenziale di riduzione (-2,9 V vs. SHE) è più negativo di quello del sodio consentendo, quindi, in teoria, di raggiungere potenziali di lavoro più alti. Il meccanismo di funzionamento delle KIB è analogo a quello delle altre batterie a ioni di metalli alcalini e alcalino-terrosi [48].

Il potassio garantisce, inoltre, ulteriori vantaggi rispetto agli altri metalli alcalini. Infatti, i sali di potassio sono più facilmente sintetizzabili, più economici e meno pericolosi degli analoghi di sodio e litio. Il K, come il Na, non reagisce con l'alluminio e non forma con esso leghe. Nelle KIB sono quindi utilizzati collettori di corrente di Al e non di Cu, che

è sempre più costoso. Il potassio, infine, intercala in maniera reversibile nella grafite (come nelle LIB). La forma  $KC_8$  è quindi un promettente materiale anodico [49]. Pertanto, la ricerca in questo settore è indirizzata verso lo sviluppo di elettrodi positivi (ossidi lamellari di metalli di transizione, etc.) e di elettroliti organici e/o liquidi ionici.

## Il Sistema Calcio

Il calcio è il quinto elemento più abbondante nella crosta terrestre, non è tossico e il suo potenziale di riduzione standard è pari  $-2,87$  V vs. SHE. Rispetto agli ioni  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , il  $Ca^{2+}$ , che presenta un rapporto carica/raggio minore, negli elettroliti liquidi potrebbe essere più mobile incrementando la conducibilità ionica di tali sistemi. I primi studi sulla possibilità di depositare e disciogliere elettrochimicamente il calcio metallico a temperatura moderata sono stati effettuati verso la fine del 2015 utilizzando elettroliti a base di sali di calcio disciolti in solventi organici (alchil-carbonati) [50] che presentavano un'ottima conducibilità anche a temperatura ambiente. Il loro limite è nella stabilità elettrochimica ai bassi potenziali e nella loro capacità di formare un'interfaccia funzionante a contatto con gli elettrodi. Analogamente a quanto visto per il magnesio, anche in questo caso l'attenzione si è focalizzata sull'utilizzo del Ca metallico come anodo. Gli anodi ad intercalazione e a conversione non sono stati studiati, sebbene la letteratura riporti studi riguardanti sia l'inserzione di calcio in grafite ad alta temperatura [51] sia la formazione di leghe di calcio con altri metalli (e.g., Ca-Bi, Ca-Sb e Ca-Ge) [52-54]. Per quanto riguarda i materiali catodici, è stata studiata l'intercalazione di ioni  $Ca^{2+}$  in ossidi a base di vanadio, cobalto e molibdeno, dimostrando la possibilità di impiegare tali sistemi in batterie al calcio dotate di capacità fino a  $150$  mAh  $g^{-1}$  [55-57].

## Il Sistema Alluminio

Un'altra chimica promettente per lo sviluppo di batterie secondarie è quella dell'alluminio. Tale elemento presenta, infatti, un costo modesto, un'elevata abbondanza nella crosta terrestre (Fig. 3) e un raggio ionico sufficientemente piccolo da facilitare la sua inserzione in diverse strutture

cristalline. Uno dei principali vantaggi della batteria all'alluminio (AIB) è la possibilità di utilizzare il metallo all'anodo, dando luogo a una capacità volumetrica 4 volte maggiore rispetto al litio e 12 volte maggiore rispetto al potassio, si veda la Fig. 3. La ricerca si è quindi focalizzata principalmente sullo sviluppo di: 1) elettrodi positivi che funzionino a potenziali sufficientemente elevati rispetto a quelli della coppia  $Al^{3+}/Al$ ; e 2) elettroliti che siano compatibili con i materiali elettrodici [58, 59]. Nel primo caso si utilizzano composti carboniosi (grafite) o ossidi ad inserzione ( $V_2O_5$ ), sfruttando la reazione di intercalazione delle specie ioniche che si formano nell'elettrolita (es.  $AlCl_4^-$  o  $Al_2Cl_7^-$ ). Come elettroliti si utilizzano quindi miscele di solventi organici con  $AlCl_3$  e liquidi ionici.

## Metodi di caratterizzazione (*in-operando*)

Le tecniche spettroscopiche di caratterizzazione "ex-situ", quali la microscopia Raman e la diffrazione, comunemente adottate per lo studio dei materiali elettrodici, forniscono informazioni su struttura cristallina, morfologia e composizione degli elementi costituenti i materiali attivi e sul loro ambiente chimico, sia "prima" sia "dopo" il funzionamento in batteria.

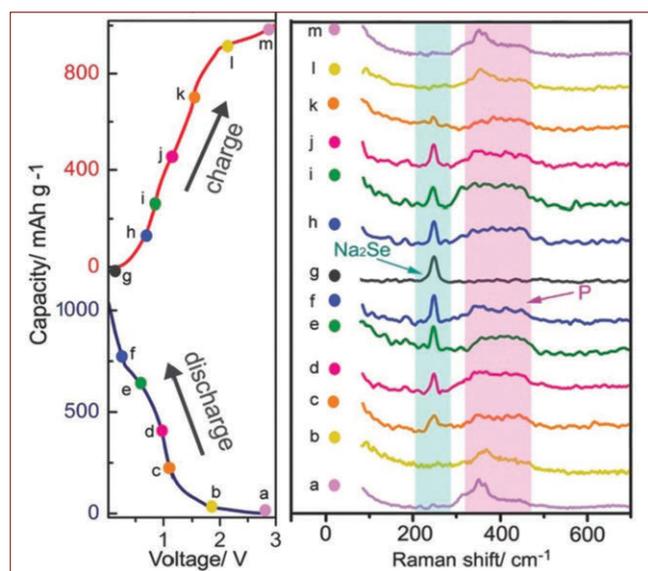
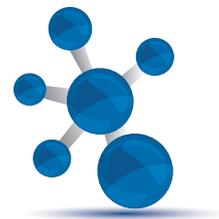


Fig. 7 - Curve di carica e scarica di un anodo a base di  $Se_4P_4$  amorfo usato nella realizzazione di una batteria al sodio ed evoluzione chimica e strutturale seguita mediante spettroscopia Raman "in-situ" e "in-operando" durante il processo di sodiazione/desodiazione [61]



Le tecniche spettroscopiche avanzate “*in-situ*” e “*in-operando*” [60, 61] permettono invece di monitorare “*in tempo reale*” durante i cicli di carica e scarica le transizioni di fase, le variazioni dei parametri reticolari, le reazioni collaterali, le modulazioni della morfologia e degli stati di ossidazione degli elementi e il tipo di interazioni chimiche che avvengono nei materiali (Fig. 7). Tali studi rappresentano un prezioso ausilio per la comprensione delle relazioni esistenti fra la struttura e le interazioni su scala molecolare dei materiali e le loro prestazioni elettrochimiche nella batteria.

### Nuove architetture di materiali

Le architetture dei materiali con morfologia ottimizzata sono di cruciale importanza per favorire i fenomeni di trasporto elettrodici. Per la loro preparazione si possono usare processi di elettrodeposizione assistiti da sviluppo di gas. Si ottengono metalli porosi per riduzione dei loro ioni ad elevate densità di corrente, causando il simultaneo vigoroso sviluppo di idrogeno. La crescita delle dendriti viene continuamente interrotta dall'azione meccanica delle bolle di gas e riattivata dalla nucleazione di nuovi siti. Vengono così generati depositi spugnosi (Fig. 8) aventi alta area superficiale e frazioni di vuoto vicine al 90%, con pori micro-

metrici dovuti all'effetto modellante delle bolle e pori tortuosi fra le dendriti. Analogamente, si ottengono leghe metalliche porose elettrolizzando soluzioni contenenti due o più ioni [62].

Elettrodepositi di  $\text{PbO}_2$  poroso sono ottenuti per ossidazione anodica di ioni  $\text{Pb}^{2+}$  assistita da sviluppo di ossigeno [63] o mediante deposizione catodica di Pb poroso ed ossidazione in soluzione di solfati [64]. Reazioni di scambio galvanico danno accesso a metalli, leghe ed ossidi non direttamente ottenibili per elettrodeposizione assistita da bolle di gas. Lo scambio galvanico è necessario per la preparazione di ossidi la cui scarsa conduttività elettronica non consente elettrodeposizione diretta alle alte densità di corrente richieste per lo sviluppo di gas. Combinando elettrodeposizione assistita da gas e scambio galvanico, si ottengono  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con alta area superficiale e morfologie controllate [65].

### Riciclo

#### Processi di riciclo e recupero nelle batterie a ioni litio

L'intensificarsi delle attività sostenute dall'Unione Europea nella catena di approvvigionamento dei materiali per batterie (ad esempio litio e cobalto) risulta critico al fine di limitare la dipendenza dell'Europa dalle importazioni da paesi terzi [66]. Ciò può avvenire mediante la transizione verso un'economia circolare, attraverso una corretta gestione dei rifiuti [67].

Le tecnologie già sviluppate per il riciclo delle batterie, prevalentemente basate su tecniche pirometallurgiche, sono ancora poco sostenibili. Si tratta infatti di processi che prevedono l'utilizzo di acidi minerali forti, e che sono dispendiosi in termini energetici ed economici. Una possibile implementazione viene dall'idrometallurgia, che prevede invece l'uso di acidi organici naturali non tossici (ad esempio acidi ascorbico, citrico e tartarico) [68]. La vera svolta nella tecnologia di riciclo delle batterie e dei rifiuti elettronici (“e-waste”) risie-

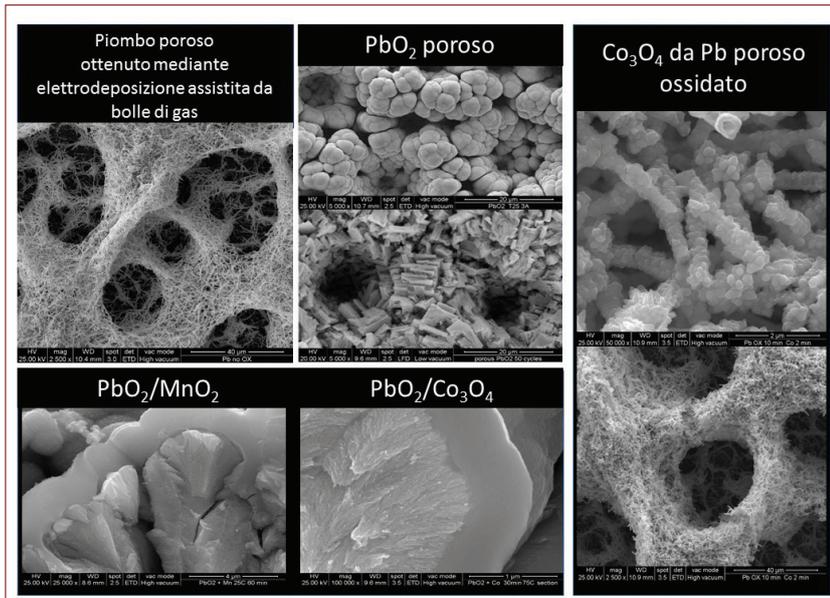


Fig. 8 - Immagini di microscopia elettronica a scansione di vari materiali elettrodici ottenuti mediante elettrodeposizione assistita da sviluppo di gas

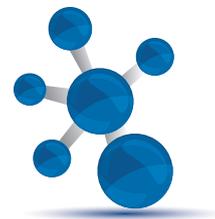
de nelle moderne strategie di chimica verde e di bio-metallurgia [69, 70].

## **Valorizzazione di scarti dell'industria agroalimentare per accumulo di energia**

L'industria agroalimentare produce una complessa filiera di sottoprodotti e rifiuti non pienamente sfruttati. La loro valorizzazione è diventata quindi una grande opportunità per tale settore [71], ad esempio impiegandoli per produrre ed immagazzinare energia. Nel caso delle fibre di lignina, esse possono essere impiegate come agenti leganti per la preparazione di elettrodi flessibili ad elevate prestazioni oppure essere utilizzate in processi a base acquosa e tecnologie tipiche dell'industria cartaria. Alternativamente, il loro trattamento mediante processi pirolitici consentirebbe di ottenere materiali carboniosi (polveri) altamente conduttivi, da utilizzare come elettrodi in dispositivi di accumulo dell'energia elettrica, quali celle a ioni sodio (per immagazzinare elevate quantità di energia solare o eolica), celle litio-zolfo (per sistemi di auto-trazione), supercapacitori ecc. [72, 73].

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] V. Di Noto *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 4.
- [2] EMIRI Technology Roadmap, <https://emiri.eu/>
- [3] J.M. Tarascon *et al.*, *Nature*, 2001, **414**, 359.
- [4] V. Etacheri *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 3243.
- [5] J. Lopez *et al.*, *Nature Reviews Materials*, 2019, **4**, 312.
- [6] C. Fang *et al.*, *Trends in Chemistry*, 2019, **1**, 152.
- [7] M. Falco *et al.*, *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, **4**, 850.
- [8] E. Quartarone *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 2525.
- [9] F. Bertasi *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2018, **400**, 16.
- [10] F. Bertasi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2019, **307**, 51.
- [11] M. Falco *et al.*, *Langmuir*, 2019, **35**, 8210.
- [12] G. Pagot *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **320**, 177.
- [13] M. Falco *et al.*, *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2**, 1600.
- [14] F. Bertasi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2015, **175**, 113.
- [15] F. Bertasi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 2872.
- [16] F. Bertasi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 2884.
- [17] J. R. Nair *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2019, **412**, 398.
- [18] G. Pagot *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**, 4032.
- [19] G. Pagot *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **225**, 533.
- [20] P. G. Bruce *et al.*, *Nature Materials*, 2012, **11**, 19.
- [21] J. R. Nair *et al.*, *Energy Storage Materials*, 2016, **3**, 69.
- [22] <https://www.energie-rs2e.com/en/our-research-plain-english/battery-environmental-issue>, 2020.
- [23] J.-M. Tarascon, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 510.
- [24] <https://www.greentechmedia.com/articles/read/Is-There-Enough-Lithium-to-Maintain-the-Growth-of-the-Lithium-Ion-Battery-M>, 2020.
- [25] D. Muñoz-Torrero *et al.*, *Dalton Transactions*, 2019, **48**, 9906.
- [26] N. Yabuuchi *et al.*, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11636.
- [27] L. Chen *et al.*, *Advanced Sustainable Systems*, 2018, **2**, 1700153.
- [28] M. Piccolo *et al.*, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 2157.
- [29] D. Aurbach *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98, 28.
- [30] J. Heath *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 13161.
- [31] T.D. Gregory *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**, 775.
- [32] V. Di Noto *et al.*, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1225.
- [33] V. Di Noto *et al.*, Batterie Primarie (Non Ricaricabili) e Secondarie (Ricaricabili) a Base di Elettroliti Polimerici Basati su Ioni Magnesio, PD99A000179, 1999.



- [34] V. Di Noto *et al.*, Magnesium-based Primary (Non Rechargeable) and Secondary (Rechargeable) Batteries, PCT/EP00/07221, 2000.
- [35] V. Di Noto, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 11139.
- [36] V. Di Noto *et al.*, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 309.
- [37] V. Di Noto *et al.*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 3827.
- [38] J. Muldoon *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 482.
- [39] J. Muldoon *et al.*, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11683.
- [40] O. Mizrahi *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, A103.
- [41] R.E. Doe *et al.*, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 243.
- [42] F. Bertasi *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3069.
- [43] F. Bertasi *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**, 4860.
- [44] G. Pagot *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **246**, 914.
- [45] D. Aurbach *et al.*, *Nature*, 2000, **407**, 724.
- [46] X. Yu *et al.*, *ACS Energy Letters*, 2016, **1**, 431.
- [47] H. Tian *et al.*, *Nature Communications*, 2017, **8**, 14083.
- [48] J.C. Pramudita *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**, 1602911.
- [49] S. Komaba *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**, 172.
- [50] A. Ponrouch *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 2016, **66**, 75.
- [51] N. Emery *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 2947.
- [52] H. Kim *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2013, **241**, 239.
- [53] S. Poizeau *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2012, **76**, 8.
- [54] H. Yin *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, **163**, E351.
- [55] Y. Murata *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2019, **294**, 210.
- [56] D.S. Tchitchekova *et al.*, *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 11298.
- [57] M. Cabello *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 5853.
- [58] S.K. Das *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 6347.
- [59] G.A. Elia *et al.*, *Advanced Materials*, 2016, **28**, 7564.
- [60] Y. Wu *et al.*, *Chem*, 2018, **4**, 438.
- [61] J.R. Rodriguez *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2019, **319**, 791.
- [62] L. Mattarozzi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2014, **140**, 337.
- [63] N. Comisso *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2016, **200**, 259.
- [64] N. Comisso *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **253**, 11.
- [65] N. Comisso *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2018, **273**, 454.
- [66] European Commission. Report on Raw Materials for Battery Applications - Commission Staff Working Document, in Comm. Staff Work. Doc., 2018, pp. 1-48.
- [67] M. Pagliaro *et al.*, *Heliyon*, 2019, **5**, e01866.
- [68] X. Zhang *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**, 7239.
- [69] E. Hsu *et al.*, *Green Chemistry*, 2019, **21**, 919.
- [70] M.K. Tran *et al.*, *Nature Energy*, 2019, **4**, 339.
- [71] M. Bartoli *et al.*, *Materials*, 2020, **13**, 261.
- [72] G. Magnacca *et al.*, *Applied Surface Science*, 2018, **427**, 883.
- [73] L. Zolin *et al.*, *Carbon*, 2016, **107**, 811.

### What is Beyond Lithium Ion Batteries?

Next-generation batteries, that are needed to sustain the energy transition, require advances that can only be achieved by re-thinking radically the chemistry of the functional materials used in their fabrication. The research aims at reducing the use of critical raw materials (Li, Co), adopting instead abundant elements such as Na, Mg, Al in compliance with the principles of circular economy.



# BATTERY2030+: L'INIZIATIVA DI RICERCA EUROPEA A LUNGO TERMINE



*“Le batterie sono al centro della rivoluzione industriale e sono convinto che l'Europa abbia le carte in regola per diventare il leader mondiale nell'innovazione, nella decarbonizzazione e nella digitalizzazione”: queste sono le parole del Vicepresidente della Commissione Europea Maroš Šefčovic che introducono il lavoro dell'insieme delle iniziative a lungo termine finanziate dalla Comunità*

*Europea. Tra queste Battery2030+, l'iniziativa a lungo termine che propone una visione completamente innovativa per le batterie europee del futuro. In particolare sono stati definiti cinque temi per affrontare la sfida dello sviluppo di batterie di prossima generazione: 1) design di nuovi materiali per batterie attraverso una “Materials Acceleration Platform” (MAP), 2) ingegnerizzare le interfacce definendo un “Battery Interface Genome” (BIG), 3) funzionalità intelligenti, 4) manifatturabilità, 5) riciclabilità e sostenibilità.*

## Introduzione: il quadro europeo

“Le batterie sono al centro della rivoluzione industriale e sono convinto che l'Europa abbia le carte in regola per diventare il leader mondiale nell'innovazione, nella decarbonizzazione e nella digitalizzazione”. Così il Vicepresidente della Commissione Europea Maroš Šefčovic ha introdotto il suo discorso al workshop organizzato dal progetto Battery2030+ lo scorso novembre 2019.

L'Europa ha deciso di investire in modo importante in un complesso di numerosi progetti che partono da TRL (Technology Readness Level) molto bassi fino ad iniziative che porteranno alla realizzazione di alcune gigafactory in Europa (EBA 250 - European Battery Alliance). Questa serie di iniziative è bene illustrata in Fig. 1 e nelle parole del Commissario Europeo Elżbieta Bieńkowska: “L'Europa sta investendo in un settore della produzione di batterie competitivo e sostenibile. Vogliamo fornire un quadro che includa l'accesso sicuro alle

materie prime, il sostegno all'innovazione tecnologica e norme coerenti sulla produzione di batterie. Prevediamo un'industria forte delle batterie che contribuisca all'economia circolare e alla mobilità pulita”.

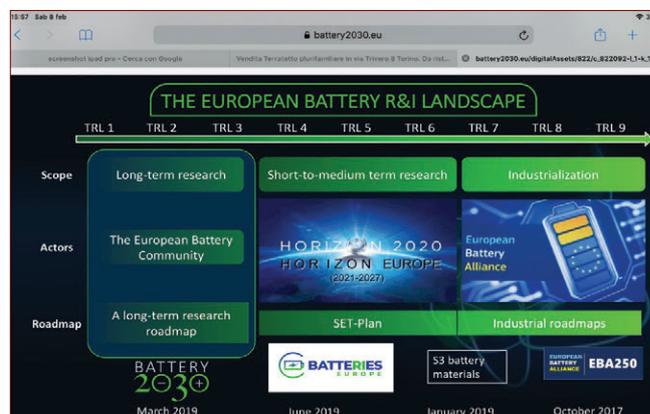
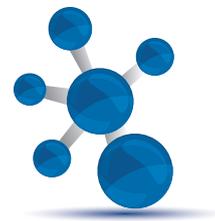


Fig. 1 - Il panorama della ricerca e sviluppo in Europa (Kristina Edström, presentazione al workshop del 21 novembre 2019 - Bruxelles)



L'obiettivo immediato è quello di creare una catena del valore manifatturiera competitiva in Europa per la realizzazione di celle e batterie sostenibili e completamente riciclabili per prevenire una dipendenza tecnologica dai Paesi asiatici concorrenti e sfruttare il potenziale di lavoro. Secondo alcune previsioni, l'Europa potrebbe acquisire un mercato delle batterie fino a € 250 miliardi all'anno dal 2025 in poi. La sola copertura della domanda dell'UE richiede almeno da 10 a 20 "gigafactories" (impianti di produzione di celle a batteria su larga scala).

Con il piano d'azione strategico per le batterie illustrato in Fig. 1, la Commissione Europea (CE) ha adottato una serie completa di misure concrete per sviluppare un "ecosistema" di batterie innovativo, sostenibile e competitivo in Europa. Il piano mira a garantire l'accesso alle materie prime per le batterie provenienti da Paesi ricchi di risorse al di fuori dell'UE e facilitare l'accesso alle fonti europee di materie prime, nonché accedere alle materie prime secondarie riciclando in un'economia circolare delle batterie per supportare la produzione europea di celle di batteria.

Per rafforzare la leadership industriale la CE ha finanziato l'iniziativa di ricerca a lungo termine Battery2030+ ([battery2030.eu](https://battery2030.eu)), garantendo così il sostegno accelerato alla ricerca e all'innovazione di tecnologie avanzate (ad esempio agli ioni di litio) e dirompenti (ad esempio allo stato solido).

Inoltre la CE ha deciso di sviluppare e rafforzare una forza lavoro altamente qualificata lungo l'intera catena del valore per colmare il divario di competenze.

Di conseguenza, l'iniziativa Battery2030+ propone un programma di ricerca visionaria a 10 anni sulle future tecnologie delle batterie ad altissime prestazioni, affidabili, sicure, sostenibili e convenienti.

A Battery2030+ si aggiunge la piattaforma tecnologica *Batteries Europe*, che creerà un ponte tra le diverse azioni relative al settore delle batterie, in particolare in relazione alla ricerca e all'innovazione (R&I), e assicurerà che le parti interessate abbiano la possibilità di discutere e concordare priorità comuni in R&I.

Batteries Europe attirerà partner pubblici e privati coinvolti nella ricerca e nello sviluppo di batterie, coordinerà i loro sforzi e mobiliterà risorse per implementare attività di ricerca e sviluppo nel settore delle batterie.

### **Battery2030+: iniziativa di ricerca a lungo termine**

Sono stati definiti cinque temi per affrontare la sfida dello sviluppo di batterie di prossima generazione:

- 1) design di nuovi materiali per batterie attraverso una "Materials Acceleration Platform" (MAP);
- 2) ingegnerizzare le interfacce definendo un "Battery Interface Genome" (BIG);
- 3) funzionalità intelligenti;
- 4) manifatturabilità;
- 5) riciclabilità e sostenibilità.

Questi temi promuovono gli sforzi per creare un ecosistema circolare e competitivo di batterie.

Le proposte sono neutre dal punto di vista chimico, il che significa che la ricerca mira a migliorare tutti i possibili nuovi concetti di batteria e oltre i più moderni. Battery2030+ propone uno strumento per la scoperta più rapida di nuovi materiali e nuovi concetti, evidenziando, in particolare, le reazioni alle interfacce all'interno della cella della batteria, così importanti per la durata e la sicurezza della stessa.

La "Battery Interface Genome (BIG)" aiuterà i ricercatori a indirizzare queste sfide e sarà combinata con la MAP in un'unica iniziativa coordinata: BIG-MAP initiative. BIG-MAP è uno strumento potente che oggi manca in Europa.

### **La BIG-MAP**

È necessaria un'accelerazione dei processi di scoperta, sviluppo e produzione per i materiali e le tecnologie delle batterie affinché l'Europa possa scavalcare i suoi principali concorrenti. Il Battery Interface Genome - Material Acceleration Platform (BIG-MAP) fornisce una piattaforma di innovazione e accelerazione autonoma ad alto rendimento in grado di aumentare di dieci volte il tempo di scoperta end-to-end per le batterie europee ad alte prestazioni. BIG-MAP propone di:

- creare un'infrastruttura flessibile utilizzando modellazione basata sui dati, simulazioni predittive su più scale, sintesi automatizzata dedicata alla scoperta e all'ottimizzazione di batterie ad alte prestazioni e durevoli;
- sviluppare e dimostrare un'infrastruttura per robotizzare processi di sintesi autonomi nell'ottimizzazione dei materiali per batterie;
- utilizzare intelligenza artificiale (AI) e modelli multi-scala per integrare informazioni e parametri critici in tutti i livelli del processo di scoperta, determinare la composizione e/o la struttura dei materiali di

prossima generazione e fornire suggerimenti per i parametri dei test elettrochimici per gli esperimenti successivi;

- stabilire descrittori predittivi basati su modelli multi-fisici, che vanno dalla scala atomica ai livelli microstrutturali e di cella;
- combinare modellazione multi-scala avanzata e metodi basati sui dati con dati fisici ed elettrochimici dettagliati per eseguire analisi autonome e fornire previsioni online delle proprietà della batteria su più scale temporali e di lunghezza;
- sviluppare strategie e approcci per un uso efficiente delle conoscenze esistenti dalla letteratura scientifica, dai database sperimentali e computazionali, nonché dai dati di esperimenti falliti e composizioni di materiali non adeguati, per accelerare il processo di scoperta dei materiali;
- creare strategie computazionali per la progettazione inversa di materiali e interfacce di batterie, ad esempio composizione e struttura dei materiali;
- utilizzare i dati di sintesi e caratterizzazione per convalidare e migliorare la capacità predittiva dei modelli.

## Smart Batteries

Lo sviluppo di celle intelligenti e funzionalità intelligenti è stato un concetto poco esplorato ma, se portato a compimento, consentirebbe la realizzazione di prodotti chimici per batterie più sicuri e durevoli. È un santo Graal per un design multidisciplinare e può essere il tema che consente alla ricerca europea sulle batterie di raggiungere i massimi livelli internazionali. Le batterie intelligenti si basano su nuovi sensori ad alta risoluzione (con un'ottimizzazione che va ben oltre qualsiasi cosa disponibile oggi) che monitorano reazioni complesse nella batteria. Può trarre ispirazione dal campo della scienza medica sviluppando concetti di auto-guarigione per prolungare la durata della batteria e consentire la realizzazione pratica delle batterie ad alte prestazioni più impegnative.

Con le batterie che diventano il cuore della società futura, la sicurezza e l'intelligenza devono essere intrinseche alle batterie stesse.

È fondamentale aumentare le loro qualità, affidabilità e durata (QRL) mediante un monitoraggio non invasivo *in operando* delle prestazioni e il controllo del loro stato di salute (SOH), stato di carica (SoC), stato dell'energia (SoE), stato di potenza (SoP) e stato di sicurezza (SoS). Questa sfida deve essere affrontata a livello di componente, cella e sistema completo. Una

visione completamente innovativa che richiede tecnologie di sensorizzazione integrate intelligenti e funzionalità inserite nella batteria, in grado di monitorare la batteria in continuo e in tutta la dimensione dell'elettrodo/elettrolita. La batteria 2030+ non sarà più una scatola nera ma avrà un'ulteriore uscita analitica per trasmettere e ricevere segnali.

## Batterie "self-healing"

Il monitoraggio di una cella in *real-time* fornisce informazioni di grande importanza per ricercatori e ingegneri, ma per prolungare veramente la durata e le prestazioni della batteria, è necessario affrontare anche i meccanismi di degradazione man mano che si verificano. Funzionalità intelligenti, tra cui le capacità di autoguarigione della batteria (BSH) sono essenziali per questo sforzo.

Sebbene il sensing sia lo strumento naturale per monitorare e controllare la qualità, l'affidabilità e la durata della batteria (QRL), serve anche per identificare i componenti difettosi e i punti locali nella cella che devono essere riparati. Simile al campo della medicina - che si basa fortemente sulla consegna mirata di farmaci per il trattamento di malattie - sarà essenziale sviluppare un meccanismo all'interno della batteria per la somministrazione su richiesta di molecole, in grado di solubilizzare il SEI (Solid Electrolyte Interface) e altri prodotti resistivi, o ripristinare un elettrodo difettoso all'interno della batteria. Si tratta di un grande cambiamento della scienza della batteria, poiché non è stato fatto quasi nulla su questo argomento. Un progetto ambizioso e a lungo termine deve prendere in considerazione questa visione futuristica, che trae ispirazione dai progressi nel campo medico. Non riuscire a sfruttare i vantaggi del rilevamento per riscontrare difetti all'interno della batteria e immaginare la loro riparazione sarebbe una significativa opportunità persa. Attualmente non esistono sforzi di ricerca europei coerenti sull'autoguarigione delle batterie, nonostante le opportunità emergenti previste che potrebbero garantire la leadership europea nel mercato globale. L'obiettivo di BSH è perseguire questo approccio rivoluzionario, che massimizzerà il QRL e migliorerà la sicurezza e la sicurezza dell'utente finale.

## Economia circolare e sostenibilità

Economia circolare e sostenibilità sono concetti chiave in Battery2030+. Ogni tentativo di trovare nuovi materiali, interfacce ingegneristiche, sviluppare nuo-



vi sistemi di rilascio di materiali per il “self-healing” o progettare nuovi concetti di batterie deve essere ancorato a conoscenze realistiche su scalabilità, producibilità e riciclabilità. Per ogni nuovo materiale si dovrà considerare la disponibilità di materie prime ed elementi critici e come migliorare la sintesi di tale materiale per la produzione su larga scala. In Battery2030+, saranno previsti progetti sulla producibilità di ogni concetto, sia che si tratti di un nuovo materiale, sia di una nuova combinazione di materiali o nel caso la cella includa alcune funzionalità intelligenti. I metodi di produzione delle celle devono essere considerati lungo l'intera catena di sviluppo. Se vengono implementati sensori, sostanze chimiche autorigeneranti o altre funzionalità intelligenti, ciò influenzerà non solo la producibilità o la riciclabilità, ma anche lo sviluppo di protocolli operativi, hardware e software del sistema di gestione della batteria (BMS). Sostenibilità significa anche enfatizzare i metodi di riciclaggio e considerare l'impronta ambientale di ogni sforzo all'interno di Battery2030+. La valutazione del ciclo di vita è quindi una parte naturale dell'iniziativa (Fig. 2).

## Conclusioni

Oggi l'Europa importa la sua energia. La transizione verso un'infrastruttura di energia rinnovabile priva di

fossili offre la possibilità di garantire l'indipendenza energetica, ma questa opportunità è minata da un eccessivo ricorso alla tecnologia delle batterie agli ioni di litio importata da altri continenti e, in particolare, dall'Asia. Se non affrontato, ciò potrebbe comportare la nostra incapacità di affrontare le sfide della transizione energetica, in particolare nel settore dei trasporti, con diverse conseguenze, che vanno dalla insufficiente riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> a danni alla forte industria automobilistica europea. È fondamentale che l'Europa stabilisca un'industria di batterie su larga scala.

La visione a lungo termine di Battery2030+ è complementare a quella dell'EBA e di altre iniziative europee in materia di batterie, come ETIP Batteries Europe, i programmi UE esistenti nell'ambito degli attuali programmi Horizon 2020 e il prossimo programma Horizon Europe. Battery2030+ svolge un ruolo speciale enfatizzando le nuove idee e i futuri concetti di batteria per prestazioni ultra elevate con funzionalità intelligenti, che sono fabbricabili, sostenibili e altamente riciclabili.

Battery2030+ ha presentato una prima roadmap visionaria a lungo termine relativa all'intero ecosistema europeo di batterie. Saranno presi in considerazione anche aspetti della società, come investimenti in scienza, istruzione, ingegneria e innovazione.

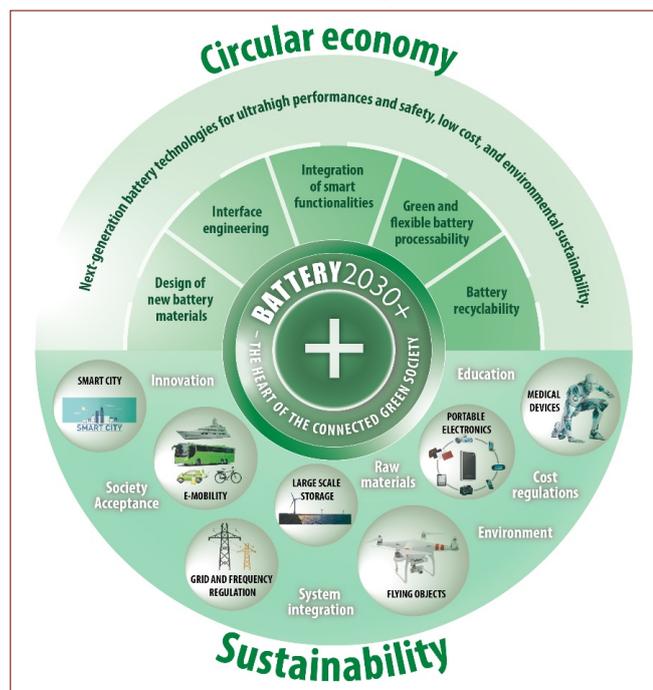


Fig. 2 - Il concetto di economia circolare e sostenibilità in Battery2030+ (roadmap pubblicata su [battery2030.eu](http://battery2030.eu) e presentata al workshop del 21 novembre 2019 a Bruxelles)

## Battery2030+: the European Long-Term Research Initiative

“Batteries are at the heart of the industrial revolution and I am convinced that Europe has what it takes to become the world leader in innovation, decarbonisation and digitalization”: these are the words of European Commission Vice President Maroš Šefčovic that introduce the work of all the long-term initiatives funded by the European Community, including *Battery2030+*, the long-term research initiative that offers a completely innovative vision for the European batteries of the future. In particular, five themes have been defined to face the challenge of developing next generation batteries: 1) Design of new battery materials through a Materials Acceleration Platform (MAP), 2) Engineering the interfaces by defining a “Battery Interface Genome” (BIG), 3) Smart features, 4) Manufacturability, 5) Recyclability and sustainability.



GIANNAMARIA ANNUNZIATO, MATTEO ATZORI, CLAUDIA BONFIO, STEFANO CINTI, MARTA DA PIAN, VALENTINA LAZZARA, ELENA LENCI, EMILIA PAONE, FORTUNA PONTE, SARA REBECANI, LUCA RIVOIRA, MICHELE SCHLICH, LEONARDO TRIGGIANI

## IL PREMIO PRIMO LEVI 2018



Ogni anno, il direttivo del Gruppo Giovani SCI assegna il Premio Primo Levi ad un Socio Giovane della Società Chimica Italiana (SCI), autore di una ricerca

originale e di ampio interesse per le scienze chimiche condotta in Italia nell'anno precedente e pubblicata su una rivista scientifica internazionale.

Nell'edizione di questo anno (Premio Primo Levi 2018) sono state ricevute ben 69 domande di partecipazione, da più di 30 diverse università/centri di ricerca, provenienti per il 57% da dottorandi o neodottori di ricerca e per il 43% da ricercatori post-doc. Le 69 candidature sono state valutate in una prima fase dal Consiglio Direttivo del Gruppo Giovani, adottando i seguenti tre criteri per la selezione:

- i) impatto numerico della pubblicazione in termini di *impact factor*, posizione del candidato tra gli autori e suo eventuale ruolo di *corresponding author*;
- ii) curriculum del candidato in termini di numero di pubblicazioni e di citazioni, normalizzando per l'età accademica;
- iii) valutazione preliminare della qualità della ricerca presentata (indipendentemente dalla destinazione editoriale) e della sua collocazione nel percorso accademico del candidato.

Questa fase di preselezione ha portato alla composizione di una lista di 10 finalisti che hanno realizzato un contributo video, della durata massima di 5 minuti, che ha costituito un elemento di valutazione utile alla Commissione per sondare la padronanza dei temi trattati nella pubblicazione da parte del candidato, nonché la sua capacità di divulgare in modo chiaro ed originale gli aspetti salienti del lavoro di ricerca. La Commissione Giudicatrice della seconda fase, composta da Angela Agostiano, Giannamaria Annunziato, Claudia Bonfio, Stefano Cinti, Vittorio Pace, Francesca Paradisi, Nicola Pinna, Leonardo Triggiani, ha deliberato l'assegnazione di due premi ex-aequo come vincitori del Premio Primo Levi 2018:

- Luka Đorđević (Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici, categoria post-doc), autore del lavoro "Design principles of chiral carbon nanodots help convey chirality from molecular to nanoscale level", pubblicato su *Nature Communications*, 2018, **9**, art. no. 3442 e condotto presso l'Università di Trieste;

- Eleonora Macchia (Divisione di Chimica Analitica, categoria dottorandi), autrice del lavoro "Single-molecule detection with a millimetre-sized transistor", pubblicato su *Nature Communications*, 2018, **9**, art. no. 3223 e condotto presso l'Università degli Studi di Bari Aldo Moro.

La Commissione Giudicatrice, ha ritenuto opportuno assegnare una menzione di merito anche ai seguenti candidati:

- Serena Bertoni (Divisione di Tecnologia Farmaceutica, categoria dottorandi), autrice del lavoro "pH and reactive oxygen species-sequential responsive nano-in-micro composite for targeted therapy of inflammatory bowel disease", pubblicato su *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**, art. no. 1806175 e condotto presso l'Alma Mater Studio - Università di Bologna;

- Stefano Crespi (Divisione di Chimica Organica, categoria post-doc), autore del lavoro "Tuning the thermal isomerization of phenylazindole photoswitches from days to nanoseconds", pubblicato sul *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**, 2940 e condotto presso l'Università degli Studi di Pavia;

- Carla Rizzo (Divisione di Chimica Organica, menzione "The Most Popular Video" per la più apprezzata disseminazione scientifica), autrice del lavoro "Nitrogen-doped carbon nanodots-ionogels: Preparation, characterization, and radical scavenging activity", pubblicato su *ACS Nano*, 2018, **12**, 1296 e condotto presso l'Università degli Studi di Palermo.

La cerimonia di premiazione si è tenuta il 26 novembre in occasione del congresso Merck Young Chemists' Symposium 2019 (25-27 novembre 2019, Rimini).



LUKA ĐORĐEVIĆ

Department of Chemistry and Simpson Querrey Institute  
Northwestern University, Chicago (USA)  
luka.dordevic@northwestern.edu

# APPROCCI SUPRAMOLECOLARI PER NUOVI MATERIALI

*La chimica supramolecolare utilizza interazioni non-covalenti per trasferire informazioni dal livello molecolare al livello supramolecolare. Negli ultimi anni, la sua applicazione in diverse discipline ha permesso di espandere l'applicabilità di interazioni non-covalenti alla preparazione di nuovi materiali, dispositivi e processi fotocatalitici.*

La chimica supramolecolare ha rivoluzionato il concetto di chimica tradizionale e, negli ultimi decenni, ha avuto un grosso impatto su svariate discipline [1a]. Dal suo impiego risultano strategie molto promettenti per lo sviluppo di sistemi complessi che possono contribuire allo sviluppo di nuove tecnologie. Questa chimica “lego” consente lo sviluppo di sistemi basati sulla associazione di molecole funzionali (che integrano componenti attivi in grado di operare tramite fotoni, elettroni, ioni, ecc.) con informazioni non-covalenti [1b]. Pertanto, opportune informazioni vengono memorizzate a livello molecolare sotto forma di gruppi funzionali, per poi essere riprese, trasferite e sviluppate a livello supramolecolare [1c]. Queste strutture complesse possiedono uniche proprietà e funzionalità rispetto ai sistemi molecolari, aprendo così il campo ad altrettante uniche possibilità tecnologiche. In questo articolo, mi soffermerò in particolare su tre delle mie recenti ricerche al fine di mostrare la versatilità degli approcci supramolecolari per la creazione di materiali e la modulazione delle loro proprietà.

## Aggregati supramolecolari e trasferimento di chiralità

Le porfirine sono una classe di macrocicli tetrapirrolici particolarmente affascinante per le peculiari proprietà fotofisiche e per le opportunità nel campo della chimica supramolecolare. Le modificazioni strutturali alla loro periferia sono facilmente accessibili mediante consolidati approcci sintetici e consen-

sono di modularne le proprietà elettroniche e ottiche, oltre che la solubilità. Ad esempio, l'introduzione di sostituenti carichi rende le porfirine solubili in acqua pur mantenendone il carattere idrofobico derivante del core macrociclico. Questa dicotomia ne guida la tendenza ad auto-assemblarsi in soluzioni acquose e ad aggregare in presenza di altri templanti, formando architetture predefinite. La natura di questi templanti può influenzare le proprietà degli aggregati, inducendone, ad esempio, la chiralità. In un recente studio con il Prof. M. Prato (Università di Trieste), abbiamo dimostrato che è possibile impiegare nanoparticelle di carbonio chirali (*carbon nanodots*, CNDs) come templanti in grado di modulare le proprietà chiroottiche e le dimensioni di aggregati porfirinici [2].

Le nanoparticelle chirali sono state preparate mediante un innovativo approccio “bottom-up” che prevede l'impiego di diammine chirali, (*R,R*)- o (*S,S*)-1,2-cicloesandiammina, capaci di ritenere la chiralità alle alte temperature richieste per la sintesi idrotermica dei materiali, i quali presentano, quindi, una superficie chirale con un abbondante numero di gruppi amminici. La chiralità delle nanoparticelle ottenute dipende dalla chiralità del precursore utilizzato e i CNDs ottenuti dalla (*R,R*)- o (*S,S*)- cicloesandiammina mostrano spettri speculari (Fig. 1a). È stata, in particolare, utilizzata la tetra(4-sulfonatofenil)porfirina (Fig. 1b), i cui processi di aggregazione possono essere finemente regolati dalle proprietà della soluzione. Attraverso la modulazione del pH abbiamo indotto la formazione di aggregati porfirinici di tipo H e

Nell'ambito del Premio Primo Levi 2018, assegnato ad un Socio Giovane SCI, autore di una ricerca originale e di ampio interesse per le scienze chimiche, pubblicata su una rivista scientifica internazionale nel periodo 1° gennaio - 31 dicembre 2018, il Direttivo del Gruppo Giovani ha assegnato il premio (ex-aequo) al dott. Luka Đorđević (Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici), autore del lavoro “Design principles of chiral carbon nanodots help convey chirality from molecular to nanoscale level”, pubblicato su *Nat. Comm.*, 2018, 9, art. no. 3442 e condotto presso l'Università di Trieste.

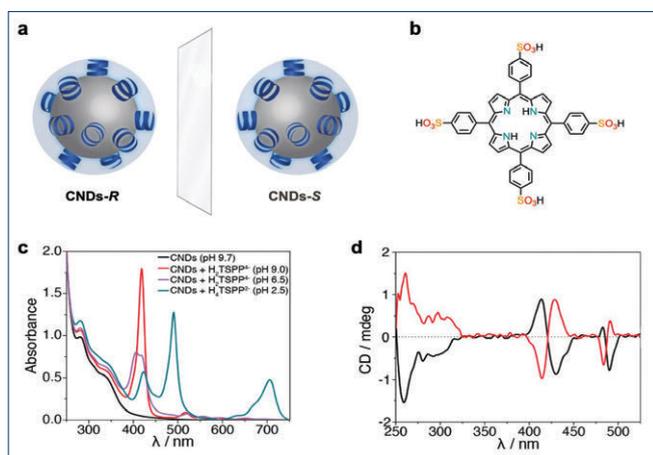


Fig. 1 - Nanoparticelle di carbonio chirali come templanti per aggregati di porfirine: a) rappresentazione schematica di CNDs chirali; b) struttura della porfirina; c) spettri UV-Vis delle soluzioni dei CNDs (linea nera) e di miscele CNDs/porfirina a differenti pH; d) spettri di dicroismo circolare delle nanoparticelle chirali in presenza della porfirina (pH = 2,5)

J, ai quali l'informazione chirale può essere trasferita da nanoparticelle di carbonio cariche positivamente mediante interazioni elettrostatiche (Fig. 1c,d). Pertanto, è stata dimostrata una nuova strategia per la formazione di strutture supramolecolari chirali basate su processi di auto-assemblaggio gerarchico di molecole achirali.

## Dall'impilamento supramolecolare ai dispositivi semiconduttori

Lo studio delle interazioni supramolecolari (aromatiche-aromatiche) di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) è un campo in continua evoluzione per lo sviluppo di materiali semiconduttori [3a,b]. La sostituzione di atomi di carbonio, in queste molecole aromatiche, con eteroatomi, comunemente chiamato *doping*, è una strategia interessante per la modificazione delle loro proprietà optoelettroniche [3c,d].

In un recente lavoro, sviluppato con il Prof. D. Bonifazi (Cardiff University), e ispirato da molecole naturali quali i flavonoidi e le antocianine, abbiamo inserito atomi di ossigeno nella struttura di IPA [3e]. L'introduzione di atomi di ossigeno negli anelli benzenici porta ad anelli eterociclici a sei termini, quali il pirano, il quale può essere ossidato a sale di pirilio, un anello coniugato e carico positivamente (Fig. 2a). I nuovi IPA contenenti eterocicli sono stati caratterizzati e, oltre alle loro interessanti proprietà fotofisiche, abbiamo dimostrato che questi composti possono essere facilmente ossidati. Abbiamo sfruttato questa loro

capacità per la crescita di cristalli a valenza mista, ovvero l'impaccamento tra molecole allo stato neutro ricche di elettroni e le molecole ossidate cariche positivamente (Fig. 2b,c). L'organizzazione supramolecolare delle molecole nel cristallo è determinante per la delocalizzazione degli elettroni (attraverso l'asse lungo dell'impilamento aromatico). Infine, le misure elettriche e la preparazione di dispositivi hanno confermato le proprietà elettriche di questi materiali semiconduttori (Fig. 2c).

## Nanostrutture organiche auto-assemblate per la fotoreduzione della CO<sub>2</sub>

Una promettente strategia nel campo delle energie rinnovabili consiste nello sviluppo di materiali "soffici" che integrano tutti i componenti molecolari necessari per processi fotocatalitici traendo ispirazione dalla natura. Di particolare ispirazione è la struttura interna dei cloroplasti delle piante che regolano finemente la posizione e l'ordine dei componenti necessari per l'assorbimento della luce, il trasporto di carica e catalizzano la formazione di legami chimici. Tale approccio è stato dimostrato dal gruppo del Prof. S.I. Stupp per preparare idrogel supramolecolari per la produzione fotocatalitica di idrogeno (H<sub>2</sub>) [4]. Materiali "soffici" auto-assemblati in modo gerarchico possono offrire la possibilità di regolare finemente tutti gli aspetti funzionali di un sistema catalitico attraverso un approccio "bottom-up". La strategia si basa sull'impiego di cromofori anfifilici (CA, derivati

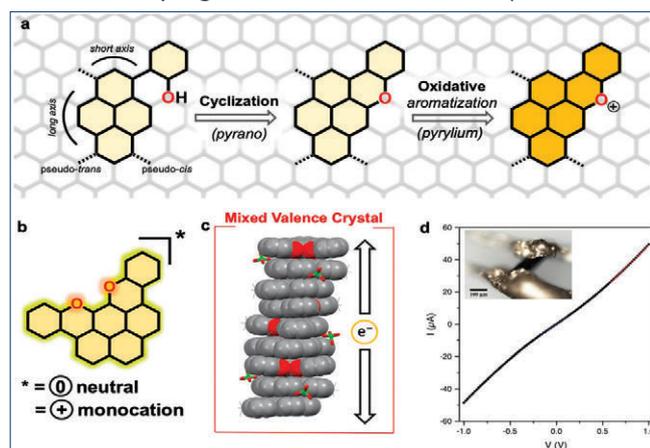


Fig. 2 - Idrocarburi policiclici aromatici dopati con atomi di ossigeno per dispositivi semiconduttori: a) approccio sintetico usato per ottenere composti contenenti anelli di pirano e sale di pirilio; b) struttura chimica della molecola usata per la crescita di c) cristalli a valenza mista; d) dispositivo e risposta elettrica di un cristallo

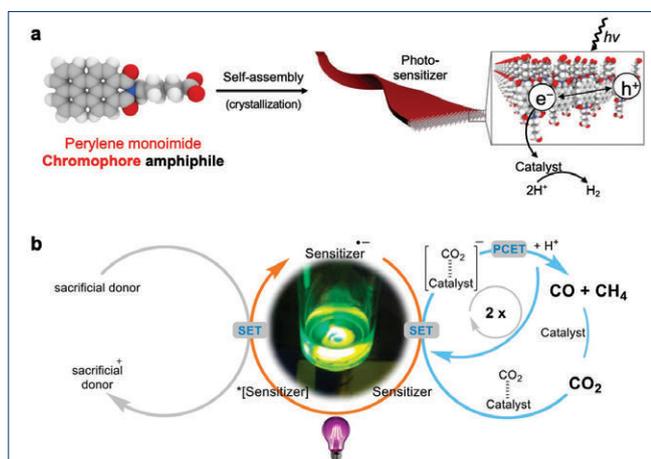


Fig. 3 - Idrogel a base di cromofori anfifilici per la fotocatalisi: a) modello molecolare del perilene monoimmide che forma piccoli nastri in acqua, i quali vengono utilizzati per fotosensibilizzare la produzione di idrogeno; b) meccanismo proposto per la fotoreduzione di  $CO_2$  usando idrogel a base di fibre di ullazine, ammina come agente sacrificale e criptando di cobalto come catalizzatore (usando luce blu a 450 nm)

di perilene monoimmidi) come fotosensibilizzatori, i quali hanno la capacità di auto-assemblarsi in polimeri supramolecolari. La cristallizzazione di questi polimeri supramolecolari, in condizioni di schermaggio elettrostatico, origina una rete tridimensionale (gel) che è composta al 99% da acqua e in cui i CA si comportano come un "ensemble" che produce l'eccitone ad alta energia coinvolto nell'efficiente processo fotocatalitico. Inoltre, è possibile guidare la co-localizzazione spaziale di cromofori e catalizzatori, attraverso l'impiego di interazioni elettrostatiche, ottenendo così un materiale performante (Fig. 3a). Impiegando i principi sopra descritti, la mia attuale ricerca, nel gruppo del Prof. Stupp alla Northwestern University, è indirizzata verso lo sviluppo di materiali soffici per la riduzione fotocatalitica di diossido di carbonio ( $CO_2$ ), al fine di proporre un'efficiente e valida alternativa all'impiego dei comuni fotosensibilizzatori basati su metalli preziosi (complessi di rutenio e iridio). Questi nuovi idrogel si basano sull'impiego di ullazine, composti eteroaromatici che possiedono potenziali redox appropriati per la fotocatalisi di  $CO_2$ . È stato osservato che questi cromofori organici anfifilici sono capaci di auto-assemblarsi in fibre e il loro intreccio risulta in un robusto e stabile idrogel. Da un lato, questi idrogel hanno mostrato buone prestazioni per la reazione di fotoreduzione di  $CO_2$ , in presenza di un agente sacrificale e un criptando a base di cobalto come catalizzatore. Per esempio, abbiamo

ottenuto numero di turn-over fotocatalitici di 783 per la formazione di monossido di carbonio (CO) e 147 per la riduzione di  $CO_2$  a metano ( $CH_4$ ). Dall'altro lato, a differenza dei cromofori a base di rutenio che subiscono processi di fotodegradazione dopo neanche 12 ore, questi sistemi basati su cromofori anfifilici mostrano un'invariata attività per almeno 6 giorni, durante i quali forniscono continuamente elettroni per la riduzione di  $CO_2$  a CO e  $CH_4$ . Lo studio del meccanismo fotocatalitico di questi sistemi ha rivelato che lo stato eccitato del fotosensibilizzatore viene spento per trasferimento elettronico dal riducente sacrificale e il fotosensibilizzatore ridotto è poi capace di trasferire elettroni al catalizzatore di cobalto.

Concludendo, questi risultati indicano che la modulazione delle proprietà di molecole anfifiliche in grado di auto-assemblarsi in materiali "soffici" è una promettente strategia per un ventaglio di processi fotocatalitici.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 89; b) T. Aida, E.W. Meijer, S.I. Stupp, *Science*, 2012, **335**, 813; c) S.I. Stupp, L.C. Palmer, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 507.
- [2] a) L. Đorđević, F. Arcudi *et al.*, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 3442; b) F. Arcudi, L. Đorđević, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 2070.
- [3] a) L. Zhang, Y. Cao *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 500; b) T.B. Schon, B. T. McAllister *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 6345; c) M. Stępień, E. Gońka *et al.*, *Chem. Rev.*, 2016, 117(4), 3479; d) M. Hirai, N. Tanaka *et al.*, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 8291; e) L. Đorđević, C. Valentini *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **10.1002/anie.201914025**.
- [4] a) A.S. Weingarten, R.V. Kazantsev *et al.*, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 964.

## Supramolecular Approaches for New Materials

The chemistry beyond the molecule, supramolecular chemistry, uses non-covalent interactions for transferring information from the molecular scale to the supramolecular one. Recently, the implementation of supramolecular chemistry across various disciplines has allowed to expand its applicability towards the preparation of novel materials, semiconductor devices and photocatalysis.



ELEONORA MACCHIA

Physics, Faculty of Science and Engineering,  
Åbo Akademi University, Turku (FIN)  
eleonora.macchia@uniba.it  
eleonora.macchia@abo.fi

## UN TRANSISTORE AL SERVIZIO DELLA DIAGNOSTICA MEDICA

**La tecnologia SiMoT (Single Molecule with a large Transistor) rappresenta un primo tentativo di rivelare una singola proteina con un dispositivo bioelettronico grande qualche millimetro. Il cuore del SiMoT è l'elettrodo di gate, funzionalizzato con  $10^{12}$  elementi di bioriconoscimento, simulando la superficie delle membrane delle cellule sensibili al limite fisico. È un successo tutto italiano, pubblicato su Nature Communications e recensito da Nature.**

Un team di ricercatori italiani ha dimostrato per la prima volta la possibilità di rivelare una singola molecola in un fluido biologico come sangue e saliva con un transistor bioelettronico [1], che ha dimensioni di qualche millimetro ed è potenzialmente fabbricabile a basso costo. La tecnologia, battezzata SiMoT, ovvero Single Molecule with a Transistor, consiste di un transistor organico ad elettrolita liquido e di un elettrodo di gate cui vengono integrati gli elementi di bioriconoscimento con una densità superficiale analoga a quella che Madre Natura impiega per i recettori presenti sulla superficie delle membrane delle cellule sensibili al limite fisico [2-4]. Ed è proprio questo elettrodo biofunzionalizzato il cuore della tecnologia SiMoT. È ricoperto da un monostrato autossemblato di alcantioli dotati di un gruppo carbossilico terminale a catena corta (acido 3-mercaptopropionico) e lunga (acido 11-mercaptoundecanoico) [5]. L'attivazione dei gruppi carbossilici avviene attraverso l'impiego della coppia EDC/NHS, in maniera tale da consentire la formazione del legame covalente tra il substrato e le anti-Immunoglobuline G, usate come biorecettori per la rivelazione selettiva delle IgG. L'etanolamina è stata quindi impiegata per bloccare i gruppi carbossilici non attivati e poi la BSA per prevenire l'adsorbimento aspecifico. È stato dimostrato che il network di legami idrogeno, presente all'interno del monostrato autoassemblato a seguito della sua attivazione chimica, è in grado di supportare un effetto cooperativo di tipo elettrostatico innescato da

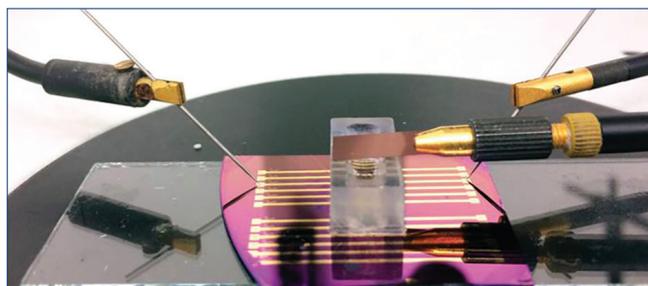


Fig. 1 - Immagine della piattaforma SiMoT

un singolo evento di legame che poi si propaga sotto l'azione del campo elettrico esterno, come in un effetto domino. È proprio questo il meccanismo alla base dell'amplificazione del segnale prodotto da un singolo evento di binding tra antigene e anticorpo. Il lavoro, intitolato "Single molecule detection with a millimeter sized transistor", è un successo tutto italiano ed è stato pubblicato su *Nature Communications* (<https://www.nature.com/articles/s41467-018-05235-z>) e recensito da *Nature* (<https://www.nature.com/articles/d41586-018-05950-z>). Fondamentale è stata la collaborazione fra diverse istituzioni italiane quali: l'Università di Bari, l'Università di Brescia, l'Istituto di Fotonica e Nanotecnologie del Cnr e il Consorzio per lo Sviluppo di Sistemi a Grande Interfase, che ha garantito l'approccio interdisciplinare di chimici, fisici e ingegneri, coordinati dalla prof.ssa Luisa Torsi, del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari. Coautori della ricerca sono, insieme alla Prof.ssa Torsi: Eleonora Macchia, Kyria-

Nell'ambito del Premio Primo Levi 2018, assegnato ad un Socio Giovane SCI, autore di una ricerca originale e di ampio interesse per le scienze chimiche, pubblicata su una rivista scientifica internazionale nel periodo 1° gennaio - 31 dicembre 2018, il Direttivo del Gruppo Giovani ha assegnato il premio (ex-aequo) alla dott. Eleonora Macchia (Divisione di Chimica Analitica), autrice del lavoro "Single-molecule detection with a millimetre-sized transistor", pubblicato su *Nature Communications*, 2018, 9, art. no. 3223 e condotto presso l'Università degli Studi di Bari Aldo Moro.

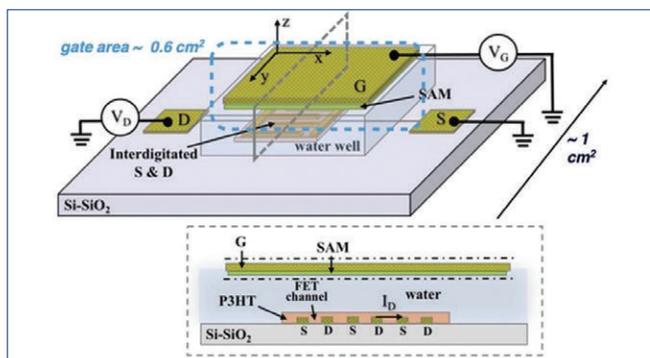


Fig. 2 - Rappresentazione schematica della piattaforma SiMoT

ki Manoli, Brigitte Holzer, Cinzia Di Franco, Matteo Ghittorelli, Fabrizio Torricelli, Domenico Alberga, Giuseppe Felice Mangiardi, Gerardo Palazzo, Gaetano Scamarcio. Inoltre, La Dott.ssa Macchia, impegnata come primo autore del lavoro e attualmente in servizio come Project Researcher presso l'Åbo Akademi University, con sede a Turku (FIN), è stata insignita del Premio Levi 2018, assegnato dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana (SCI) ad un Socio under 35, autore di una ricerca condotta in Italia, originale e di ampio interesse per le Scienze Chimiche. Rilevare la singola molecola è un passaggio fondamentale nel caso dei bio-marcatori, associati ad una certa patologia. Le tecniche diagnostiche finora usate ne rilevano milioni se non miliardi. La tecnologia SiMoT potrebbe consentire ai clinici di diagnosticare patologie progressive appena l'organismo produce i primi bio-marcatori specifici, consentendo, quindi, la tempestiva somministrazione di terapie sempre più specifiche e mirate. La medicina di precisione ha, infatti, bisogno di strumenti sempre più sensibili e



Fig. 3 - Il team di ricercatori coinvolti nell'attività di ricerca

performanti che consentano di applicare le tecnologie più avanzate nella pratica clinica quotidiana: la digitalizzazione dell'analisi dei bio-marcatori che li quantifica a livello della singola molecola è dunque la nuova frontiera. La tecnologia SiMoT promette, pertanto, di essere un prezioso strumento che consentirà ai clinici di identificare il momento preciso in cui un organismo passa dall'essere *sano* al divenire *malato*. L'elevatissima sensibilità di SiMoT potrà essere utile anche per tenere sotto controllo le recidive, per esempio dopo l'asportazione di un tumore, ma anche per limitare l'uso di procedure invasive come le biopsie, permettendo la rilevazione di marcatori in fluidi biologici facilmente accessibili come il sangue, l'urina o anche la saliva, nei quali i marcatori sono presenti a concentrazioni bassissime. Si prevede che la tecnologia SiMoT possa quindi contribuire al miglioramento della qualità della vita e della longevità delle generazioni a venire contribuendo, al contempo, alla riduzione della spesa sanitaria.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Macchia *et al.*, *Nature Communications*, 2018, **9**, 3223.
- [2] E. Macchia *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2019, **31**, 6476.
- [3] E. Macchia *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, **411**, 4899.
- [4] E. Macchia *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, in press DOI: [10.1007/s00216-019-02319-7](https://doi.org/10.1007/s00216-019-02319-7).
- [5] B. Holzer *et al.*, *Advanced Biosystems*, 2017, **1**, 1700055.

### Single Molecule Detection with a Transistor

The sensing of a single antibody is accomplished by a water-gated transistor (SiMoT) where the gate electrode includes trillions of bioreceptors. Selective, label-free single-molecule detection is achieved in diluted saliva and in bovine serum. The sensing mechanism involves the propagation of the gate work-function switching through a domino-like process triggered by the recognition-event. SiMoT might revolutionize the current approach to protein detection.



SERENA BERTONI

Dipartimento di Farmacia e Biotecnologie  
Università di Bologna  
serena.bertoni4@unibo.it

# NANO-IN-MICRO COMPOSITO “INTELLIGENTE” PER IL TRATTAMENTO DELL’IBD

**Le malattie infiammatorie croniche intestinali (IBD) colpiscono un numero sempre maggiore di persone. Con lo scopo di superare i limiti delle terapie convenzionali, la scienza del drug delivery, la nanotecnologia e la chimica dei materiali si uniscono per mettere a punto una nuova formulazione nano-in-micro. Questo sistema “intelligente” è in grado di trasportare e rilasciare in maniera selettiva la molecola attiva nei tessuti infiammati riducendo l’assorbimento sistemico.**

Le malattie infiammatorie croniche intestinali (in inglese “IBD”, *inflammatory bowel disease*) sono patologie con andamento cronico recidivante caratterizzate dall’alternarsi di fasi di remissione e fasi di riacutizzazione in cui compaiono vari sintomi (diarrea, febbre, dimagrimento, profonda stanchezza). Con il passare del tempo, il paziente sviluppa un danno intestinale progressivo che rappresenta uno dei principali fattori di rischio per lo sviluppo di carcinoma del colon e del retto. Si stima che oltre 6 milioni di persone nel mondo siano colpite da IBD, e dati recenti dimostrano un continuo aumento in Italia e nei Paesi industrializzati [1]. Le attuali terapie per l’IBD prevedono la somministrazione orale di farmaci come mesalazina, cortisonici, immunosoppressori, alcuni antibiotici. Tuttavia, il limite principale di questi farmaci consiste nella mancanza di selettività tra tessuti sani ed infiammati; infatti, l’azione farmacologica non è specifica e le molecole attive raggiungono tutte le zone dell’intestino (sia quelle colpite dalla malattia, infiammate, che quelle sane) con scarsa efficienza terapeutica. Inoltre, l’utilizzo a dosi elevate e per lunghi periodi di questi farmaci, nonché il loro assorbimento a livello sistemico, determina in molti

casi l’insorgenza di effetti collaterali severi. Tutto ciò sottolinea la necessità di sviluppare nuove strategie per migliorare l’efficacia terapeutica nel trattamento dell’IBD.

Un passo avanti in questa direzione arriva dalla ricerca pubblicata su *Advanced Functional Materials* [2] (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201806175>), premiata dal Gruppo Giovani della SCI con una menzione di merito del Premio Primo Levi 2018. Lo studio è il risultato di una collaborazione tra il gruppo di tecnologia farmaceutica dell’Università di Bologna guidato dalle Prof.sse Passerini ed Albertini e quello di nanotecnologia dell’Università di Helsinki coordinato dal Prof. Hélder A. Santos.

Lo scopo del progetto è stato quello di proporre un nuovo sistema per il rilascio di farmaci o *drug delivery system* per l’IBD che possa essere assunto per via orale, in grado di rilasciare il principio attivo esclusivamente nelle zone infiammate e limitando il più possibile l’assorbimento sistemico. È possibile ottenere questa selettività attraverso l’utilizzo *stimuli-responsive materials*, materiali che, grazie alla loro struttura chimica, sono in grado di rispondere agli stimoli esterni (come ad esempio

Nell’ambito del Premio Primo Levi 2018, assegnato ad un Socio Giovane SCI, autore di una ricerca originale e di ampio interesse per le scienze chimiche, pubblicata su una rivista scientifica internazionale nel periodo 1° gennaio - 31 dicembre 2018, il Direttivo del Gruppo Giovani ha assegnato una menzione di merito al Dott.ssa Serena Bertoni (Divisione di Tecnologia Farmaceutica), autrice del lavoro “pH and reactive oxygen species-sequential responsive nano-in-micro composite for targeted therapy of inflammatory bowel disease”, pubblicato su *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**, art. no. 1806175 e condotto presso l’Alma Mater Studiorum - Università di Bologna.

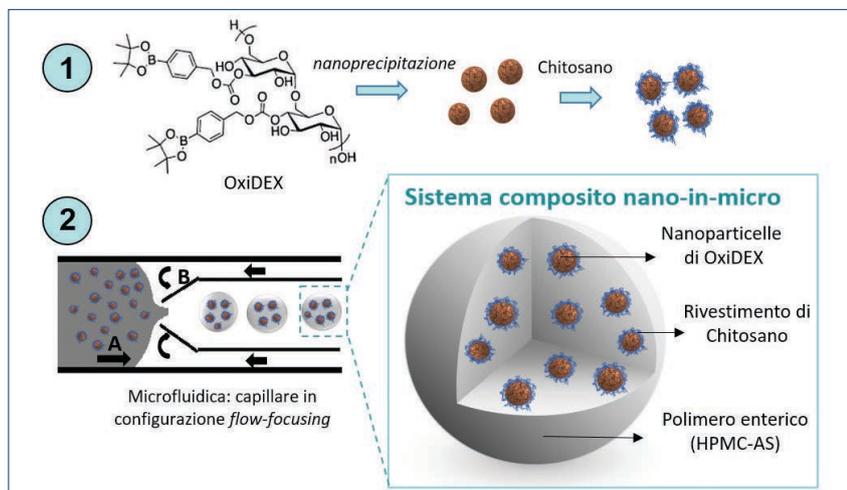
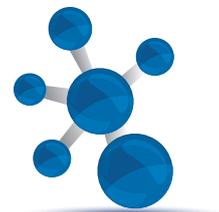


Fig. 1 - La produzione del sistema composito nano-in-micro: nella prima parte, le nanoparticelle a base di OxiDEX sono state preparate per nanoprecipitazione e sono state rivestite con chitosano. Nella seconda parte, le nanoparticelle sono state incapsulate nel polimero enterico mediante microfluidica. Immagine adattata da [2]

un certo pH o alla presenza di determinate specie chimiche). Nel caso specifico dell'IBD, un'interessante strategia consiste nel progettare un materiale sensibile all'elevata concentrazione di specie ossidanti dell'ossigeno (ROS), una caratteristica peculiare del tessuto infiammato interessato dalla patologia [3].

Il destrano, un polimero biocompatibile di origine naturale, è stato modificato introducendo un gruppo fenil-boronico attraverso formazione di un legame estereo. Il polimero modificato, chiamato OxiDEX [4], viene degradato selettivamente in presenza di perossido d'idrogeno (uno dei principali ROS), portando alla formazione del destrano di partenza e altri prodotti solubili in acqua. Mediante il metodo della nanoprecipitazione, OxiDEX è stato utilizzato per produrre nanoparticelle polimeriche (Fig. 1), che sono poi state caricate con un farmaco modello. Grazie alle loro proprietà ROS-responsive, le nanoparticelle prodotte possono quindi degradarsi in presenza di concentrazioni anche molto basse di ROS, paragonabili a quelle realmente presenti nelle zone infiammate, permettendo il rilascio del farmaco. Inoltre, le nanoparticelle sono state ricoperte con chitosano per renderle mucoadesive ed aumentare così il tempo di residenza a livello della mucosa intestinale.

La possibilità di formulare nanocarriers in grado di trasportare e rilasciare in maniera "controlla-

ta" una molecola biologicamente attiva esclusivamente a livello del sito bersaglio è, fin dalla sua origine, l'obiettivo della nanomedicina, quella scienza basata sull'utilizzo di nanomateriali per il trattamento e la diagnosi di vari tipi di malattie [5]. D'altra parte, negli ultimi trent'anni, i vantaggi dei nanomateriali hanno portato ad un'evoluzione senza precedenti di questo settore nell'ambito del *drug delivery*. Nonostante il loro grande potenziale terapeutico, sono però ancora numerose le difficoltà nell'impiego della nanomedicina a livello clinico. Un aspetto che forse molti studi pongono in secondo piano riguarda la messa a punto di

forme farmaceutiche adatte all'effettiva somministrazione al paziente.

Consapevoli di questa limitazione, lo studio propone una strategia di incapsulazione delle nanoparticelle in un polimero enterico, per ottenere così un sistema composito detto *nano-in micro*, schematizzato in Fig. 1. Questo sistema presenta due vantaggi principali: rispetto ad una formulazione di dimensioni nanometriche, le microparticelle sono una forma farmaceutica solida più stabile (in quanto permette di ovviare a problemi di aggregazione frequenti nel caso di sospensioni liquide di nanoparticelle) e facilmente trasformabile in una formulazione adatta ad essere somministrata al paziente per via orale, ad esempio attraverso inserimento in capsule rigide. In secondo luogo, il polimero enterico idrossipropilmetilcellulosa acetato succinato (HPMC-AS) è sensibile al cambiamento di pH nel passaggio stomaco-intestino ed è quindi in grado di proteggere le nanoparticelle dall'ambiente fortemente acido dello stomaco, e liberarle poi nell'intestino, il sito d'azione.

La tecnologia impiegata per produrre il sistema *nano-in-micro* è detta microfluidica e si basa sul trasporto di piccoli volumi di liquido in canali di dimensioni micrometriche. Questa tecnica permette la formazione di microparticelle impiegando due fluidi immiscibili in grado di formare un'emulsione. Come si può vedere in Fig. 1, è stato utilizzato un

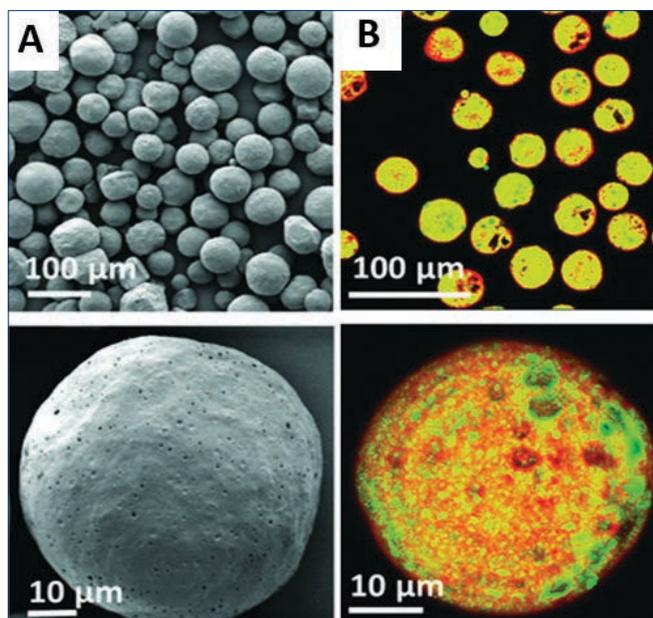


Fig. 2 - Il sistema nano-in-micro: A) immagini al microscopio elettronico a scansione e B) immagini al microscopio confocale che permettono di distinguere le nanoparticelle (marcate in verde) e il polimero enterico (colorato in rosso). Immagine adattata da [2]

chip con capillari in configurazione *flow focusing*: il fluido A interno (dispersione di nanoparticelle in una soluzione di HPMC-AS in etil acetato) e il fluido B esterno (acqua, con polossamero 2%) scorrono in direzioni opposte (Fig. 1). L'incontro dei due fluidi al punto di giunzione del capillare interno con quello esterno, in corrispondenza del restringimento, determina la formazione di goccioline che rappresentano la fase interna dell'emulsione. A se-

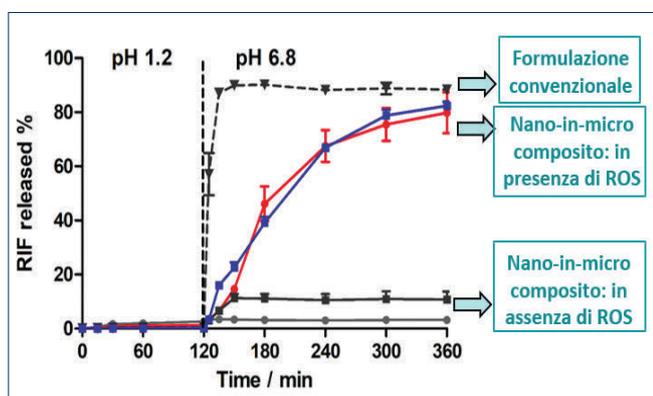


Fig. 3 - I profili di rilascio del farmaco dal sistema nano-in-micro mostrano una cessione controllata e selettiva in presenza di ROS (curve rossa e blu), in confronto ad una formulazione gastroresistente convenzionale (curva grigia tratteggiata). Immagine adattata da [2]

guito dell'evaporazione del solvente organico, infine, le gocce solidificano formando microparticelle perfettamente sferiche e monodisperse (Fig. 2). Il sistema ottenuto presenta, quindi, la particolarità di rispondere in maniera sequenziale al cambiamento di pH e alla presenza di ROS, come dimostrano gli studi di rilascio, riportati in Fig. 3. Questo significa che la formulazione, a differenza dei medicinali tradizionali, riduce il rilascio non specifico del farmaco (ossia in distretti dell'organismo non affetti dalla patologia) ed il suo assorbimento attraverso l'epitelio intestinale, permettendo quindi di limitare gli effetti collaterali legati alla presenza del principio attivo a livello sistemico. Questo studio ha dimostrato inoltre che è possibile trasformare un nanocarrier intelligente in una forma farmaceutica adatta alla somministrazione al paziente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Alatab *et al.*, *Lancet Gastroenterol. Hepatol.*, 2020, **5**, 17, DOI: [10.1016/S2468-1253\(19\)30333-4](https://doi.org/10.1016/S2468-1253(19)30333-4).
- [2] S. Bertoni *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1806175, DOI: [10.1002/adfm.201806175](https://doi.org/10.1002/adfm.201806175).
- [3] T. Tian, Z. Wang, J. Zhang, *Oxid. Med. Cell. Longevity*, 2017, **2017**, 4535194, DOI: [10.1155/2017/4535194](https://doi.org/10.1155/2017/4535194).
- [4] K.E. Broaders, S. Grandhe, *J.M.J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 756, DOI: [10.1021/ja110468v](https://doi.org/10.1021/ja110468v).
- [5] V. Wagner, A. Dullaart *et al.*, *Nat. Biotechnol.*, 2006, **24**, 1211, DOI: [10.1038/nbt1006-1211](https://doi.org/10.1038/nbt1006-1211).

## Targeting IBD with "Smart" Nano-in-Micro Composites

Inflammatory bowel disease (IBD) is increasing worldwide. Aiming to overcome the limitations of conventional treatments, the combination of drug delivery science, nanotechnology and material chemistry made possible the development of an innovative nano-in-micro formulation. This "smart" composite system is able to transport and deliver the active molecule to the inflamed tissues reducing the unspecific release and the systemic absorption.

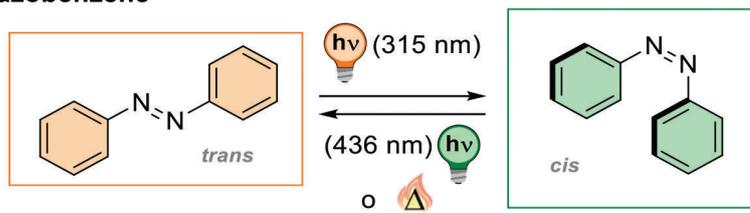


## GLI ARILAZOINDOLI: UNA NUOVA CLASSE DI AZO FOTOSWITCH

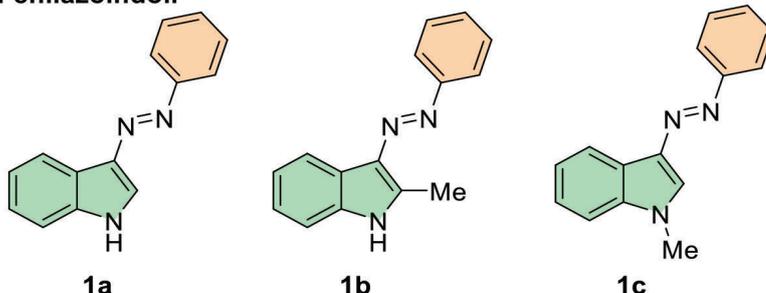
*L'azobenzene è senza dubbio l'archetipo dei cosiddetti fotoswitch, molecole in grado di isomerizzare da una forma stabile ad una metastabile se soggette a stimolo fotochimico e ritornare alla specie termodinamicamente più stabile al buio. L'introduzione di un anello indolico nell'azobenzene permette di sintetizzare una nuova classe di azoswitch caratterizzati da una forma metastabile con stabilità che può essere regolata dai giorni ai nanosecondi.*

**G**li azo composti e i coloranti azoici da essi derivati rappresentano un pilastro della chimica industriale moderna. La possibilità di sintetizzare composti aventi differenti caratteristiche spettrali li hanno resi perfetti per applicazioni nel trattamento dei tessuti e delle pelli, come additivi per prodotti alimentari o nell'industria della gomma e della plastica. Negli anni Trenta del secolo scorso un azo composto - commercializzato con il nome di prontolisil - divenne il primo antibiotico commerciale. È durante questo periodo che la comunità chimica ha scoperto la caratteristica più peculiare delle molecole contenenti un gruppo N=N, ovvero la possibilità di isomerizzare dalla forma *trans*, più stabile, a quella *cis* tramite irraggiamento con luce di differenti lunghezze d'onda. Il controllo spazio temporale del movimento molecolare associato a questo gruppo funzionale ha dato origine a una considerevole produzione scientifica, rendendo l'azobenzene (PhNNPh) l'archetipo degli azo composti, a causa della sua stabilità e alla pos-

### A: L'azobenzene



### B: 3-Fenilazoindoli



### C: Ulteriori sostituzioni

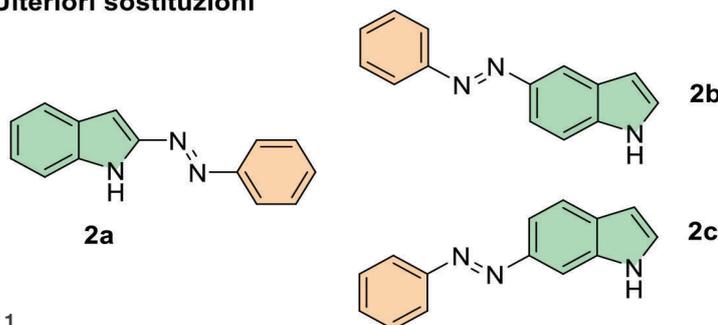


Fig. 1

Nell'ambito del Premio Primo Levi 2018, assegnato ad un Socio Giovane SCI, autore di una ricerca originale e di ampio interesse per le scienze chimiche, pubblicata su una rivista scientifica internazionale nel periodo 1° gennaio - 31 dicembre 2018, il Direttivo del Gruppo Giovani ha assegnato una menzione di merito al dott. Stefano Crespi, autore del lavoro "Tuning the thermal isomerization of phenylazobenzimidazole photoswitches from days to nanoseconds", pubblicato sul *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**, 2940 e condotto presso l'Università degli Studi di Pavia.

sibilità di controllare in modo fine le sue proprietà fotochimiche e fotofisiche mediante modifiche strutturali (vedi Fig. 1A).

Le prestazioni dell'azobenzene come *fotoswitch*, ossia una molecola capace di esistere in due o più stati che possono essere popolati mediante un impulso luminoso, possono essere catalogate mediante quattro differenti parametri. Il primo tra questi corrisponde alla lunghezza d'onda del massimo assorbimento nello spettro UV-Vis delle forme *cis* e *trans* e alla resa quantica (o efficienza) del processo di isomerizzazione alla data lunghezza d'onda. Il secondo parametro è la resistenza del materiale a successivi cicli di isomerizzazione senza mostrare segni di decadimento. Il terzo è la relativa abbondanza delle due forme al raggiungimento del cosiddetto *stato fotostazionario*. Uno tra i parametri più rilevanti per le possibili applicazioni degli azo composti è la stabilità termica delle due forme.

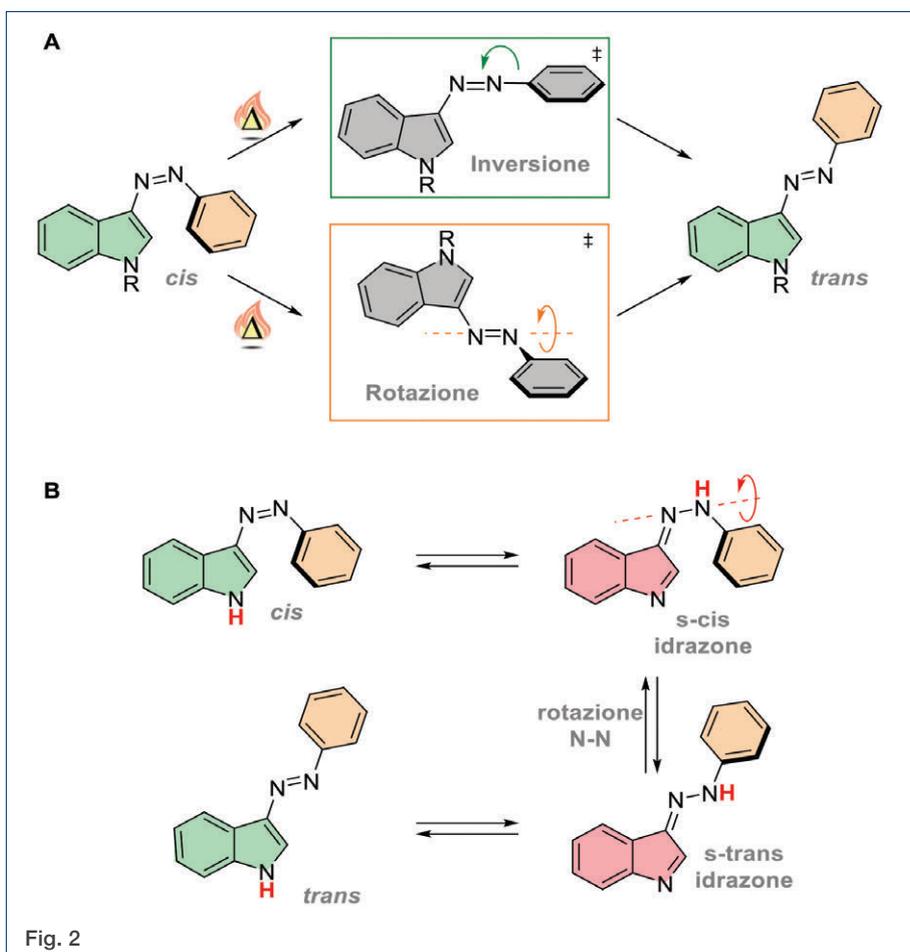
In alcuni composti l'isomero *cis* si converte in quello *trans* quasi istantaneamente dopo la sua formazione, mentre in altri casi entrambe le forme sono caratterizzate da un'emivita superiore agli anni. Questa figura di merito è cruciale poiché a diversi tempi di vita vengono associate differenti tipi di applicazioni, quali l'immagazzinamento di dati ottici (per forme *cis* molto stabili) o l'impiego come *core* di macchine molecolari, o *smart materials* (per forme *cis* via via più instabili).

Ritornando a PhNNPh, l'introduzione di gruppi funzionali di diversa natura, aventi differenti richieste elettroniche e steriche, permette di controllare i parametri prima menzionati. Recentemente, tuttavia, la comunità chimica ha iniziato a scoprire o, in alcuni casi, riscoprire la possibilità di sostituire uno o entrambi gli anelli omoaromatici con un corrispondente eteroaromatico, espandendo la gamma

di possibilità accessibili tramite minime o nessuna modifica della struttura molecolare. La semplice introduzione di un anello eteroaromatico può spostare l'assorbimento della molecola nel campo del visibile o nel vicino infrarosso, permettendo l'applicazione nel crescente campo della fotofarmacologia. Inoltre sistemi contenenti atomi appartenenti al gruppo 15 o 16 della tavola periodica introducono la possibilità di avere anelli a cinque membri, idrogeni acidi o siti basici, scoprendo una miriade di ramificazioni meccanicistiche tuttora inesplorate.

In quest'ottica, recentemente abbiamo introdotto e studiato i meccanismi di isomerizzazione fotochimici e termici degli arilazindoli, utilizzando questa nuova classe di *fotoswitch* come paradigma per analizzare e predire il comportamento termico di svariate classi di azo composti contenenti *N*-eterocicli [1].

Tra tutti i composti analizzati, il 3-fenilazindolo si è dimostrato il più interessante dal punto di vista della





complessità dei suoi meccanismi di isomerizzazione termica *cis-trans* (vedi Fig. 1b) [2]. In particolare, minime modifiche strutturali alla molecola o la variazione della natura del solvente hanno permesso di controllare i tempi di vita della forma metastabile *cis* dai giorni ai nanosecondi. Ciò è stato reso possibile grazie alla possibilità di accedere a differenti meccanismi di isomerizzazione termica, associati a diversi tempi di vita. Dopo l'isomerizzazione fotochimica *trans-cis*, il composto **1a** in Fig. 1B ritorna alla specie *trans* dopo alcuni millisecondi-secondi in solventi aprotici. Ciò è dovuto ad un meccanismo detto di rotazione (Fig. 2A), nel quale uno degli anelli aromatici si sposta mediante un movimento fuori dal piano definito dall'altro anello e dal legame N=N. La presenza di solvente protico nella miscela di reazione permette di aumentare considerevolmente la velocità del processo termico, che arriva ad attestarsi nei micro o nanosecondi. Mediante l'utilizzo combinato di tecniche spettroscopiche e computazionali il meccanismo associato a queste condizioni è stato attribuito alla presenza di un rapido equilibrio tautomerico mediato dal solvente protico tra l'azo composto e la sua forma idrazonica (Fig. 2B). Un controllo dell'intervallo di isomerizzazione dai secondi ai nanosecondi può essere così ottenuto tramite l'aggiunta di crescenti percentuali di acqua in dimetilsolfossido. La spettroscopia transiente ha permesso di registrare lo spettro di assorbimento della specie idrazonica, assegnando in modo univoco la natura di questo meccanismo [2].

La metilazione di **1a** consente, inoltre, di ottenere ulteriore controllo sulle cinetiche di isomerizzazione *cis-trans*. L'aggiunta di un metile in posizione 2 dell'indolo nella molecola **1b** (Fig. 1B) permette di diminuire i tempi di vita della specie *cis*, a causa di una destabilizzazione di natura sterica dello stato metastabile, pur seguendo gli stessi meccanismi attribuibili a **1a**. Al contrario, la metilazione dell'azoto indolico nella specie **1c** (Fig. 1B) stabilizza la forma *cis* attribuendole tempi di vita nell'ordine dei giorni. La ragione di questo comportamento anomalo è stata associata ad un terzo meccanismo di isomerizzazione definito di inversione (Fig. 2A), più lento rispetto ai due precedentemente riportati. In questo caso, un movimento di uno dei due anelli nel piano definito dal legame N=N connette la specie *cis* alla *trans* [2].

Se il 3-fenilazindolo permette di accedere a tredici ordini di grandezza di tempi di vita di isomerizzazione termica, la stessa cosa non si può dire per i suoi isomeri strutturali [2-4]. Infatti, attaccare l'azogruppo in posizione 2 permette di accedere al solo meccanismo di isomerizzazione di rotazione in tutti i solventi testati, dando origine a uno switch che isomerizza con tempi di vita nei nanosecondi (**2a**, Fig. 1C). Se invece l'N=N viene legato alla parte omoaromatica dell'indolo, il solo meccanismo di inversione è accessibile, garantendo lunghi tempi di vita per l'isomero *cis* (**2a** e **2b** in Fig. 1C) [4].

Le informazioni raccolte per l'azindolo hanno permesso lo studio degli effetti stereoelettronici che governano la stabilità dell'isomero *cis* e di predire la possibilità di un equilibrio idrazonico in ambiente protico. Tali nozioni, sviluppate tramite un approccio computazionale, sono state estese alla maggior parte degli azoswitch contenenti *scaffold* con *N* eterocicli aromatici, risultando in una generalizzazione dei meccanismi associabili ai tempi di vita termici della forma metastabile osservati sperimentalmente [4].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Crespi, N.A. Simeth, B. König, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 133.
- [2] N.A. Simeth, S. Crespi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2940.
- [3] N.A. Simeth, A. Bellisario *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 6565.
- [4] S. Crespi, N.A. Simeth *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1814.

### Arylazoindoles: a New Class of Azo Photoswitches

Azobenzene is undoubtedly the archetype of the so called azo photoswitches, molecules able to isomerize from a stable to a metastable configuration upon photochemical stimulus and to revert to the thermodynamically stable species in the dark. The introduction of an indolic scaffold in the azobenzene core allowed to synthesize a new class of azoswitches with a stability of the metastable form that can be tuned between the days and the nanosecond regime.



## LIQUIDI IONICI E CARBON DOTS UNITI NEI GEL IBRIDI!

**La ricerca di materiali sempre più efficienti abbraccia svariati campi della società attuale e l'unione di due componenti con peculiarità complementari può generare materiali altamente innovativi. I gel formati da carbon nanodots e liquidi ionici non soltanto preservano le caratteristiche dei singoli componenti, ma ne migliorano le prestazioni, generando così un materiale ibrido performante e facilmente modulabile in base alle applicazioni richieste.**

Materiali come i *carbon nanodots* (CNDs) suscitano grande interesse nella comunità scientifica grazie alla loro spiccata luminescenza, biocompatibilità e attività antiossidante [1]. Tuttavia, l'incorporazione di questi materiali in una matrice semisolidata risulta necessaria per applicazioni in sistemi in cui non è possibile usarli in soluzione, ad esempio sistemi fotovoltaici o LED. Inoltre, riuscire ad ottenere una dispersione omogenea dei CNDs, evitando di incorrere in processi di *quenching* di fluorescenza dovuti a processi di aggregazione, è una sfida abbastanza ardua.

I gel supramolecolari sono dei materiali *soft* altamente versatili grazie alla differente funzionalizzazione delle molecole da cui sono formati, pertanto, sono degli ottimi candidati per la dispersione di nanomateriali di carbonio [2]. I gel supramolecolari, infatti, sono formati da molecole a basso peso molecolare, che, grazie ad interazioni di tipo non covalente, quali legami ad idrogeno, interazioni di

van der Waals o di  $\pi$ - $\pi$  stacking, formano un reticolo tridimensionale all'interno del quale è intrappolato un solvente [3]. Se il solvente intrappolato è un liquido ionico (IL), le proprietà del solvente, come la bassa tensione di vapore, la buona stabilità termica e l'alta conduttività sono preservate e migliorate in fase gel e quest'ultimo prende il nome di ionogel [4].

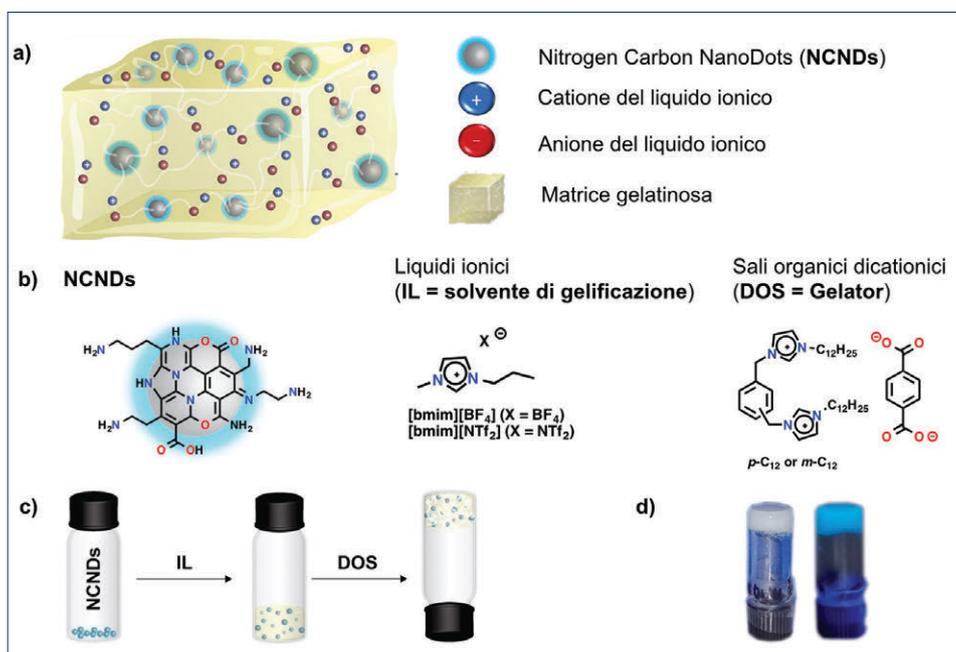


Fig. 1 - a) Rappresentazione schematica del gel; b) strutture dei componenti del gel ibrido; c) metodologia per la preparazione del gel; d) foto del gel ibrido osservato sotto la luce normale (bianco) e irradiato a 365 nm, il gel mostra emissione nel blu

Nell'ambito del Premio Primo Levi 2018 il Consiglio Direttivo del Gruppo Giovani ha deciso di assegnare la menzione "The Most Popular Video" per la più apprezzata disseminazione scientifica sui canali social alla dott. Carla Rizzo (Divisione di Chimica Organica), autrice del lavoro "Nitrogen-doped carbon nanodots-ionogels: Preparation, characterization, and radical scavenging activity", pubblicato su *ACS Nano*, 2018, **12**, 1296 e condotto presso l'Università degli Studi di Palermo.



Con queste premesse, per la prima volta sono stati preparati gel ibridi formati da Nitrogen CNDs (NCNDs) e ionogel supramolecolari, dato che questi ultimi sono termicamente e meccanicamente reversibili e possono facilmente interagire con componenti esterni [5].

Gli ionogel ibridi ottenuti presentano una dispersione omogenea dei NCNDs all'interno della matrice gelatinosa, come è possibile osservare dalla rappresentazione schematica riportata in Fig. 1a. I NCNDs utilizzati contengono molteplici funzionalità amminiche e alcune funzionalità carbossiliche nel guscio esterno [6]. I liquidi ionici impiegati come solventi di gelificazione sono, invece, fra i più comuni sali di imidazolio, come gelator, infine, sono stati scelti dei sali organici dicationici di imidazolio (Fig. 1b) [7]. Questi tre componenti possono facilmente interagire fra di loro per via supramolecolare.

La preparazione degli ionogel ibridi prevede pochi e semplici passaggi: innanzitutto i NCNDs vengono dispersi in soluzione di IL, tramite ultrasuoni, successivamente si aggiunge il gelator ed infine il tutto viene riscaldato a 90 °C per 1 h (Fig. 1c). Dopo una notte in frigo si ottiene la formazione di gel bianchi opachi, fluorescenti nel blu, se irradiati a 365 nm (Fig. 1d).

Nel gel puro, le interazioni prevalenti sono di tipo legame ad idrogeno e  $\pi$ - $\pi$  stacking, ma è stato dimostrato che l'aggiunta dei NCNDs in alcuni casi favorisce la formazione di gel anche per sistemi che in assenza di NCNDs non gelificano. Quindi i NCNDs, grazie alla presenza di gruppi amminici e carbossilici nella superficie esterna, riescono ad interagire con il gelator instaurando legami ad idrogeno addizionali.

Per confermare questa ipotesi, è stato valutato il processo di gelificazione

in presenza di CNDs diversamente funzionalizzati nella superficie esterna. Quando nel guscio esterno sono presenti pochi gruppi amminici, non si ha la formazione dei gel ibridi. Invece, in presenza di CNDs ricchi di gruppi carbossilici si ottiene la formazione di gel. Questo non soltanto dimostra la presenza di interazioni multiple fra i gruppi funzionali dei CNDs e quelli del network gelatinoso, ma anche che all'interno del gel possono essere inclusi CNDs diversamente funzionalizzati a seconda delle proprietà e delle applicazioni desiderate. Le interazioni fra i CNDs e il network gelatinoso sono inoltre corroborate dall'analisi microscopica dei gel ibridi, che mostra la presenza di aggregati fibrosi ascrivibili alla struttura del gel e di aggregati sferici ascrivibili ai NCNDs. È possibile osservare come gli aggregati sferici siano fortemente interconnessi con quelli fibrosi (Fig. 2a).

È importante sottolineare il fatto che i gel, anche in presenza dei NCNDs, hanno mantenuto le loro proprietà chimico-fisiche peculiari. Presentano, infatti, un comportamento reologico intermedio fra quello di un solido e quello di un liquido. Quando la forza meccanica applicata sul materiale è bassa, presenta il comportamento di un solido, mentre all'aumentare dello sforzo si ha un'inver-

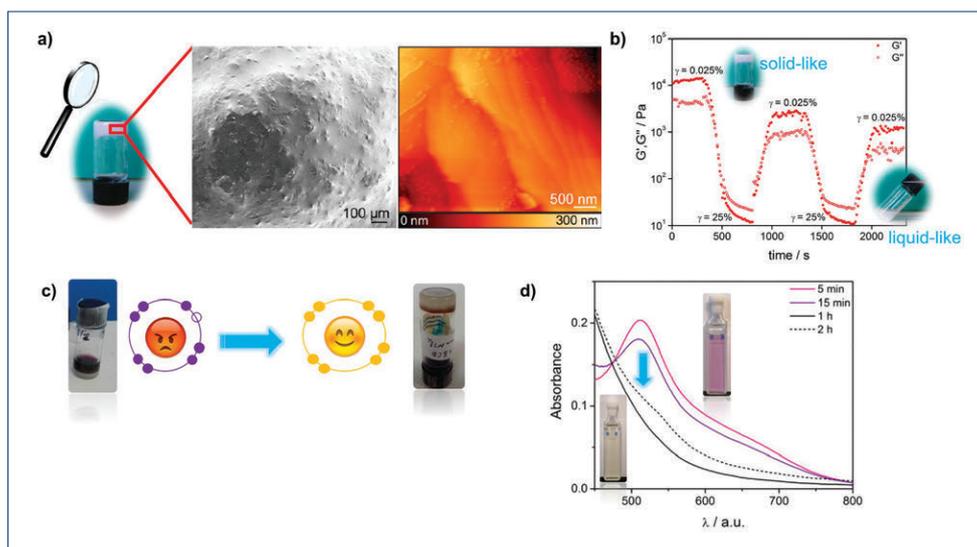


Fig. 2 - a) Indagini morfologica sui gel, immagini del gel tramite microscopia SEM e AFM; b) misure reologiche di tiorotropia dei gel, valori del modulo elastico (cerchi pieni) e viscoso (cerchi vuoti) in funzione del tempo a diverse percentuali di sforzo; c) test del DPPH, soluzione viola di DPPH subito a contatto con il gel, a destra, e dopo l'azione del gel, a sinistra; d) spettri di assorbanza della soluzione di DPPH a diversi intervalli di contatto con il gel, viola all'inizio e gialla dopo il contatto

sione dell'andamento reologico e il materiale ha il comportamento di un liquido. Una delle proprietà dei gel supramolecolari è la loro reversibilità; essi, infatti, sono in grado di riformarsi in seguito a rottura dovuta a stimoli esterni. Questo è possibile grazie alle interazioni supramolecolari che riescono a instaurarsi nuovamente fra le molecole di gelator in seguito alla rottura del reticolo del gel [8]. Gli ionogel ibridi in questione, oltre ad essere termoreversibili, sono anche tissotropici, sono cioè capaci di riformarsi in seguito ad una rottura meccanica. Questa proprietà si evince dal grafico reologico in Fig. 2b, infatti, a basse percentuali di sforzo, 0,025%, il materiale è un gel, mentre quando lo sforzo è maggiore, 25%, il gel si rompe e si riforma non appena viene applicato nuovamente uno sforzo basso (Fig. 2b). Così come i NCNDs non inficiano le proprietà degli ionogel, a loro volta i gel preservano le proprietà dei NCNDs, infatti, la fluorescenza tipica dei NCNDs rende fluorescenti anche gli ionogel.

Infine, abbiamo valutato il possibile impiego dei gel ibridi per la preservazione dei materiali da processi di degradazione studiandone l'attività anti-radicalica attraverso il test del DPPH, un radicale libero. Quando il DPPH è in forma libera le sue soluzioni sono colorate in viola (Fig. 2c), ma una volta poste a contatto con il gel, con il passare del tempo, virano verso il giallo, segno dello spegnimento del radicale. Questo processo è stato investigato per via spettrofotometrica al variare del tempo di contatto fra il gel e la soluzione di DPPH (Fig. 2d). Il dato sorprendente è che il gel presenta prestazioni di gran lunga superiori rispetto ai singoli componenti, con un tempo di azione pari a soli 5 minuti. Inoltre, i gel ibridi hanno un'attività anti-radicalica migliore rispetto ad altri sistemi sia in termini di efficienza che di tempo di azione [9]. In conclusione, variando opportunamente la funzionalizzazione dei CNDs o la composizione del gel, è possibile ottenere materiali funzionali per diverse applicazioni. Pertanto lo scopo del lavoro è stato, non soltanto mettere a punto un nuovo sistema che, grazie alla spiccata attività anti-radicalica può trovare applicazione in ambito biomedico, per il rivestimento di polimeri e per la preservazione/conservazione di beni culturali, ma

soprattutto la realizzazione di un metodo per l'ottenimento di gel ibridi formati da nanomateriali di carbonio. Questi gel ibridi a base di CNDs sono dei materiali versatili ed efficienti che si prestano per l'impiego in diversi ambiti dalla sensoristica alla biomedicina [10].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] a) S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 362; b) F. Arcudi, L. Đorđević, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 2070.
- [2] C. Rizzo, S. Marullo *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **556**, 628.
- [3] N.M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 821.
- [4] P.C. Marr, A.C. Marr, *Green Chem.*, 2016, **18**, 105.
- [5] C. Rizzo, F. Arcudi *et al.*, *ACS Nano*, 2018, **12**, 1296.
- [6] F. Arcudi, L. Đorđević, M. Prato, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 2107.
- [7] C. Rizzo, F. D'Anna *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 11269.
- [8] C.D. Jones, J.W. Steed, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 6546.
- [9] S. Zhao, M. Lan *et al.*, *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 17054.
- [10] a) F. Du, S. Shuang *et al.*, *Talanta*, 2020, **206**, 120243; b) S. Song, D. Song *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 759.

### Ionic Liquids & Carbon Nanodots together in Hybrid Gels!

The research of more efficient materials held together several application fields of modern society. Two components with complementary features can generate new innovative materials. Gels formed by carbon nanodots and ionic liquids preserve the characteristic properties of single components, improving them. In this way, a new hybrid material, more performant and tunable, is obtained in dependence on the applications needed.



**POWERING YOUR COMPANY**

[WWW.AGICOM.IT](http://WWW.AGICOM.IT)

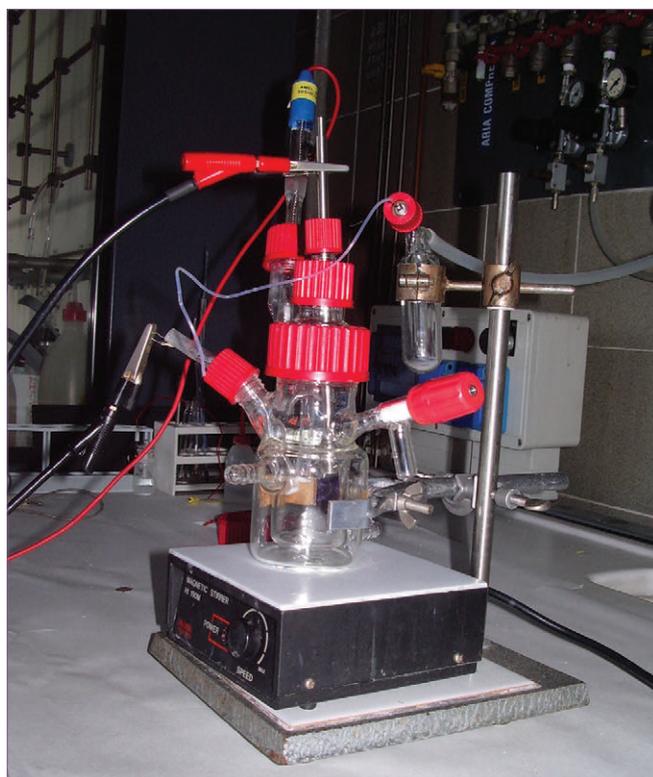


ALBERTO ZANELLI

Consigliere del Gruppo Interdivisionale per la Diffusione della Cultura Chimica e ricercatore presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (CNR-ISOF)  
alberto.zanelli@isof.cnr.it

## L'ELETTROCHIMICA INTORNO A NOI

*L'elettrochimica raccontata in modo simpatico e irriverente, tra aneddoti e giochi di parole, cercando di trasmetterne l'ampia portata nella vita di tutti i giorni.*



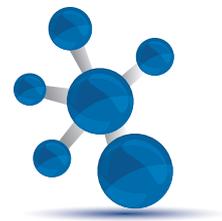
Cella per elettropolimerizzazioni

**G**ia il nome elettro-chimica fa pensare a qualcosa di doppio, non ambiguo, piuttosto di duale. Sono tante le branche della chimica individuate da un prefisso: biochimica, fotochimica, radiochimica, ma l'elettrochimica ha qualcosa di speciale. Intanto, nel nome, le sue due anime pareggiano sette a sette, sette lettere *elettro*, sette lettere *chimica*; con le sillabe pareggerebbero tre a tre. Se aggiungiamo poi che l'elettrodo positivo si chiama catodo quando la cella agisce da generatore e anodo quando

la cella agisce da elettrolizzatore, e viceversa per l'elettrodo negativo, più che una dualità traspare una certa schizofrenia. In effetti credo che qualche studente sia finito in analisi quando in chimica generale si è imbattuto in questi discorsi!

Se poi pensate che il padre dell'elettrochimica, Alessandro Volta (1745-1827), si infilava in bocca e negli occhi delle giunzioni bimetalliche “per vedere l'effetto che fa”, nel senso che provocava sapori e strane allucinazioni a base di lampi di luce e auro colorate, non ne esce l'immagine di una scienza del tutto sana. Tutti poi sanno che il nonno dell'elettrochimica, Luigi Galvani (1737-1798), smembrava rane e altri animali da cortile e ne rianimava le zampette con la sua macchina elettrostatica, catturando i fulmini o, più semplicemente, applicando gli archetti bimetallici [1], che poi il suo giovane emulo si infilava negli occhi. Se però Galvani nel suo *De viribus electricitatis in motu musculari*, avesse scritto: “tenere lontano dalla portata dei bambini”, avremmo rischiato che Volta non concepisse l'invenzione della sua pila e una bella fetta della tavola periodica sarebbe arrivata in ritardo all'appuntamento con Dmitrij Ivanovich Mendeleev (1834-1907). Sì, perché buona parte dei metalli alcalini e alcalino terrosi sono stati isolati per via elettrochimica.

Tornando alla dualità dell'elettrochimica, ci sono l'ossidazione e la riduzione. Qui gli studenti furbi che hanno imparato cos'è il numero o stato d'ossidazione se la cavano: se il numero d'ossidazione si riduce è riduzione, per esclusione, se cresce è ossidazione. Forse però la peculiarità maggiore dell'elettrochimica sta nel fatto che metà reazione



avviene in un posto e metà in un altro: le famose semireazioni - semi senza la “c”. Gli studenti rischiano di nuovo lo stato confusionale quando si cerca di spiegare loro che se c’è uno che si riduce da qualche altra parte nella cella un altro si ossida. Forse gli elettrochimici la chiamano cella per nostalgia di quando i matti li rinchiudevano. Per inciso, in tempi passati un po’ di discriminazione gli elettrochimici l’hanno subito visto che, almeno stando ai racconti dei colleghi anziani, veniva assegnato loro un camice blu quando tutti gli altri chimici lo avevano bianco.

Per i chimici che sono entrati nell’ordine dell’idea che due sostanze reagiscono tra di loro, pensare che una reagisce qua e una là è destabilizzante: mica abbiamo il teletrasporto! Ma qualcosa di simile ce l’abbiamo, si chiama elettrone. I chimici sono abituati a pensare che l’elettrone saltelli da un atomo all’altro - da un orbitale all’altro, per i più raffinati - ma non viene naturale pensare che evada da una mezza cella per andarsi a rinchiudere nell’altra mezza. Ma gli elettroni sono inquieti, soprattutto nei sistemi con molte fasi, entrano ed escono in continuazione dalle superfici prediligendo soprattutto i metalli più nobili - e chiamali scemi - e nei metalli corrono lontano.

I sacri testi definiscono l’elettrochimica come quella branca della chimica che si interessa dell’interazione tra effetti elettrici ed effetti chimici [2]. Quelle che negli effetti elettrici sono chiamate generalmente cariche, negli effetti chimici diventano una schiera di ioni, ciascuno con la sua personalità. Poi c’è appunto l’elettrone, migliaia di volte più piccolo ma egualmente carico per attaccare briga con ioni o molecole e talvolta spaccargli i legami.

L’elettrone è un po’ la pietra filosofale dell’elettrochimico, non trasforma propriamente il piombo in oro, ma può consentire di nascondere un metallo di poco valore sotto una bella patina di metallo lucido o prezioso. Non è per truffare - anche se qualcuno se ne sarà approfittato per vendere come oro un pezzo di piombo ben placcato - è piuttosto un modo per proteggere i metalli strutturali dalla corrosione e dà la possibilità di renderli più belli, lucidi e brillanti: nessuno comprerebbe una *Harley Davidson* senza le cromature! Si chiama galvanoplastica in onore del succitato nonno Luigi e in analogia alla

chirurgia plastica per chiare implicazioni estetiche. Estetica a parte, la protezione dei metalli è un aspetto importantissimo della nostra società: è stato stimato che le spese per la protezione, la riparazione, la sostituzione, la riduzione della vita di servizio, la perdita di prodotti, l’inquinamento e il fermo della produzione in impianti e infrastrutture di vario tipo incidono tra il 3% e il 4% del prodotto interno lordo dei Paesi industrializzati. I metalli cosiddetti nobili - e rari - come oro, platino e iridio, restano belli e lucenti in tutte le condizioni ambientali, ma la maggior parte dei metalli utili per la realizzazione dei manufatti da cui dipende la nostra società, sono soggetti a corrosione e l’elettrochimica è in grado di porvi rimedio.

Qualunque piccolo motore fuoribordo ha nella parte immersa in acqua una placchettina da sostituire periodicamente che si corrode al posto del motore solo perché è di un metallo meno nobile che, senza volerla buttare in politica, si chiama “anodo sacrificale” (Fig. 1).

Ma ci sono anodi che si sacrificano per enormi infrastrutture come i viadotti della nostra Autostrada del Sole, costruita nei primi anni Sessanta in cemento armato si pensava che fosse indistruttibile



Fig. 1 - Un anodo sacrificale applicato al piede di un fuoribordo Suzuki

ma, a forza di spargere cloruro di sodio e cloruro di calcio per combattere la formazione di ghiaccio sul manto stradale, il perfido ione cloruro si è insinuato nei pori del cemento fino a raggiungere le armature in acciaio e ha cominciato a corroderle. Per proteggere le armature si è intervenuti costruendo una cella elettrochimica grande come tutto il viadotto: i ferri d'armatura collegati elettricamente al polo negativo di un generatore, un anodo sacrificale affogato sotto l'asfalto collegato all'altro polo e una piccolissima corrente elettrica che si oppone all'azione corrosiva del cloruro e delle altre sostanze penetrate nel cemento. Potete quindi immaginare cosa si deve fare per proteggere le strutture *off-shore* direttamente e continuamente immerse nell'acqua di mare.

Poi ci sono i metalli che si proteggono da soli come lo zinco, che non è nobile, ma si ricopre del proprio ossido per proteggersi dall'ulteriore ossidazione: è il fenomeno della passivazione, che ricorda un po' la "resistenza passiva" di tanti grandi uomini. Con lo zinco si ricoprono gli acciai comuni per isolarli dagli agenti atmosferici, e anche se una scalfittura scopre la lega ferrosa sottostante, prima che cominci arrugginire il ferro si sacrifica lo zinco.

Il più importante metallo tra quelli che si autoprotteggono per passivazione è l'alluminio. Importante perché, dopo il ferro, è il metallo più utilizzato al mondo: per la bassa densità, le buone proprietà meccaniche e le elevate conducibilità termica ed elettrica le sue leghe si ritrovano in aeronautica, nelle imbarcazioni e nelle automobili sportive, negli infissi per l'edilizia, negli scambiatori di calore, nelle linee elettriche aeree, e in tante altre applicazioni tra cui il *packaging* alimentare [3]. Nel 2017 la produzione mondiale di alluminio primario è stata 63 milioni di tonnellate ma, a differenza del ferro che si estrae per riduzione con coke negli altiforni, l'alluminio si produce per riduzione elettrochimica della bauxite fusa, con un assorbimento di circa il 3,5% dell'energia elettrica mondiale [4], in tal senso l'alluminio può essere considerato il gigante dell'elettrochimica.

L'altro gigante dell'elettrochimica è il settore delle pile, delle batterie e degli accumulatori: nell'Europa a 28, ogni anno, quasi due milioni di tonnellate di batterie diventano rifiuti, di quali circa un decimo proviene dall'Italia (Fig. 2).

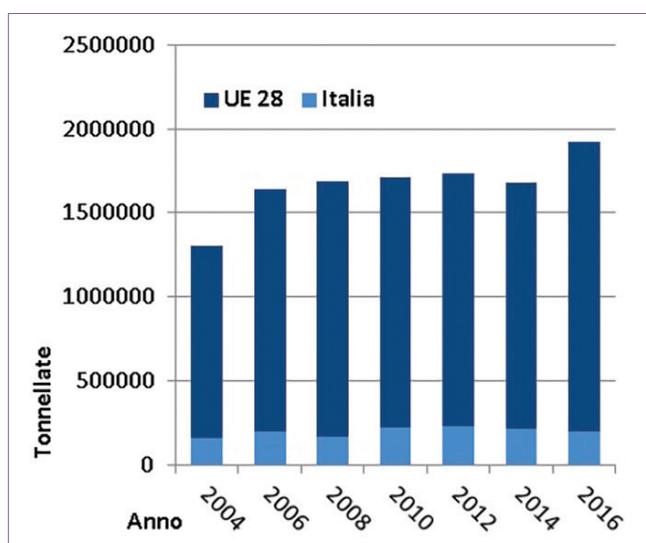


Fig. 2 - Produzione annua di rifiuti da batterie e accumulatori nell'Europa a 28 e in Italia (dati Eurostat)

Dalla prima pila che Alessandro Volta descrisse in una lettera al presidente della Royal Society nel 1800 - anno facile da ricordare - fatta appunto con una pila di dischi di zinco, argento e stoffa imbevuta in acido [5], l'aspetto, le dimensioni e la composizione di pile ed accumulatori sono cambiati tanto. Nell'immaginario collettivo "la pila" è quella messa a punto da Georges Leclanché (1799-1882). Meglio nota come "pila a secco", era costituita da un cilindro di zinco riempito con un impasto di biossido di manganese e soluzioni di cloruro d'ammonio e di zinco, infine una bacchetta di grafite nel centro serviva a portare la corrente al coperchietto con il bozzo (polo positivo) che chiudeva il cilindretto. Le pile da "un volt e mezzo" di questo tipo hanno alimentato "torce elettriche", radioline e giradischi portatili per decenni finché non sono state sostituite dalle cosiddette pile alcaline in cui il cloruro d'ammonio, che talvolta produceva il gas ammoniacca spaccando il debole involucro, è sostituito con idrossido di potassio - l'alcalino che dà il nome alla pila - e lo zinco è sotto forma di polvere separata dal biossido di manganese con una membrana che lascia passare solo gli ioni, il tutto racchiuso in un involucro d'acciaio.

La batteria per antonomasia, invece, è quella che sta sotto il cofano dell'automobile. Tecnicamente si chiamerebbe accumulatore piombo-acido ed è costituita, appunto, da una batteria da sei celle che erogano 2 V ciascuna per un totale di 12 V; c'è poi



la versione a 3 celle per i motocicli e quella a 12 celle per trattori e autocarri. In ogni cella un elettrodo negativo di piombo e uno positivo ricoperto di biossido di piombo sono immersi in acido solforico al 28%. Durante la scarica il piombo al negativo si ossida (anodo) e si copre di solfato di piombo, dall'altra parte il biossido si riduce (catodo) coprendosi anch'esso di solfato di piombo: il risultato è la diminuzione della concentrazione dell'acido solforico tra i due elettrodi. Durante la ricarica le reazioni si invertono - e pure i nomi degli elettrodi ma non le polarità - e tutto torna a posto. Fu inventata da Gaston Planté (1834-1883) ed è probabilmente il più vecchio sistema elettrochimico per accumulare energia ma, nonostante i centocinquanta anni di età, è ancora attualissima visto che se ne producono varie centinaia di milioni di pezzi all'anno. Tutti sanno che la batteria al piombo si usa per avviare il motore a scoppio delle automobili - ma se ne ricordano solo quando l'automobile non parte - pochi sanno, invece, che la versione gigante, alta oltre due metri, era utilizzata per alimentare i motori elettrici dei sottomarini in immersione e veniva ricaricata con dei generatori a gasolio quando il battello poteva prendere l'aria atmosferica (dalla quota periscopica in su).

Gli ultimi trent'anni però hanno visto comparire le pile e gli accumulatori al litio. L'utilizzo di questo metallo, poco denso ed estremamente reattivo, se accoppiato ad elettrodi positivi composti da ossidi misti di nichel, manganese e cobalto, consente di realizzare celle con potenziale elettrico quasi doppio rispetto alla coppia zinco/biossido-di-manganese, e con capacità di accumulare molta più energia a parità di peso (100-250 Wh/kg) rispetto al molto più denso piombo (25-40 Wh/kg). Inoltre, lo sviluppo tecnologico ha consentito di realizzare celle e batterie con geometrie nuove: "a bottone", prismatiche, ecc. (Fig. 3).

Oggi ci sono accumulatori al litio da pochi mWh negli orologi, tra 1 e 10 Wh negli *smartphone*, tra 20 e 100 kWh nelle automobili elettriche e dai 10 kWh in su per i più disparati usi stazionari. Tra piccole e grandi nel 1995 si producevano 35 mila batterie al litio in grado di accumulare complessivamente circa 200 MWh di energia; nel 2000 le batterie al litio prodotte erano 500 mila per un'energia di 2 GWh; nel 2017 7 miliardi per un'energia pari a 164 GWh;

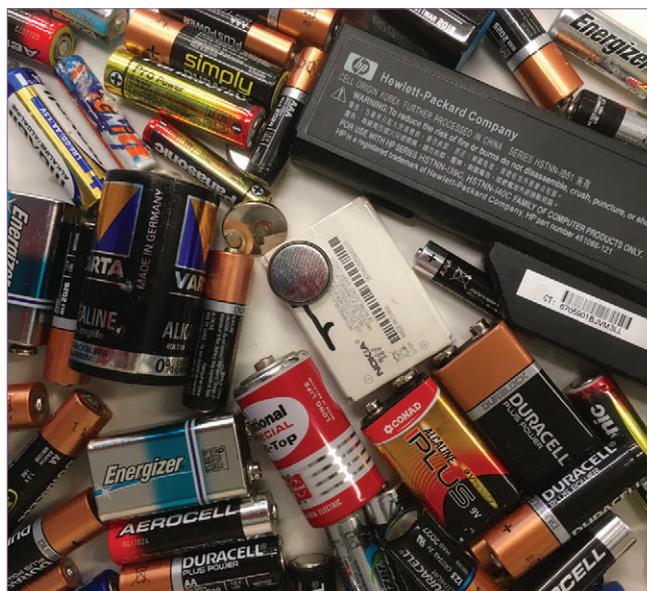


Fig. 3 - Campionatura di pile e accumulatori (nota: le batterie prismatiche da 4,5 V con i due contatti sullo stesso lato, al loro interno contengono tre celle da 1,5 V connesse in serie)

infine, per il 2020, si stima di produrre batterie al litio capaci di accumulare 360 GWh. Per le batterie al litio è stato stimato un costo di 0,18 €/Wh quindi si prevede un mercato da oltre 60 miliardi di euro all'anno [6].

Ma c'è un altro modo di produrre energia dall'elettrochimica, un modo sconosciuto ai più: sono le celle a combustibile o *fuel cell* [7], luoghi in cui un combustibile brucia senza bruciare, scaricando i propri potenti elettroni su un anodo, facendoli correre direttamente negli apparati elettrici o elettronici che si vuole alimentare, per poi scaricarli esausti attraverso il catodo all'ossigeno che sta al di là di un velo sottile - la versione moderna del mitologico vello d'oro - attraversato da sapienti ioni che chiudono il cerchio, scusate, il circuito. Tutto ciò senza ricorrere a cicli termodinamici o parti meccaniche in movimento, quindi con una conversione praticamente completa dell'energia chimica del combustibile direttamente in energia elettrica. Sembra un sogno in una Società dove almeno i 2/3 del potenziale dei combustibili viene dissipato in calore, invece è una realtà da molti decenni. Nel 1969 la missione Apollo 11 portò i primi uomini sulla Luna, ma portò lassù anche delle celle a combustibile idrogeno/ossigeno che servivano a dare corrente elettrica alla navicella spaziale. Uno degli inconvenienti della successiva missione Apollo

13, dopo l'esplosione di un serbatoio d'ossigeno e il danneggiamento di un altro, fu anche quello di alimentare la cella a combustibile per dare elettricità al modulo di comando per il rientro - non so se anche per questo in USA il 13 è considerato un numero sfortunato - gli astronauti rimediarono aggirando la Luna stretti nel modulo lunare che abbandonarono per trasferirsi in quello di comando solo per l'atterraggio, e tutto finì bene. Oggi sono in commercio piccole celle a combustibile alimentate con cartucce sigillate di metanolo in grado di sostituire i rumorosi gruppi elettrogeni con motore a scoppio in assoluto silenzio [8].

Possiamo quindi dire che l'elettrochimica è determinante dalle profondità dei mari fin nello spazio, ma oltre a corrosionistica, elettrometallurgia e energetica ci sono altre applicazioni dell'elettrochimica che sono meno imponenti ma altrettanto importanti.

Il fatto di potere trasformare una reazione chimica direttamente in una corrente elettrica rende l'elettrochimica - che qui prende il nome di elettroanalitica - potentissima per la determinazione automatica o in remoto della concentrazione di agenti chimici. Un esempio per tutti è il misuratore impiantabile della glicemia (Fig. 4), realizzato immobilizzando con un mediatore biocompatibile l'enzima glucosio ossidasi su un ago di platino spesso una frazione di millimetro che contiene un elettrodo di riferimento ad argento/cloruro d'argento, anch'esso protetto da una membrana biocompatibile [9]. L'enzima, estremamente specializzato ad ossidare



Fig. 4 - Dispositivo impiantabile per la misura della glicemia

solo il glucosio, trasferisce gli elettroni al platino cambiandone il potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento e il circuito elettronico collegato all'ago conta gli elettroni e determina la concentrazione del glucosio trasferendo, poi, il numero ad un'interfaccia esterna (anche uno *smartphone*). Non è questo l'unico dispositivo elettrochimico che può essere d'aiuto al corpo umano: ci sono, ad esempio, tanti elettrostimolatori cardiaci a pile piccoli ormai come una moneta che vengono comunemente impiantati. Detto questo il titolo di questa veloce panoramica sull'elettrochimica potrebbe diventare: l'elettrochimica dentro di noi.

Sperando di non essere *rodiato* dalla Divisione di Elettrochimica!

## Ringraziamenti

L'autore ringrazia il progetto bilaterale CNR-CNRST Marocco 2020-2021 "Green materials for supercapacitors" (I.D. 7974; C.U.P. B54I20000730005).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Zanelli, *La Chimica e l'Industria*, 2010, **9**, 111.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2001, 1.
- [3] AA. VV., *Enciclopedia della Chimica Garzanti*, Garzanti, Milano, 1998.
- [4] M. Conserva, **La produzione mondiale di alluminio primario**, A&L 21/02/2019.
- [5] B. Diberner, *Alessandro Volta and the electric battery*, Franklin Watts Inc. (USA), 1964, 64.
- [6] **Battery storage: understanding the battery revolution**; visitato il 2 marzo 2020.
- [7] J. O'M. Bokris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (USA), 2000, 1790-1853.
- [8] <https://www.efoy.com/>, visitato il 1° aprile 2020.
- [9] C. Chen, X-L Zhao *et al.*, *Sensors*, 2017, **17**(1), 182.

## Electrochemistry Around Us

Electrochemistry told in a funny and irreverent way, between anecdotes and word games, trying to convey its wide reach in everyday life.

# AMILCARE COLLINA, UN INDUSTRIALE LEGATO ALLA SCI

**A**milcare Collina, ingegnere chimico, nato a Milano nel 1939, scomparso a fine marzo, è qui ricordato come esempio emblematico di ricercatore industriale legato alle attività dell'Università e della Società Chimica Italiana. Collina, che è stato membro del direttivo della Divisione di Chimica Industriale della SCI dal 2016 al 2018 e vicepresidente della Divisione dal 2019 fino alla sua recente scomparsa, si era laureato in Ingegneria Chimica presso il Politecnico di Milano nella primavera del 1963 con una tesi di reattoristica che è poi stata pubblicata nel 1964 su *La Chimica e l'Industria*. Successivamente ha lavorato come assistente di Mario Dente sia sulla reattoristica sia sull'ossidazione del metanolo a formaldeide. Su queste tematiche ha pubblicato 10 articoli sulla nostra rivista.

Nel 1968 Collina fu assunto nella Divisione Centrale delle ricerche della Montecatini-Edison, dove lavorò per 25 anni in attività di ricerca e di sviluppo con livelli crescenti di responsabilità da ricercatore, a capo Dipartimento di ingegneria, a direttore (1983), e poi amministratore delegato (1985) dell'istituto Guido Donegani. Durante i diversi anni passati alla Montecatini-Edison, poi Montedison ed alla fine Enimont, Collina, ha lavorato in vari settori chiave della chimica industriale, pubblicando diversi brevetti e continuando a collaborare con Mario Dente, con il quale scrisse alcune pubblicazioni. Nel 1989 quando la Montedison conflui in Enimont lasciò la posizione di amministratore del Donegani e, a partire dal 1991 fino al 1994, fu amministratore delegato di Novamont, per sviluppare una chimica verde. Così lo ricorda Catia Bastioli: "Un uomo vulcanico e con una enorme energia, che credeva nell'innovazione come driver di cambiamento, nei progetti ambiziosi e nelle scelte coraggiose. A lui devo mol-



tissimo: fu lui a volermi affidare progetti strategici del Gruppo Montedison ed in particolare il progetto della chimica verde che poi divenne Novamont".

Nel 1994 Collina passò a svolgere la sua attività nel gruppo Mapei, fino al 2000 come direttore della ricerca di Vinavil e poi come responsabile dei rapporti della Mapei con la comunità scientifica in Italia e all'estero. La sua attività è bene illustrata dagli interventi ai convegni della Società Chimica Italiana, dagli articoli pubblicati sulla nostra rivista e dalle pubblicazioni realizza-

te in collaborazione con ricercatori universitari, in particolare del Dipartimento di Ingegneria strutturale dell'Università di Napoli "Federico II" nel campo della chimica dei materiali per le costruzioni edilizie. In questo periodo è stato anche membro del "Comitato Ricerca, Sviluppo e Innovazione" di Federchimica, del consiglio direttivo di Federcostruzioni e docente presso il Master in Chimica dei materiali compositi e delle formulazioni industriali organizzato dall'Università degli Studi di Milano.

Le comunicazioni di Collina in ambito SCI avevano sempre l'obiettivo di coinvolgere gli accademici nell'innovazione per un'industria chimica più competitiva nel nostro Paese. Gli obiettivi principali proposti erano quelli di privilegiare temi di ricerca intesi alla sostenibilità dei prodotti e dei processi, di bilanciare i corsi di dottorato alle esigenze qualitative e quantitative delle aziende e di focalizzare i temi di ricerca al settore dei prodotti formulati che rappresentano almeno la metà del valore della produzione chimica italiana.

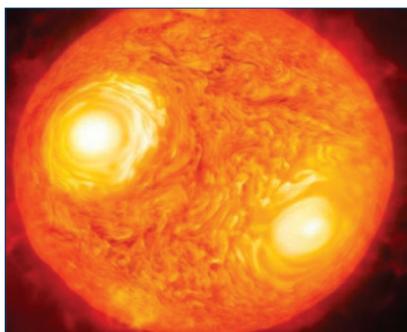
Queste poche parole non bastano a ricordare la figura del prof. Collina come scienziato, come manager e come uomo. Rimandiamo all'approfondimento che verrà pubblicato su *La Chimica e l'Industria Newsletter* n. 3.



RICCARDO POLINI

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche  
Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"  
polini@uniroma2.it

## IL TUNGSTENO (dalle stelle al WC, e non è uno scherzo!) Parte 2



*Nella Parte 1 abbiamo parlato della formazione del tungsteno nell'Universo e del perché abbia due nomi, per poi approfondire le proprietà tecnologiche del suo composto più utilizzato, il carburo di formula WC. In questa seconda parte viene sottolineata l'importanza, per i Paesi manifatturieri, del carburo di tungsteno, che rappresenta circa il 60% dell'impiego globale dell'elemento. Infine, viene presentato, in linea con gli obiettivi dell'Agenda 2030 dell'ONU, un metodo alternativo, energeticamente più efficiente e a minore impatto ambientale, per la produzione del WC dal minerale.*

### L'importanza strategica del tungsteno

La richiesta mondiale di tungsteno si aggira intorno alle 100 mila t/anno. Il tungsteno è un elemento piuttosto scarso: la sua abbondanza nella crosta terrestre è pari a 0,00011%, inferiore quindi a elementi notoriamente rari quali Ga, Er, Yb.

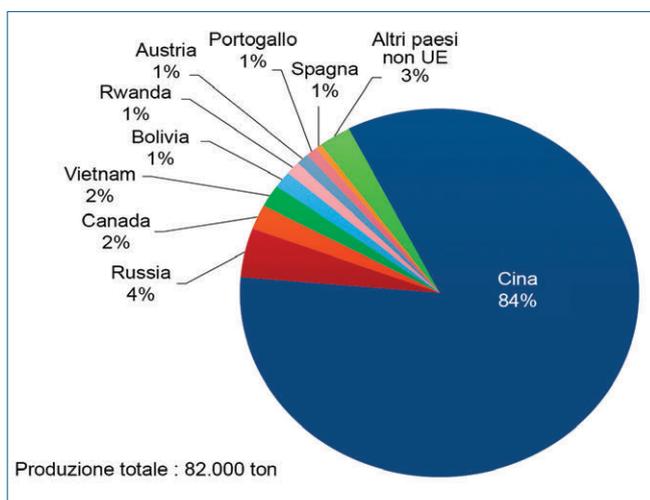


Fig. 1 - Quote di estrazione di minerale di tungsteno nei vari Paesi

Circa due terzi dei depositi noti di tungsteno sono sotto forma di scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ). Seconda, per importanza, è la wolframite. Le più grandi riserve di minerali sono in Cina (Tab. 1), Paese che da solo realizza più dell'80% dell'estrazione di minerale a livello globale (Fig. 1). Il fabbisogno di tungsteno in Cina continua a crescere più velocemente che nel resto del

Paese	Riserve di tungsteno (t)
Cina	1.900.000
Canada	290.000
Russia	250.000
USA	140.000
Vietnam	100.000
Bolivia	53.000
UK	51.000
Spagna	32.000
Austria	10.000
Portogallo	4.200
altri Paesi	670.000
Totale	3.500.200

Tab. 1 - Riserve accertate di minerale di tungsteno nei vari Paesi

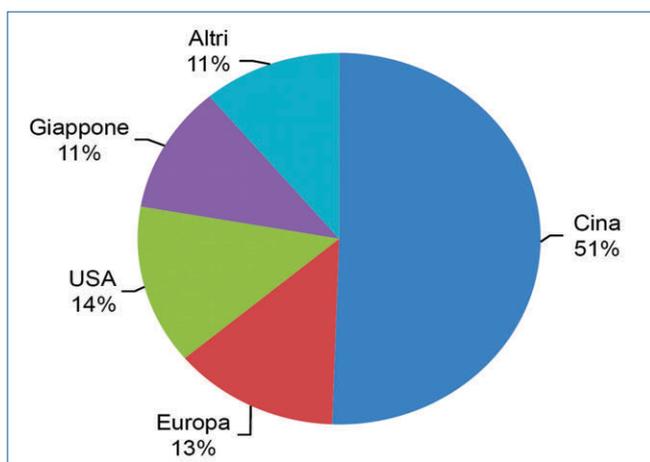
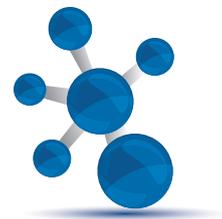


Fig. 2 - Distribuzione del consumo di tungsteno tra i vari Paesi (2011)

mondo e supera ormai il 50% del consumo mondiale (il fabbisogno dell'Europa ammonta al 13%, Fig. 2). A livello globale, circa il 60% del tungsteno viene impiegato per la produzione di carburi cementati (il "metallo duro") mediante sinterizzazione [1], dunque con un processo - come abbiamo visto nella Parte 1 - sostanzialmente analogo a quello brevettato nel 1923 dal Dott. Schroeter della Osram. In Europa i carburi cementati rappresentano i 2/3 dell'uso complessivo di questo metallo.

Se ricordiamo quanto abbiamo detto in precedenza, non dobbiamo stupirci se la maggior quota di utilizzo di questo elemento sia sotto forma del suo composto binario con il carbonio (WC), che è il costituente principale dei carburi cementati.

Le notevoli proprietà tecnologiche e di impiego di questi materiali, derivanti dalla combinazione di durezza e resistenza del carburo con la tenacità e la plasticità del legante metallico, ne hanno decretato l'enorme successo.

Tra le molteplici applicazioni di componenti e utensili prodotti con questi materiali, ricordiamo:

- taglio dei metalli;
- lavorazione di legno, plastiche, compositi e ceramici;
- formatura senza truciolo;
- realizzazione di componenti strutturali;
- realizzazione di componenti antiusura.

Se ci guardiamo intorno, difficilmente troveremmo qualche manufatto per la cui realizzazione non si sia fatto ricorso a un qualche carburo cementato

[2]. Tra i processi produttivi più comuni annoveriamo lo stampaggio e la lavorazione per asportazione di truciolo. Componenti per automobili, come pure molti oggetti di uso comune, sono prodotti per stampaggio e/o lavorati (mediante fresatura o foratura) utilizzando stampi e utensili da taglio in metallo duro.

Fili di rame che portano la tensione ai vostri elettrodomestici, come pure i fili di acciaio degli pneumatici della vostra auto o quelli usati nelle costruzioni, sono spesso ottenuti con trafilatura e bussole in metallo duro. I fori della scheda madre presente nel vostro *laptop*, come pure quelli del circuito del vostro *smartphone*, sono stati ottenuti con punte per foratura realizzate in metallo duro, in grado di lavorare ad alte velocità di rotazione e di resistere all'azione abrasiva della resina della scheda.

Persino le compresse dei farmaci sono prodotte con compattatori in metallo duro, la cui vita in esercizio supera di 50 volte quella degli analoghi pezzi realizzati in acciaio, garantendo così meno fermi di produzione e maggiore produttività.

Il metallo duro è sempre più impiegato dall'industria estrattiva di petrolio e gas.

Innumerevoli sono dunque gli usi del metallo duro nell'industria manifatturiera, delle costruzioni ed estrattiva [3].

La concentrazione delle maggiori riserve di minerale di tungsteno in Cina, Paese che ormai rappresenta la prima manifattura al mondo, e che dunque è diventato anche il primo utilizzatore di questo elemento, induce sia la fluttuazione dei prezzi della materia prima, con una netta tendenza all'aumen-

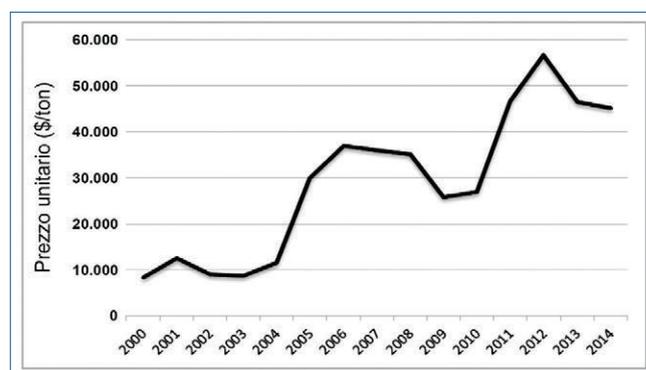


Fig. 3 - Prezzi del tungsteno (\$/tonnellata) dal 2000 al 2014 (fonte: USGS)

to (Fig. 3), sia un rischio di approvvigionamento da parte delle altre economie.

Nel 2017 la Commissione Europea ha individuato 27 materie prime a rischio di approvvigionamento e definite di importanza strategica per l'industria manifatturiera dell'UE [4]. Tra queste risulta anche il tungsteno [5] che, pur non essendo la materia prima con il maggior rischio di approvvigionamento, è stata classificata dalla Commissione tra quelle con la maggiore rilevanza economica. Quando una materia prima è a rischio di approvvigionamento, occorre valutare la sua sostituibilità con altri materiali e incoraggiarne il riciclo. Per quanto riguarda la sostituibilità, la Commissione Europea attribuisce al tungsteno un "indice di sostituibilità" compreso tra 0,94 e 0,97. L'indice di sostituibilità è compreso tra 0 e 1, dove 1 indica che non esistono alternative [6]. Nel caso del tungsteno, pertanto, la Commissione Europea afferma che non è sostituibile nella maggioranza dei suoi usi, in quanto esso offre il miglior compromesso tra prestazioni eccezionali e prezzo. È infatti difficile sostituire il tungsteno metallico come elemento di lega negli acciai rapidi o nelle superleghe, o nella produzione del cosiddetto "metallo pesante", una lega di W-Ni-Fe o W-Ni-Cu dotata di elevata densità (17-19 g/cm<sup>3</sup>) e resistenza, e al contempo duttile. Alcuni sostituti del tungsteno sono stati individuati per i carburi cementati (WC-Co). Ad esempio il carburo di molibdeno (Mo<sub>2</sub>C), il carburo di titanio (TiC), il nitruro di boro cubico (c-

BN). Ciononostante, questi materiali risultano più costosi e indurrebbero un deterioramento delle prestazioni dei manufatti realizzati con questi composti in luogo del WC.

La criticità della situazione è aumentata dalle previsioni di utilizzo del tungsteno a livello globale. L'impiego dei carburi cementati è stimato in aumento, con un tasso di crescita del 3,6% all'anno; l'impiego negli acciai speciali è previsto crescere del 3,0% annuo; anche l'uso nell'industria chimica è in crescita, al tasso del 3,5% all'anno. In discesa risulta invece l'uso nelle lampadine a incandescenza (-3,2% annuo) in quanto queste sono progressivamente sostituite dalle lampade LED e a basso consumo. Stante la difficoltà di sostituzione del tungsteno e dei suoi composti (WC *in primis*), un modo per fronteggiare le criticità derivanti dai rischi di approvvigionamento e dalle fluttuazioni del prezzo consiste nel riciclo della materia prima.

I rottami contenenti tungsteno, come pure gli scarti della sua lavorazione, hanno un contenuto di questo elemento maggiore del minerale estratto in miniera. L'estrazione del minerale viene considerata economicamente interessante se il tenore di tungsteno, espresso come WO<sub>3</sub>, è nell'intervallo 0,1÷2%. Il minerale, infatti, è disperso in altre rocce e, prima di procedere al trattamento di estrazione o alla messa in commercio, occorre aumentare il contenuto di WO<sub>3</sub> fino al 65÷75% mediante processi fisici (separazione per gravità, flottazione). I rottami dunque

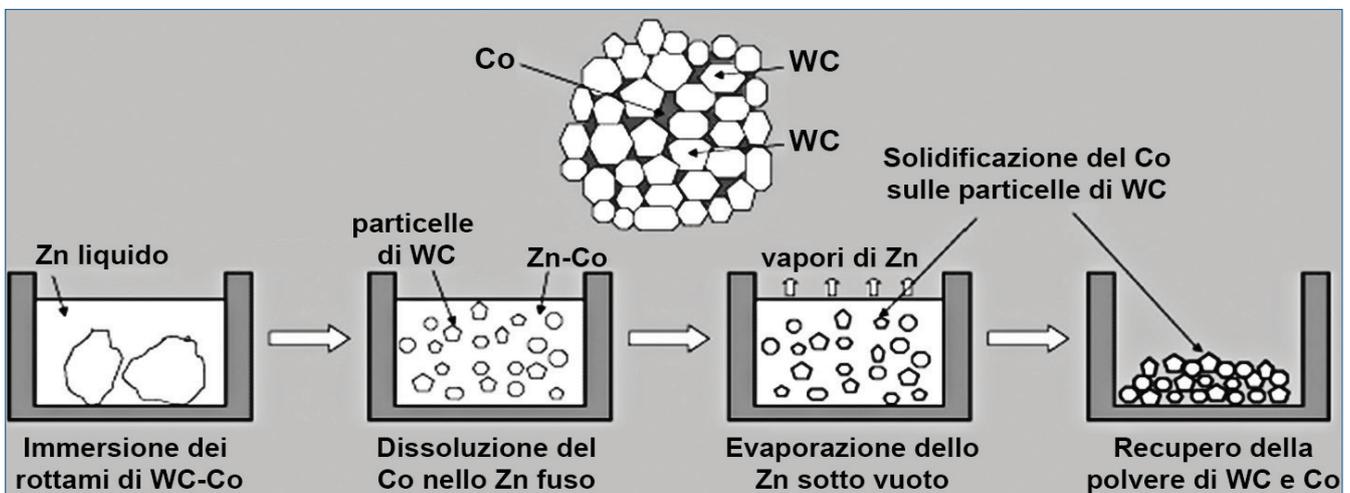


Fig. 4 - Il processo a zinco per il recupero del rottame di metallo duro (WC-Co)

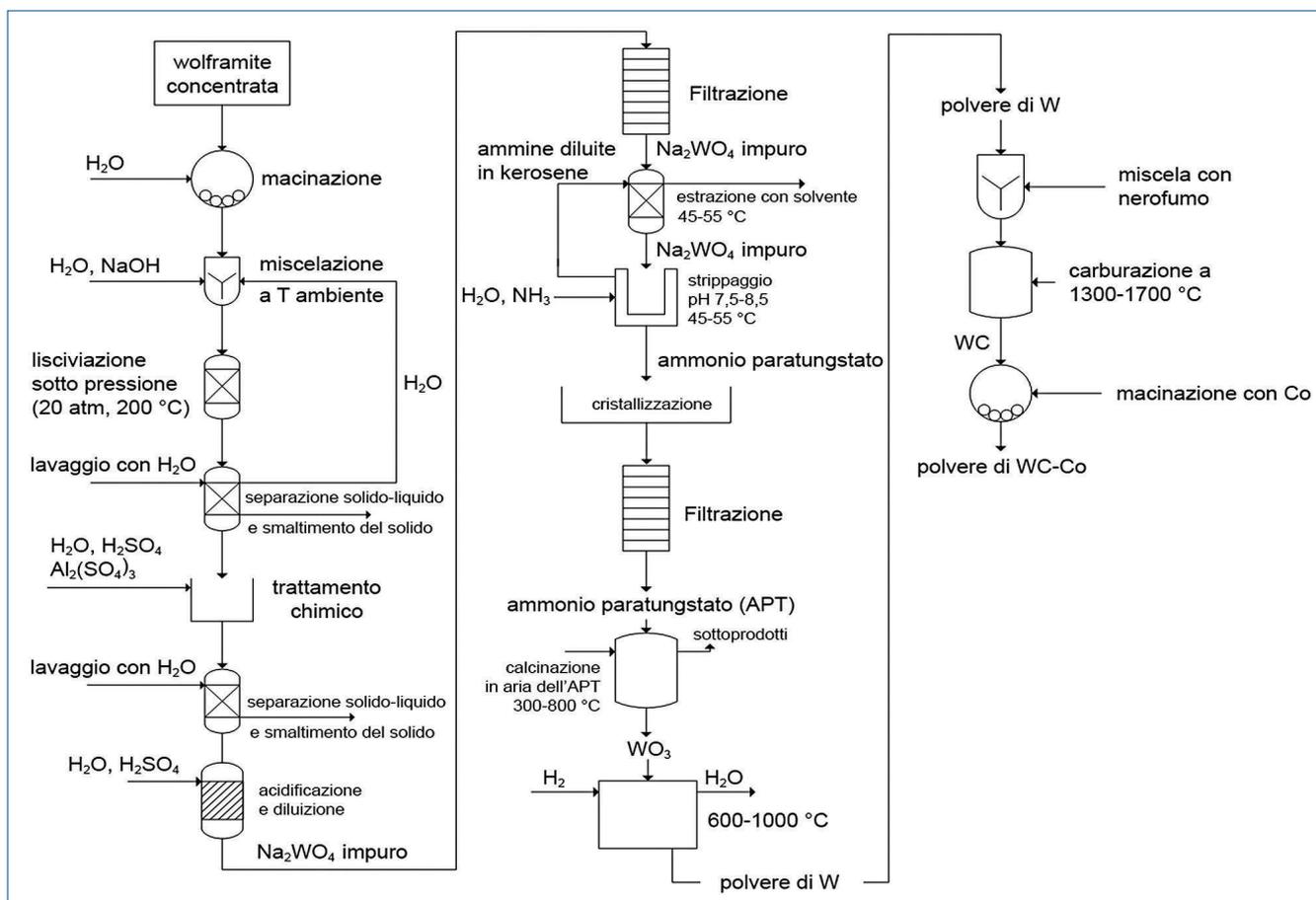
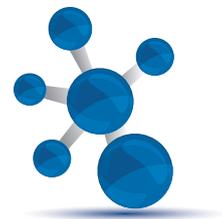


Fig. 5 - Estrazione idrometallurgica del tungsteno dal minerale e produzione di polveri di WC-Co

rappresentano una fonte di materia prima più interessante del minerale appena estratto in miniera. Il loro trattamento dipende dalla tipologia specifica, ad esempio se si tratti di rottami a base di carburi cementati (WC-Co) o acciai rapidi. Nel caso di utensili e componenti deteriorati o danneggiati di WC-Co, si utilizza il processo allo zinco (Fig. 4). I pezzi di metallo duro vengono immersi in zinco fuso a 650÷800 °C, sotto un'atmosfera di gas inerte. Lo zinco liquido scioglie il cobalto, liberando i grani di WC. Al termine della reazione, lo zinco viene distillato a 700÷950 °C e recuperato per un successivo impiego. Nel recipiente restano WC e Co, che vengono riutilizzati per la produzione del metallo duro. Un altro processo prevede l'ossidazione in aria ad alta temperatura del rottame di WC-Co, con formazione di  $WO_3$  e  $CoWO_4$ . Questi ossidi sono successivamente miscelati con nerofumo e ridotti sotto

atmosfera inerte a temperature di 800÷1000 °C con formazione di una polvere contenente WC e Co [7]. Il tasso di riciclo del tungsteno e dei suoi derivati supera il 40% [4], ponendosi ai vertici tra gli elementi del sistema periodico.

#### L'estrazione dal minerale: via classica e proposta innovativa

Tungsteno metallico, W, e carburo di tungsteno, WC, sono ottenuti per via idrometallurgica (Fig. 5). Il minerale arricchito, avente dunque un tenore di  $WO_3 > 60\%$ , viene lisciviato a caldo o con soluzioni di acidi (HCl a 90 °C) e poi NaOH, o con alcali (NaOH,  $Na_2CO_3$ ) ad alta temperatura e pressione (200 °C, 20 atm), per ottenere una soluzione di tungstato di sodio ( $Na_2WO_4$ ) contenente impurezze presenti nel minerale. La soluzione di  $Na_2WO_4$  viene quindi purificata con vari metodi, che prevedono l'uso di

resine a scambio ionico e l'estrazione con ammine di ioni isopolitungstato ( $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ ). La successiva reazione con ammoniaca porta ad una soluzione di paratungstato di ammonio (APT) puro. Dall'APT si ottiene l'ossido per calcinazione a  $300\div 800\text{ }^\circ\text{C}$ . Polvere di tungsteno metallico si ottiene dall'ossido per riduzione in idrogeno a  $600\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Infine, il carburo (WC) si prepara dalla polvere di tungsteno per reazione con carbonio (nerofumo) a  $1400\div 1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pertanto, il processo di estrazione del tungsteno dal minerale arricchito implica la sintesi di APT puro mediante una serie di trattamenti (lisciviazioni sotto alta pressione e/o a caldo, filtrazioni, estrazioni con solvente, precipitazioni) che generano abbondanti effluenti. Oltre alla loro complessità, i procedimenti chimici utilizzati per ottenere APT puro rappresentano un rischio per l'ambiente e occorre aggiungere al costo complessivo gli oneri derivanti dal trattamento degli effluenti. Infine, la conversione di APT in W o WC implica diversi passaggi energivori ad elevate temperature. Si stima che per la produzione di una tonnellata di WC occorrono 15,5 MWh di energia, dei quali circa 13 MWh sono richiesti dai trattamenti termici per convertire l'APT in WC. Con l'obiettivo sia di semplificare sia di ridurre l'impatto energetico e ambientale della produzione di polveri di carburo di tungsteno dal minerale arricchito, all'Università di Roma "Tor Vergata" stiamo studiando, in collaborazione con la Fabbrica Italiana Leghe Metalliche Sinterizzate (F.I.L.M.S.) SpA del gruppo OMCD [8], un metodo alternativo: la riduzione diretta con nerofumo del minerale arricchito. Questo consiste nel trattare direttamente il minerale arricchito con nerofumo, ottenendo carburo di tungsteno in un unico processo a temperature non superiori ai  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nel caso della reazione tra scheelite e nerofumo, la reazione di riduzione carbotermica è:

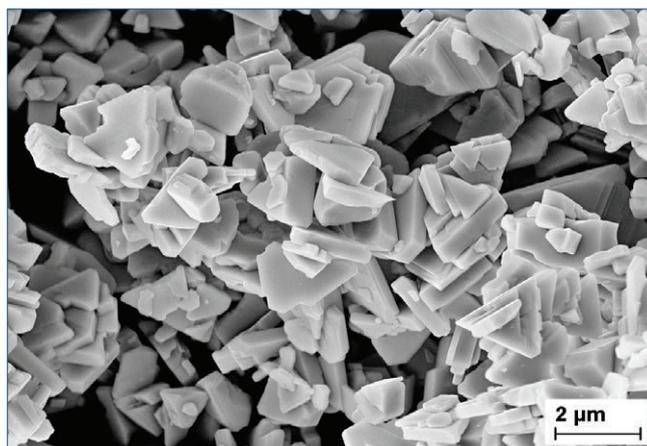


Fig. 6 - Micrografia SEM di polvere di WC ottenuta per riduzione diretta del minerale di scheelite



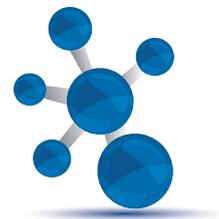
Dopo riduzione carbotermica, le impurezze che residuano vengono rimosse con un paio di lisciviazioni con HCl e con HF. Il primo trattamento con HCl rimuove l'ossido di calcio formato nella reazione, nonché eventuali altri ossidi e composti solubili in ambiente acido. Il secondo trattamento con HF si rende necessario per rimuovere i silicati e la silice ( $\text{SiO}_2$ ) presenti nel minerale. La Tab. 2 mostra un'analisi chimica tipica dei minerali arricchiti oggetto di studio.

In Fig. 6 è mostrata la micrografia al microscopio elettronico a scansione della polvere di carburo da noi ottenuta con il processo di riduzione diretta del minerale e successive lisciviazioni.

Studi svolti in collaborazione con il Prof. Paolo De Filippis del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente di "Sapienza Università di Roma" hanno indicato la convenienza energetica ed ambientale della riduzione carbotermica rispetto al tradizionale metodo idrometallurgico. In particolare, si stima che per la produzione di 1 t di WC (che, ricordiamo, rappresenta da solo circa il 60% dell'utilizzo globale del tungsteno) siano necessari circa 8 MWh di ener-

F	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
0,88	0,079	0,11	0,43	2,62	0,11	0,51	0,076	16,4	0,29	0,10	2,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO	CuO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4,25	0,097	0,11	0,064	0,072	0,017	0,65	0,050	0,14	69,9	0,68	0,32

Tab. 2 - Analisi mediante fluorescenza di raggi-X (WD-XRF) di scheelite arricchita



gia, ovvero quasi la metà rispetto al processo convenzionale (minerale  $\rightarrow$  APT  $\rightarrow$   $\text{WO}_3$   $\rightarrow$  W  $\rightarrow$  WC). Se consideriamo che il monossido di carbonio che si sviluppa nella riduzione carbotermica deve essere ossidato ad anidride carbonica prima dell'immissione in atmosfera, recuperando quindi energia dalla sua combustione, calcoliamo una riduzione "tutto incluso" del 30% delle emissioni di  $\text{CO}_2$ .

Vantaggi si hanno anche per quanto attiene la gestione dei prodotti chimici coinvolti e soggetti a smaltimento. Nel processo idrometallurgico, per ogni tonnellata di WC occorrono 1,6 t di reagenti chimici con formazione di 2,6 t di rifiuti solidi; nel caso della reazione carbotermica abbiamo stimato un utilizzo di 1,35 t di reagenti chimici (-16%), con formazione di 1,3 t di rifiuti solidi (-50%).

In conclusione, polveri micrometriche di WC possono ottenersi mediante riduzione carbotermica di minerale arricchito di scheelite reperibile sul mercato internazionale. Un solo trattamento ad alta temperatura e pochi stadi di lisciviazione permettono di ottenere polveri di elevata purezza. Tali polveri sono direttamente impiegabili nella produzione, mediante metallurgia delle polveri, di utensili e componenti ad elevata resistenza all'usura.

La metodologia sin qui messa a punto su scala di laboratorio può essere considerata come l'inverso del processo idrometallurgico classico; nel nostro caso si effettua prima la sintesi del carburo e poi si procede alla rimozione delle impurezze mediante lisciviazioni.

La produzione di polveri di carburo di tungsteno mediante riduzione carbotermica ha evidenti vantaggi, e non solo a causa della sua relativa semplicità; infatti, le stime dei consumi energetici, delle emissioni di gas serra, dell'utilizzo di reagenti chimici e di produzione di rifiuti speciali validano questo processo come via alternativa per la produzione, energeticamente più efficiente e a minore impatto ambientale, delle polveri di carburo di tungsteno da impiegarsi nei carburi cementati. In breve, una produzione più sostenibile di materiali strategicamente rilevanti per qualsiasi economia che veda l'industria protagonista della ricchezza nazionale. Un aspetto non proprio trascurabile per l'Italia, che rimane una delle più importanti manifatture d'Europa.

## BIBLIOGRAFIA E NOTE

- [1] M.L. Grilli, T. Bellezze *et al.*, *Materials*, 2017, **10**, 285.
- [2] Le proprietà dei carburi di tungsteno cementati possono essere modulate variando la percentuale di cobalto e le dimensioni dei grani del carburo. La risposta in esercizio del materiale può essere ulteriormente modificata aggiungendo altri carburi (ad esempio TaC, TiC); nei casi in cui occorra privilegiare la resistenza alla corrosione rispetto alle proprietà meccaniche, invece del Co si utilizza Ni come legante.
- [3] Per una panoramica completa si rimanda il lettore al sito della Durit Hartmetall GmbH: <http://www.durit.com/en/fields-of-application/> (ultimo accesso 6 aprile 2020).
- [4] [http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_en](http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en) (ultimo accesso 6 aprile 2020).
- [5] <http://criticalrawmaterials.org/tungsten/> (ultimo accesso febbraio 2019 6 aprile 2020).
- [6] Un indice di sostituibilità pari a 0,7 indica che la materia prima può essere sostituita con aggravio di costo e/o perdita di prestazioni; un indice 0,3 indica che è sostituibile a basso costo; un indice 0 indica completa sostituibilità.
- [7] R. Joost, J. Pirso *et al.*, *Estonian Journal of Engineering*, 2012, **18**, 127.
- [8] <https://www.omcd.it/brand/films/> (ultimo accesso 6 aprile 2020).

### Tungsten: from Stars to WC (but it's not a joke!)

In the previous Part 1 we discussed the formation in the Universe of the element with  $Z = 74$ , where its two names (tungsten and wolfram) come from, and the technological importance of tungsten monocarbide, WC. In Part 2 we show that tungsten is of utmost strategic importance for manufacturing countries, and WC represents more than half of the global use of the element. Finally, an alternative process with lower environmental impact for the direct synthesis of WC powders from the minerals is proposed.



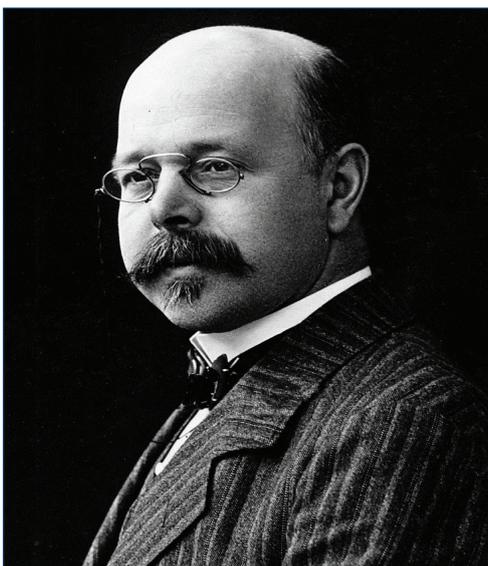
MARCO TADDIA

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica  
marco.taddia@unibo.it

## UN CENTENARIO CHE ARRIVA AL MOMENTO GIUSTO: WALTHER NERNST, PREMIO NOBEL PER LA CHIMICA 1920

*Pochi mesi fa l'Accademia svedese delle Scienze ha riconosciuto meritevoli del Nobel gli autori delle ricerche che hanno portato allo sviluppo delle batterie agli ioni litio. Nel 1920 il premio fu assegnato a Walther Nernst per i suoi studi in campo termochimico ma, più del "teorema del calore", è soprattutto l'equazione che porta il suo nome a collegarlo ai recenti successi dell'elettrochimica.*

Per una felice coincidenza temporale, il centenario del Premio Nobel per la Chimica a Walther Nernst (Briesen, 1864 - Zibelle, 1941), cade proprio a ridosso dell'analogo riconoscimento attribuito l'anno scorso a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino per le batterie al litio. A dire il vero, il percorso che portò Nernst all'ambito premio fu lungo e piuttosto accidentato, tant'è che la vicenda occupa un intero capitolo della biografia scritta da Diana Kormos Barkan [1]. Tralasciando per il momento questo aspetto, l'oc-



Walther Nernst, 1864-1941

casione è propizia per ricordarne il contributo allo sviluppo della teoria della forza elettromotrice di una cella galvanica.

Considerato oggi uno degli scienziati tedeschi più importanti, produttivi e talvolta controversi, si può dire che il giovane Walther Hermann Nernst scelse personalmente i suoi insegnanti. Frequentò le lezioni di Weber a Zurigo, di Helmholtz a Berlino,

di Boltzmann a Graz e di Kohlrausch a Würzburg. Rientrato a Graz, concluse gli studi per il PhD ed ebbe occasione di conoscere Wilhelm Ostwald che lo invitò a far parte del suo gruppo di ricerca a Lipsia [2]. L'incontro con Ostwald indusse Nernst, che già si muoveva tra fisica, chimica e tecnologia, a dirigere i propri interessi verso alcuni problemi teorici della chimica fisica cosicché, raggiunta la nuova sede, vi portò a termine la tesi (Habilitationsschrift) intitolata "Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen" [3]. In que-

sto lavoro egli sviluppò l'equazione da cui, con alcuni passaggi, si può derivare quella che ancor oggi porta il suo nome e che costituisce un pilastro dell'elettrochimica.

Sarebbe ingiusto tuttavia attribuire solo a Nernst il merito di questa importante conquista scientifica. Il suo risultato affonda le radici nei contributi di Hermann von Helmholtz, Josiah Willard Gibbs



e Jacobus H. van't Hoff [4]. Risale al 1847 il primo tentativo di Helmholtz di calcolare il valore della forza elettromotrice di una cella galvanica, seguito da uno studio sulla cella a concentrazione Cu/Cu(II), pubblicato nel 1877. La teoria di van't Hoff della pressione osmotica (1886) fu probabilmente l'idea base che portò Nernst al successo [4]. Sull'onda di questo gli venne assegnato il posto di professore associato di chimica fisica a Göttingen e tre anni dopo la cattedra nella medesima sede. Nel 1905 si trasferì a Berlino dove completò gli studi che lo portarono a formulare il cosiddetto "teorema del calore" nel 1906 [5]. Tale teorema sfociò nel Terzo Principio della Termodinamica, con il contributo importante di Planck [6]. Quando Nernst lasciò Berlino le ricerche di elettrochimica proseguirono ad opera degli allievi di Ostwald e, in particolare, di Rudolf Peters (1869-1937), il quale nel 1898 estese l'equazione di Nernst al caso della compresenza di due diversi stati di ossidazione dello stesso elemento. A lungo, nella letteratura tedesca, l'equazione di Peters venne distinta da quella di Nernst, limitata alla coppia metallo/ione metallico [4]. Al nome di Peters bisognerebbe aggiungere quelli di altri allievi di Ostwald che affrontarono aspetti non secondari del problema ma, per semplificare, possiamo concludere che l'odierna "equazione di Nernst" è il frutto della Scuola di Chimica Fisica di Lipsia che da Ostwald trae l'ispirazione e la spinta propulsiva.

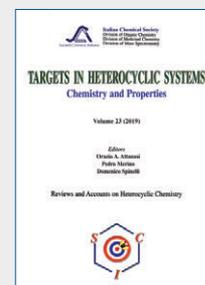
## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Kormos Barkan, Walther Nernst and the transition to modern physical science, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [2] V.A. Shaposhnik, *J. Anal. Chem.*, 2008, **63**(2), 199.
- [3] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, 1889, **4**, 129.
- [4] F. Scholz, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21**, 1847.
- [5] W. Nernst, *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen*, 1906, 1.
- [6] S. Califano, *Pathways to Modern Chemical Physics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012, p. 12

## LIBRI E RIVISTE SCI

### Targets in Heterocyclic Systems Vol. 23

È disponibile il 23° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli  
[http://www.soc.chim.it/it/libri\\_collane/th/s/vol\\_23\\_2019](http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_23_2019)



Sono disponibili anche i volumi 1-22 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI ([www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo](http://www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo)), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
  
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [manuela.mostacci@soc.chim.it](mailto:manuela.mostacci@soc.chim.it)**



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA

Dipartimento di Chimica  
Università di Milano  
silvia.cauteruccio@unimi.it  
monica.civera@unimi.it

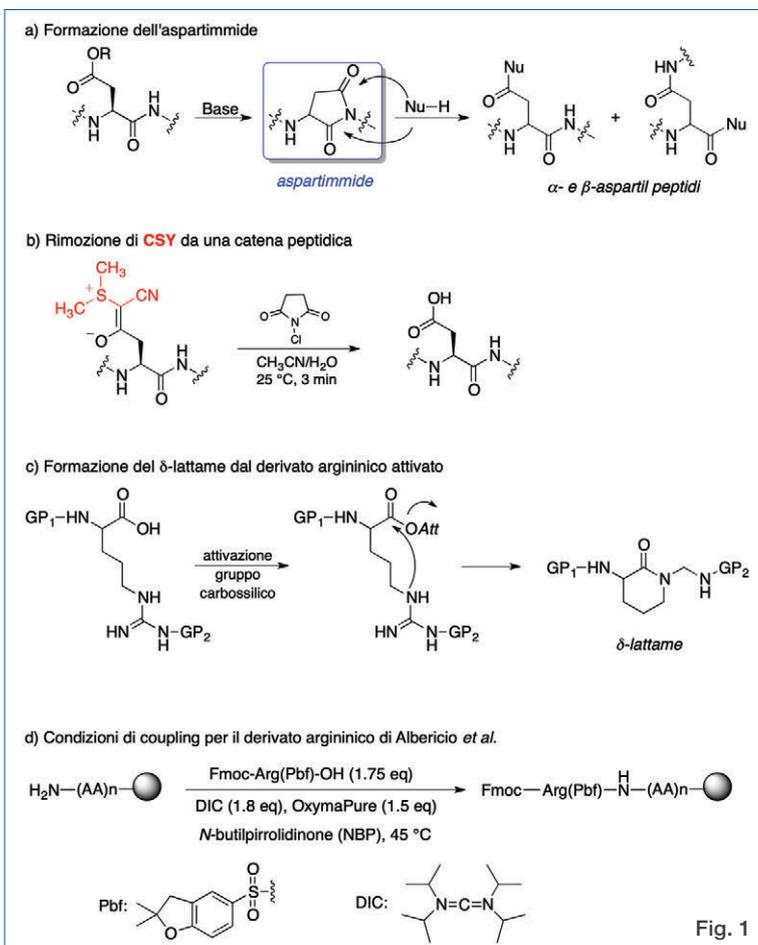
## Sintesi peptidica su fase solida: nuovi studi per ottimizzare efficienza e selettività

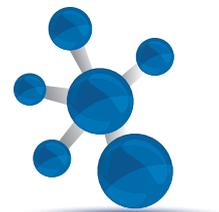
Il numero di farmaci a base di peptidi che raggiungono il mercato farmaceutico è in continua crescita, contando che più di 170 peptidi sono attualmente in fase di sperimentazione clinica [J.M. Nuss, *J. Med. Chem.*, 2017, **61**, 1382]. Lo sviluppo di questi nuovi farmaci richiede la sintesi di peptidi sempre più complessi da un punto di vista strutturale, per i quali la sintesi su fase solida (SPPS) rappresenta una metodologia tra le più vantaggiose, in quanto permette di effettuare numerosi passaggi con rese eccellenti, senza purificazione ed isolamento degli intermedi. La possibilità di condurre il tutto in un unico reattore ha fatto sì che il processo potesse essere automatizzato, permettendo l'utilizzo di sintetizzatori peptidici. Nel corso degli anni sono stati fatti innumerevoli studi per ottimizzare i diversi passaggi della SPPS e per ridurre processi indesiderati, quali la racemizzazione, anche se esistono ancora diverse reazioni secondarie che limitano l'efficienza della SPPS e rendono particolarmente difficile la purificazione finale dei peptidi.

Una di queste reazioni riguarda la formazione dell'aspartimmide, che si forma in seguito alla ciclizzazione della catena laterale dell'acido aspartico (Asp) e che porta, a seguito di idrolisi o in presenza di specie nucleofile, a miscele di  $\alpha$ - e  $\beta$ -aspartil peptidi (Fig. 1a). Una soluzione proposta a questo problema prevede l'utilizzo di un'ilide di natura zwitterionica (**CSY**) come gruppo protettivo per la funzionalità carbossilica sulla catena laterale di Asp [J.W. Bode, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 982]. Questo gruppo protettivo, a differenza di quelli che portano alla formazione di derivati esterei, forma un legame carbonio-carbonio particolarmente stabile nelle condizioni sperimentali comunemente utilizzate nei diversi passaggi della SPPS ed è in grado di inibire completamente la formazione dell'aspartimmide. Inoltre, **CSY** può essere facilmente e selettivamente rimosso dalla catena peptidica in condizioni molto blande utilizzando specie elettrofile alogenurate in ambiente acquoso (Fig. 1b). La validità di

questa metodologia è stata dimostrata mediante la sintesi di diversi peptidi, tra i quali una lipoproteina (LDL<sub>a</sub>) costituita da 41 amminoacidi, la cui sintesi è particolarmente difficile in quanto i suoi tre residui di acido aspartico tendono facilmente a subire il processo di ciclizzazione.

Un altro problema tutt'altro che risolto nella SPPS riguarda l'introduzione dell'arginina, nella quale il gruppo guanidinico della catena laterale attacca il gruppo carbossilico attivato, formando un  $\delta$ -lattame molto stabile (Fig. 1c). Il gruppo di Albericio [F. Albericio, *Green Chem.*, DOI: [10.1039/c9gc03784e](https://doi.org/10.1039/c9gc03784e)] propone una procedura per l'incorporazione di Fmoc-Arg(Pbf)-OH durante la SPPS che prevede di attivare il gruppo carbossilico con DIC in NBP come solvente a 45 °C (Fig. 1d). Uno studio molto approfondito sulla viscosità del solvente, sul rapporto tra amminoacido ed attivante, nonché sull'ordine di ag-





giunta dei diversi reagenti ha permesso di ottenere le condizioni ottimizzate riportate in Fig. 1d, che sono in grado di minimizzare la formazione del lattame in favore del *coupling* ammidico.

### La struttura Cryo-EM dello spike di 2019-nCoV in conformazione di pre-fusione

Recentemente, D. Wrapp [Science, 19 Feb 2020:eabb2507, DOI: [10.1126/science.abb2507](https://doi.org/10.1126/science.abb2507)] e il suo gruppo di ricerca hanno pubblicato la struttura cryo-EM del trimero dello *spike* (**S**) di 2019-nCoV nella conformazione di pre-fusione (risoluzione di 3,5 Å). Questa informazione strutturale potrà fornire preziose indicazioni per guidare la progettazione e lo sviluppo di un vaccino.

In generale, l'ingresso di coronavirus nelle cellule ospiti è mediato da **S**, una glicoproteina che forma omotrimeri sporgenti dalla superficie del virus. La struttura di **S** comprende due sub-unità funzionali responsabili dell'associazione all'*host*: il recettore cellulare **S1** e quello di fusione **S2**. Coronavirus diversi usano domini distinti all'interno della subunità **S1** per riconoscere i diversi recettori che mediano l'ingresso nelle cellule *host*.

Nel caso di 2019-nCoV, si è osservata una conformazione metastabile di pre-fusione di **S** che subisce un drammatico ri-arrangiamento strutturale per fondere la membrana virale con la membrana della cellula ospite. Questo processo viene attivato quando **S1** si lega a un recettore della cellula ospite. Il legame destabilizza il trimero di pre-fusione, con conseguente *cleavage* di **S1** e transizione di **S2** a una conformazione stabile di post-fusione. Per legarsi ad un recettore della cellula ospite, il dominio di legame del recettore (RBD) di **S1** subisce movimenti conformazionali che nascondono o espongono temporaneamente le regioni di legame. Questi movimenti apparentemente stocastici di RBD sono stati osservati anche durante la caratterizzazione strutturale dei betacoronavirus SARS-CoV e MERS-CoV. I due stati principali vengono definiti conformazione "down" e conformazione "up" di RBD, la prima corrispondente allo stato

inaccessibile al recettore e la seconda corrispondente allo stato accessibile al recettore, ritenuto anche il meno stabile (Fig. 2).

La struttura cryo-EM di 2019-nCoV **S** ricorda quella di SARS-CoV **S**. Una delle maggiori differenze tra queste due strutture (sebbene minore) è la posizione dei domini RBD nelle rispettive conformazioni *down*. Mentre per SARS-CoV il dominio RBD si avvicina al dominio N-terminale (NTD) del protomero vicino, per 2019-nCoV il dominio RBD è orientato più vicino alla cavità centrale del trimero. Studi recenti, inoltre, hanno evidenziato come sia 2019-nCoV **S** che SARS-CoV **S** utilizzino lo stesso recettore delle cellule *host*: l'enzima convertitore dell'angiotensina 2 (ACE2). L'elevata affinità di 2019-nCoV **S** per ACE2 umano (10-20 volte maggiore di SARS-CoV) potrebbe contribuire all'apparente facilità con cui questo virus si diffonde da uomo a uomo. Tuttavia, nonostante il grado relativamente elevato di omologia strutturale tra il 2019-nCoV RBD e il SARS-CoV RBD, non è stato possibile rilevare alcun legame con il 2019-nCoV RBD per nessuno dei tre anticorpi già in uso per SARS-CoV RBD (S230, m396 e 80R).

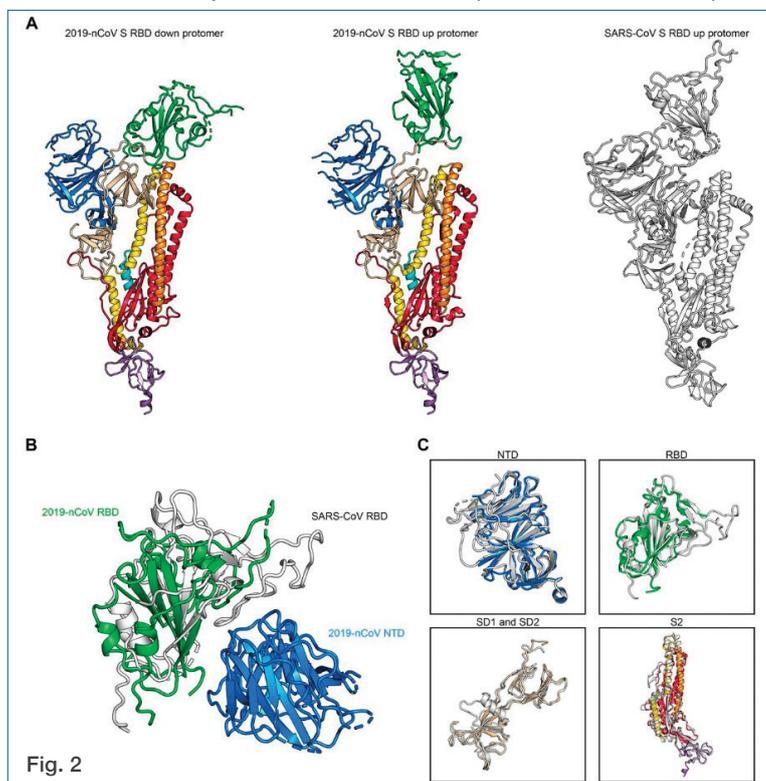
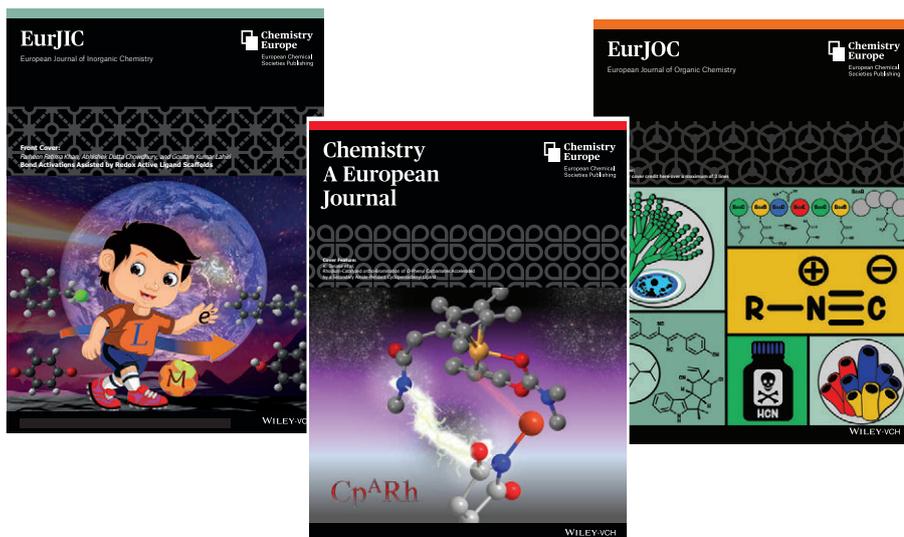


Fig. 2

# Change is here

ChemPubSoc Europe has transformed into Chemistry Europe.



## Our mission is

to evaluate, publish, disseminate and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

We represent 16 European chemical societies and support their members at every stage of their careers as they strive to solve the challenges that impact humankind. We value integrity, openness, diversity, cooperation and freedom of thought.

## Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Who co-own 16 scholarly journals
- And represent over 75,000 chemists
- With 72 Fellows recognized for excellence in chemistry
- 14,000 million downloads in 2019
- 9,800 articles published in 2019

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

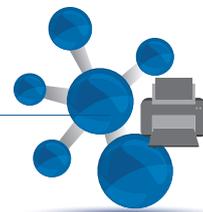
ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem



## LA CHIMICA ARTIFICIALE

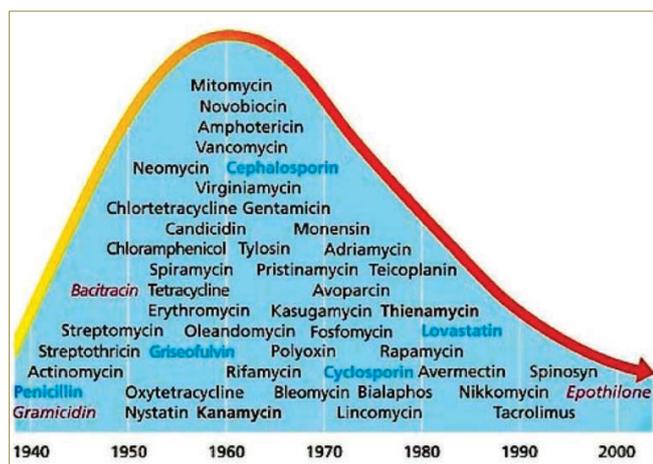


Fig. 1 - Tratta da B. Gonzalez-Zorn, J.A. Excudero, *Int. Microbiol.*, 2012, 15, 101; DOI: [10.2436/20.1501.01.163](https://doi.org/10.2436/20.1501.01.163)

Uno dei lavori che mi ha colpito di più recentemente è stato quello pubblicato su *Cell Press* [J.M. Stokes *et al.*, *Cell.*, February 2020, **180**(4), 688-702. e13; doi:[10.1016/j.cell.2020.01.021](https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.01.021)] e dedicato alla recente scoperta dell'halicina, un nuovo antibiotico, del tutto originale e, soprattutto, scoperto in modo un po' diverso dal solito ma che potrebbe diventare in futuro un procedimento comune.

Come sapete in anni recenti la ricerca e la sintesi di nuovi antibiotici ha segnato il passo a causa dei costi elevati pur in presenza della necessità di far fronte alla crisi degli antibiotici tradizionali ed alla crescita delle resistenze soprattutto in ambito ospedaliero; è una situazione grave che costa decine di migliaia di vittime all'anno.

Come si vede dal grafico di Fig. 1 c'è stato un vero e proprio "picco degli antibiotici" negli anni passati dovuto ai costi crescenti e ai tempi lunghi della ricerca, mentre l'uso incontrollato e i meccanismi di resistenza facevano il resto. Una delle ultime scoperte importanti è stata nel 2015 e l'abbiamo presentata sul blog, [la teixobactina](#).

Ma il problema rimane.

La halicina deve il suo nome al modo in cui è stata scoperta che ha a che fare con HAL9000, il computer di 2001 *Odissea nello spazio*, (Heuristic ALgorithmic)

l'intelligenza artificiale per antonomasia (che però, ricordiamolo sempre, alla fine si svela come un ribelle e un pericolo per gli uomini che lo stavano usando, ma questa è un'altra storia...).

L'halicina, SU3327, sintetizzata nel 2015 è un potente inibitore della kinasi c-Jun N-terminale [S.K. De *et al.*, *Jour. Med. Chem.*, 2009, **52**(7), 1943; Jang *et al.*, *Redox Biol.*, 2015, **6**, 552] ed è strutturalmente diversa dagli antibiotici convenzionali. In origine era stata sintetizzata come antidiabetico, ma con scarsi risultati. Il lavoro che abbiamo citato ha dimostrato che l'halicina, individuata da un programma di AI (Intelligenza Artificiale) come un potenziale potente antibiotico, è effettivamente tale contro parecchi batteri (Fig. 2). Essa ha dimostrato di essere efficace contro *Clostridioides difficile*, *Acinetobacter baumannii*, *Mycobacterium tuberculosis* e anche contro batteri resistenti, con un meccanismo inusuale: aiutando a sequestrare il ferro ed interferendo con la regolazione del pH e delle proprietà di membrana. Sembra che in particolare l'halicina impedisca al batterio di mantenere l'opportuno gradiente elettrochimico attraverso la membrana cellulare, gradiente necessario a produrre ATP, che è una molecola chiave per la vita del batterio (e anche per le nostre cellule, ma gli enzimi sono diversi).

Dunque non si tratta di una nuova molecola ma di una molecola che faceva parte di quel rapidamente crescente universo fatto di ormai oltre 100 milioni di strutture già sintetizzate dall'uomo e messe da parte: una mole di conoscenze preziose, ma non ancora usate bene. L'intelligenza artificiale mostra una strada di possibile utilizzo di queste scoperte che sono, dopo tutto, lavoro umano accumulato, risultato sociale condiviso, pubblicato ma ancora non finalizzato.

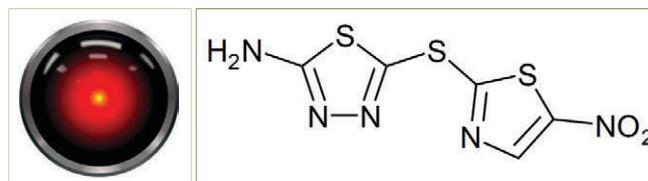


Fig. 2 - Da <https://en.wikipedia.org/wiki/Halicin>

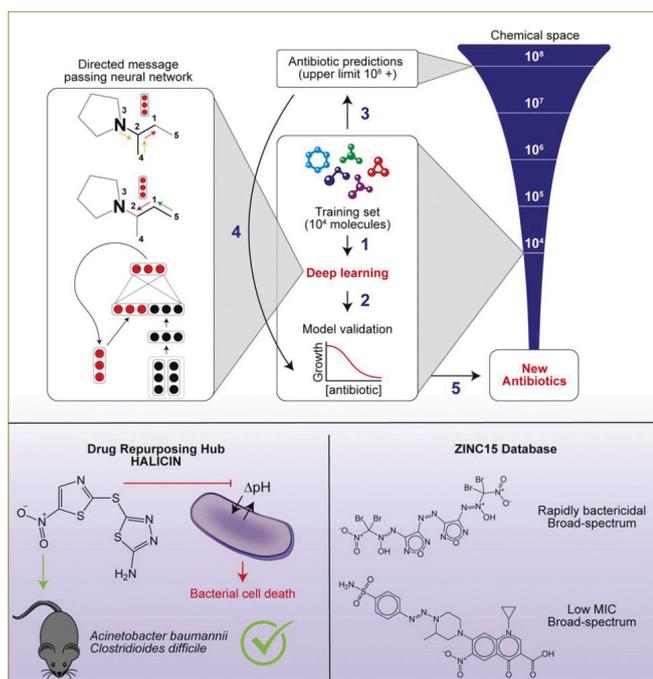


Fig. 3 - Da J.M. Stokes et al., *Cell.*, February 2020, 180(4), 688-702. e13; doi:10.1016/j.cell.2020.01.021

Gli autori hanno “addestrato” una rete neurale in grado di prevedere quali molecole abbiano attività antibatterica. Hanno effettuato previsioni su più biblioteche chimiche e scoperto che una molecola dal Drug Repurposing Hub, halicina, che è strutturalmente divergente dagli antibiotici convenzionali, mostrava attività battericida contro un ampio spettro di agenti patogeni (Fig. 3). Inoltre, da un insieme discreto di 23 previsioni testate empiricamente da più di 107 milioni di molecole presenti nel database ZINC15, il modello ha identificato otto composti antibatterici che sono strutturalmente distanti da antibiotici noti.

Questo lavoro evidenzia l'utilità degli approcci di *deep learning* per espandere il nostro arsenale di antibiotici attraverso la scoperta di molecole antibatteriche strutturalmente distinte.

Per capire il *deep learning*, ossia l'apprendimento profondo, immaginiamo un bambino la cui prima parola è “cane”. Il bambino impara cos'è un cane (e cosa non lo è) indicando oggetti e dicendo la parola cane. Il genitore dice “Sì, quello è un cane” o “No, non è un cane”. Mentre il bambino continua a puntare agli oggetti, diventa più consapevole delle caratteristiche che tutti i cani possiedono. Ciò che il bambino fa, senza saperlo, è chiarire un'astrazione complessa (il concetto di cane) costruendo una

gerarchia in cui ogni livello di astrazione viene creato con la conoscenza che è stata acquisita dallo strato precedente della gerarchia.

A differenza del bambino, che impiegherà settimane o addirittura mesi per comprendere il concetto di “cane” e lo farà con l'aiuto del genitore (quello che viene definito apprendimento supervisionato), un'applicazione che utilizza algoritmi di *deep learning* può mostrare e ordinare milioni di immagini, identificando con precisione quali immagini contengono i set di dati, in pochi minuti pur non avendo avuto alcun tipo di indirizzamento sulla correttezza o meno dell'identificazione di determinate immagini nel corso del training. Il *deep learning* è un sistema che sfrutta una classe di algoritmi di apprendimento automatico che usano vari livelli a cascata per svolgere compiti di estrazione di caratteristiche e di trasformazione; sono basati sull'apprendimento non supervisionato (cioè automatico non controllato dall'operatore “padre”) di livelli gerarchici multipli di caratteristiche (e di rappresentazioni) dei dati. Le caratteristiche di più alto livello vengono derivate da quelle di livello più basso per creare una rappresentazione gerarchica. I livelli multipli di rappresentazione che corrispondono a differenti livelli di astrazione formano una *gerarchia di concetti* (Fig. 4).

L'aggettivo *profondo* significa “su più livelli” (vale a dire sul numero di strati nascosti nella rete neurale - chiamati *hidden layer* (strati nascosti): quelle “tradizionali” contengono 2-3 layer, mentre le reti neurali *deep*, ossia profonde, possono contenerne oltre 150) (Fig. 5).

Per esempio i neuroni del primo strato potrebbero imparare a riconoscere i bordi, i neuroni nel secondo strato potrebbero imparare a riconoscere forme più complesse, ad esempio triangoli o rettangoli, create dai bordi. Il terzo strato riconoscerebbe forme ancora più complesse, il quarto riconosce ulteriori dettagli

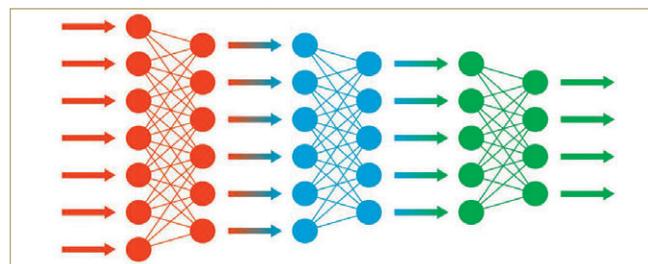


Fig. 4 - Da <https://www.ai4business.it/intelligenza-artificiale/deep-learning/deep-learning-cose/>

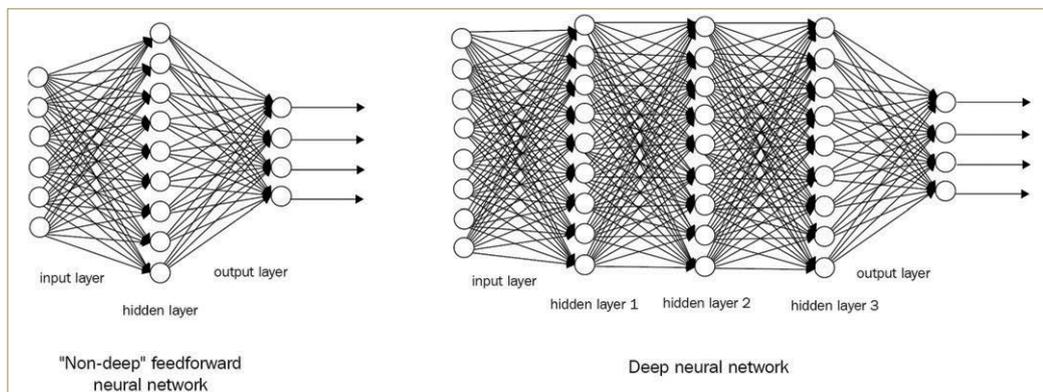


Fig. 5 - Da <https://www.kdnuggets.com/2020/02/deep-neural-networks.html>

no tanto; il ricorso a capacità computazionali via cloud può attenuare il problema perché la formazione di una rete neurale profonda richiede spesso l'elaborazione di grandi quantità di dati utilizzando cluster di GPU di fascia alta per lungo tempo.

e così via... i molteplici livelli di astrazione possono dare alle reti neurali profonde un vantaggio enorme nell'imparare a risolvere complessi problemi di riconoscimento di schemi, proprio perché ad ogni livello intermedio aggiungono informazioni e analisi utili a fornire un output affidabile.

Si capisce che quanti più livelli intermedi ci sono in una rete neurale profonda (e quindi quanto più è grande la rete) tanto più efficace è il risultato ma, di contro, la scalabilità della rete neurale è strettamente correlata ai data set, ai modelli matematici e alle risorse computazionali. Le capacità computazionali richieste sono enormi e possono rappresentare un limite; comunque i sistemi di *deep learning* migliorano le proprie prestazioni all'aumentare dei dati mentre le normali applicazioni di *machine learning* (o meglio, i cosiddetti sistemi di apprendimento superficiale, non profondo) una volta raggiunto un certo livello non sono più scalabili nemmeno aggiungendo esempi e dati di training alla rete neurale.

Nei sistemi di *deep learning* gli scienziati "etichettano" i dati (con i meta tag, i tag sono le parole aggiunte per esempio ai post del blog per indicizzarle, i meta tag una sorta di abstract del post); per esempio inserendo il meta tag "cane" all'interno delle immagini che contengono un cane, ma senza spiegare al sistema come riconoscerlo, è il sistema stesso, attraverso livelli gerarchici multipli, che intuisce cosa caratterizza un cane (le zampe, il pelo, ecc.) e quindi come riconoscerlo. Questi sistemi si basano, in sostanza, su un processo di apprendimento "tentativo-ed-errore" e, perché l'output finale sia affidabile, sono necessarie enormi quantità di dati. Ci vogliono comunque i dispositivi più potenti per il *deep learning* e costa-

Non è chiaro allora se l'impegno in termini economici sia maggiore o minore del passato, ma certo si è dimostrato che può aprire strade nuove; rimane però, e non mi stancherò di dirlo, che anche con questo nuovo mezzo di ricerca non si può affidare tutto alla gara fra batteri e antibiotici confidando nella nostra capacità di scoperta. Dobbiamo assolutamente smetterla, dopo aver fatto tanto lavoro, di lasciare al "mercato" l'uso dei risultati e, dunque, far succedere quel che poi è già successo: uso smodato e improprio dei risultati a soli scopi di profitto; dobbiamo usare razionalmente i risultati e gli antibiotici devono essere usati solo quando servono veramente; la Natura è in grado di far evolvere velocemente contro misure di resistenza nei batteri (negli insetti, nelle piante, nei virus, etc.).

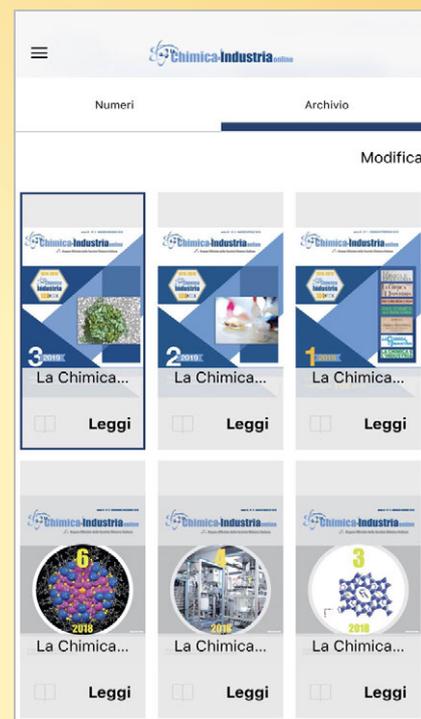
Il caso coronavirus, che al tempo in cui leggerete questo articolo potrebbe essere in via di risoluzione, offre una lezione analoga; non possiamo inseguire i virus con gli antivirali o gli anticorpi monoclonali, dobbiamo metterci in un altro rapporto NON MERCANTILE con la Natura e ridurre al minimo gli *spillover*, i salti di specie, riducendo l'invasione dei sistemi naturali ancora indipendenti, le occasioni di scambio di materiale genetico fra noi e i nostri animali e i selvatici, lasciando alla natura lo spazio che le serve, non cacciando inutilmente specie protette o rare, non uccidendo o allevando o mescolando tutto in modo crescente e spropositato; se no pagheremo un prezzo altissimo.

Fraasi in italiano e alcune definizioni da <https://www.ai4business.it/intelligenza-artificiale/deep-learning/deep-learning-cose/>; e-book gratuito: <http://neuralnetworksanddeeplearning.com/chap5.html>





Società Chimica Italiana



Leggi

***La Chimica e l'Industria***

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS

