

Ricerca di Sistema elettrico



Studio di soluzioni innovative per il recupero e l'accumulo di energia e per il monitoraggio degli edifici (LA3.1)

Giovanni Landi, Luca La Notte, Alessandro Lorenzo Palma,
Paolo Sdringola

STUDIO DI SOLUZIONI INNOVATIVE PER IL RECUPERO E L'ACCUMULO DI ENERGIA E PER IL MONITORAGGIO DEGLI EDIFICI (LA3.1)

Giovanni Landi, Luca La Notte, Alessandro Lorenzo Palma, Paolo Sdringola (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Edifici ad alta efficienza per la transizione energetica

Linea di attività: 3.1

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

Responsabile del Work Package: Paolo Sdringola, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	6
4	PRODOTTI SVILUPPATI	7
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI.....	8
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	10
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	11
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	18
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	19
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	20

1 Risultati attesi

Lista dei risultati attesi come da capitolato vigente:

- Disamina riguardante la possibile applicazione di sistemi fotovoltaici basati su tecnologie DSSC e PSC nell'ambito dell'energy harvesting indoor. In particolare, saranno studiati gli effetti del light harvesting effettuato tramite siffatti dispositivi in termini di efficientamento energetico degli edifici, valutandone l'utilizzo per alimentare sensori e/o dispositivi IoT.
- Valutazione delle tecnologie fotovoltaiche illustrate in termini di efficienza, stabilità e livello di sostenibilità ambientale raggiunto.
- Stato dell'arte dei sistemi termoelettrici nell'ambito delle tecnologie impiegate nel recupero energetico e studio per la valorizzazione e utilizzo degli scarti termici presenti negli edifici.
- Analisi dello stato dell'arte delle schede elettroniche a recupero energetico per la definizione dei principali parametri prestazionali, delle logiche di gestione dell'energia, di funzionamento e trasmissione dei dati.
- Progettazione dei sensori a basso consumo energetico ed eco-sostenibili: definizione del layout dei dispositivi in base alla grandezza fisica da misurare; scelta dei materiali funzionali e messa a punto dei relativi processi di deposizione e caratterizzazione dei materiali e degli strati attivi.
- Sviluppo, fabbricazione e caratterizzazione di un prototipo di accumulo (supercapacitore) eco-sostenibile ad alte prestazioni energetiche: ottimizzazione layout di interconnessione serie ed analisi delle prestazioni.
- Predisposizione dell'installazione di strumentazione per la caratterizzazione e la fabbricazione dei sensori e dei supercapacitori ad alte prestazioni.
- Progettazione e predisposizione del sistema di misura per la caratterizzazione del sistema integrato per il recupero e l'accumulo di energia e per il monitoraggio degli edifici che prevederà: un comparto di misura di grandezze elettriche provenienti dai dispositivi fotovoltaici e dalle sorgenti termoelettriche e inerenti le schede elettroniche di gestione dei flussi energetici; un comparto che emuli elettricamente l'assorbimento energetico di sensori o dispositivi da porre in uscita alla scheda elettronica; una sorgente luminosa calibrata per il funzionamento in condizioni standard dei dispositivi fotovoltaici; un holder termico per moduli fotovoltaici atto a mantenerne costante la temperatura durante la stimolazione luminosa; un comparto che crei le condizioni termiche di funzionamento dei dispositivi termoelettrici; un comparto software custom; una camera climatica.

2 Risultati ottenuti

Lista dei risultati ottenuti:

- **Fotovoltaico (primi due punti elenco in Risultati attesi):** È stato realizzato uno studio sulle possibili applicazioni del recupero energetico da illuminazione indoor. È stata effettuata un'analisi delle tecnologie fotovoltaiche disponibili, valutandone le prestazioni indoor allo stato dell'arte, concludendo che quelle basate su celle DSSC e a perovskite possano maggiormente ottemperare al ruolo richiesto a tali dispositivi, nell'ambito delle presenti LA, in quanto ad efficienza.
- **Termoelettrico.** È stato effettuato lo stato dell'arte dei sistemi termoelettrici (TE) in termini di materiali, performance e prime applicazioni sperimentali negli edifici. È stata eseguita un'analisi del calore di scarto riscontrabile negli edifici utile al suo recupero e valorizzazione tramite la tecnologia TE. Si sono individuati, infine, i materiali TE più adatti al contesto edifici per versatilità d'uso, sostenibilità e operatività a bassi gradienti termici.
- **Scheda elettronica a recupero energetico:** È stata eseguita un'analisi dello stato dell'arte delle schede elettroniche a recupero energetico per la definizione dei principali parametri prestazionali, delle logiche di gestione dell'energia, di funzionamento e trasmissione dei dati. Sono state definite delle linee guida per la progettazione della scheda elettronica a recupero energetico.
- **Sensore eco-sostenibile a basso consumo energetico:** È stata effettuata una progettazione dei sensori a basso consumo energetico ed eco-sostenibili attraverso la definizione del layout dei dispositivi in base alla grandezza fisica da misurare; scelta dei materiali funzionali e messa a punto dei relativi processi di deposizione e caratterizzazione dei materiali e degli strati attivi.
- **Supercapacitori eco-sostenibili ad alte prestazioni:** È stato sviluppato, fabbricato e caratterizzato un prototipo di accumulo (supercapacitore) eco-sostenibile ad alte prestazioni energetiche ed elevata stabilità ai cicli di funzionamento ottimizzando la formulazione dell'elettrolita gel polimerico con acetato di sodio (CH_3COONa). Rispetto agli elettroliti di riferimento contenenti NaCl, l'utilizzo di 2,5 M di CH_3COONa ha mostrato miglioramenti nelle prestazioni energetiche e nella stabilità fino a 50000 cicli. Il dispositivo più efficiente ha fornito circa 10,6 Wh/kg di energia con una densità di potenza di circa 3940 W/kg. Inoltre, i supercapacitori più efficienti presentano un valore di capacità gravimetrica di circa 100 F/g, una resistenza in serie di 0,8 Ω e un'efficienza coulombica superiore al 90%.
- **Strumentazione di misura (ultimi due punti elenco in Risultati attesi):** È stata predisposta l'installazione di strumentazione per la caratterizzazione e la fabbricazione dei sensori e dei supercapacitori ad alte prestazioni. Inoltre, è stato progettato e predisposto un sistema di misura per la caratterizzazione del sistema integrato per il recupero e l'accumulo di energia e per il monitoraggio degli edifici che prevede: un comparto di misura di grandezze elettriche provenienti dai dispositivi fotovoltaici e dalle sorgenti termoelettriche e inerenti le schede elettroniche di gestione dei flussi energetici; un comparto che emuli elettricamente l'assorbimento energetico di sensori o dispositivi da porre in uscita alla scheda elettronica; una sorgente luminosa calibrata per il funzionamento in condizioni standard dei dispositivi fotovoltaici; un holder termico per moduli fotovoltaici atto a mantenerne costante la temperatura durante la stimolazione luminosa; un comparto che crei le condizioni termiche di funzionamento dei dispositivi termoelettrici; un comparto software custom; una camera climatica.

Risultati ottenuti non previsti nel capitolato:

- **Scheda elettronica a recupero energetico:** È stato testato un circuito di pilotaggio per l'alimentazione e condizionamento del segnale misurato dal sensore di temperatura a basso consumo ed eco-sostenibile. Il circuito consente di eseguire una misura ogni 10 minuti con un tempo di inattività di 6 minuti e un periodo di misura di 4 minuti. In aggiunta, il circuito è in grado di ridurre la deriva e l'offset in tensione del segnale di uscita dal sensore.
- **Sensore eco-sostenibile a basso consumo energetico:** È stato fabbricato e caratterizzato un sensore di temperatura eco-sostenibile realizzato in gelatina e grafene. Il sensore, operante tra 260 e 310 K, è in grado di rilevare la formazione di ghiaccio ed ha una sensibilità di -19 mV/K, una risposta rapida (compresa tra 10,4 s a 260 K e 40 s a 310 K), basso consumo energetico (< 15 μ Wh) e presenta una buona stabilità ai cicli di funzionamento.

3 Prodotti attesi

Lista dei prodotti attesi come da capitolato vigente:

- Rapporto tecnico delle attività, in aderenza agli obiettivi dichiarati.
- Prototipo di supercapacitore eco-sostenibile ad alte prestazioni.

4 Prodotti sviluppati

Lista dei prodotti sviluppati:

- Report tecnico, in aderenza agli obiettivi dichiarati; allegato al report tecnico (*inserito come allegato aggiuntivo*), comprendente una descrizione dettagliata delle attività condotte, dei risultati raggiunti e le linee guida nella progettazione di una scheda elettronica a recupero energetico per il monitoraggio ambientale.
- Supercapacitore eco-sostenibile ad alte prestazioni con attività di misura e verifica delle performances previste.

Prodotti sviluppati non previsti nel capitolato:

- Sensore di temperatura eco-sostenibile a basso consumo energetico.
- Circuito di pilotaggio per l'alimentazione in corrente e riduzione offset e deriva del segnale di uscita del sensore di temperatura.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nella presente attività è previsto lo sviluppo, la fabbricazione e la caratterizzazione di un prototipo di accumulo (supercapacitore) eco-sostenibile ad alte prestazioni energetiche con un elettrolita gel polimerico. Lo sviluppo di tale dispositivo nella LA3.1 prevede:

- L'incremento delle prestazioni energetiche attraverso lo studio e l'utilizzo di diverse combinazioni di elettrolita gel polimerico.
- Lo sviluppo, fabbricazione e caratterizzazione di un prototipo di accumulo (supercapacitore) eco-sostenibile ad alte prestazioni energetiche: ottimizzazione layout di interconnessione serie di almeno 4 SC ed analisi delle prestazioni.

Tuttavia, prima di ottimizzare il layout di interconnessione serie, si è effettuata una valutazione preliminare della stabilità ai cicli di funzionamento del prototipo basato sulla connessione serie di 3 SC, il cui layout non ottimizzato era già stato definito dalle attività precedenti.

I risultati hanno dimostrato che, rispetto al singolo dispositivo funzionante per 12000 cicli, si è osservata una marcata diminuzione, pari al 65%, della stabilità ai cicli di funzionamento per la connessione serie di un prototipo di 3 SC. Questo risultato può essere attribuito non solo al layout non ottimizzato del dispositivo in serie, ma anche all'utilizzo di un elettrolita gel-polimerico contenente NaCl, il quale non presenta un livello di ottimizzazione adeguato. In aggiunta, si è osservato un aumento della rigidità meccanica dell'idrogel nel corso del tempo, fenomeno che può essere attribuito alla perdita di acqua dal gel contenente NaCl. Tale perdita di molecole di acqua influenza negativamente anche le proprietà dielettriche. Di conseguenza, prima di procedere allo studio di un nuovo layout di interconnessione in serie per collegare più SC, è stata adottata la decisione di approfondire ulteriormente la ricerca su una formulazione di gel-polimerico più performante contenente l'acetato di sodio (CH_3COONa).

Rispetto ad altri anioni come SO_4^{2-} e Cl^- , l'anione acetato CH_3COO^- possiede un raggio ionico desolvato più piccolo, tipicamente nell'intervallo di pochi angstrom (ad esempio 0,15 nm nell'acqua-elettrolita). Di conseguenza, si prevede che l'anione acetato si adatterà facilmente ai pori presenti nel carbone attivo, che ha una dimensione media di 0,85 nm, all'interfaccia elettrodo/idrogel. Inoltre, l'acetato di sodio è un sale igroscopico e dovrebbe limitare la fuoriuscita di acqua dell'idrogel. L'impiego di tale formulazione di idrogel mira a migliorare le proprietà dielettriche e di stabilità a lungo termine del supercapacitore simmetrico a base di carbonio.

L'attività si è incentrata pertanto sulla fabbricazione di un prototipo a singolo dispositivo con materiali più performanti per l'ottimizzazione dell'elettrolita gel-polimerico, al fine di aumentarne le prestazioni energetiche e la stabilità ai cicli di funzionamento. È stato così sviluppato, fabbricato e caratterizzato un supercapacitore eco-sostenibile ad alte prestazioni con un elettrolita gel polimero basato su 2,5M di acetato di sodio. Le attività di ottimizzazione dell'interconnessione serie di almeno 4 supercapacitori per un prototipo ad alte prestazioni sono state posticipate alla LA3.2.

Per le attività relative allo sviluppo dei sensori, la LA3.1 prevede la progettazione dei sensori a basso consumo energetico ed eco-sostenibili: definizione del layout dei dispositivi in base alla grandezza fisica da misurare; scelta dei materiali funzionali e messa a punto dei relativi processi di deposizione e caratterizzazione dei materiali e degli strati attivi. In questo caso le attività di ricerca sono andate oltre, portando già allo sviluppo e alla caratterizzazione di un prototipo di sensore di temperatura a basso consumo energetico basato su gelatina e grafene e dei relativi circuiti di alimentazione in corrente. È stato inoltre sviluppato un circuito di controllo per la riduzione dell'offset e della deriva del segnale di uscita dal dispositivo.

In riferimento alla parte economica, lo scostamento della voce di spesa per costi di esercizio (C) si lega: al mancato acquisto di materiali chimici, componentistica elettronica, ecc. necessari alle attività sperimentali, che sono state condotte utilizzando materiale già presente presso il CR ENEA Portici; alle minori spese per viaggi e missioni, avendo realizzato il kick-off meeting delle attività di coordinamento con i co-beneficiari

presso la sede ENEA di Roma (prossima a quella di lavoro della maggior parte dei ricercatori coinvolti). Lo scostamento non ha influenzato il raggiungimento degli obiettivi e dei risultati attesi dalla LA3.1.

6 Sintesi delle attività svolte

È stata condotta un'analisi dello stato dell'arte delle tecnologie di recupero energetico (fotovoltaico e termoelettrico) e delle schede elettroniche dedicate al monitoraggio indoor. È stato sviluppato un sensore di temperatura eco-sostenibile, basato su materiali economici come gelatina e grafene, con capacità di rilevare la formazione di ghiaccio. Operante tra 260 e 310K, il sensore ha sensibilità di -19 mV/K, risposta rapida, basso consumo e alta stabilità. È stato progettato un circuito per ridurre deriva di tensione e offset. È stato sviluppato un supercapacitore eco-sostenibile ad alte prestazioni basato su un idrogel con acetato di sodio come sale. Rispetto agli elettroliti di riferimento con NaCl, l'uso dell'acetato ha migliorato le prestazioni e la stabilità fino a 50000 cicli. Il dispositivo più efficiente ha fornito energia per 10,6 Wh/kg con densità di potenza di 3940 W/kg. Infine, è stata predisposta l'installazione di due sistemi per la caratterizzazione dei dispositivi.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Fotovoltaico

È stato realizzato uno studio del recupero energetico da illuminazione indoor¹. Si sono introdotte le basi fisiche e l'evoluzione delle inerenti tecnologie. Negli ultimi due decenni sono state studiate e sviluppate celle fotovoltaiche di III generazione, principalmente celle solari sensibilizzate a colorante (DSSC), organiche (OPV) e a perovskite (PSC) (Figura 1).

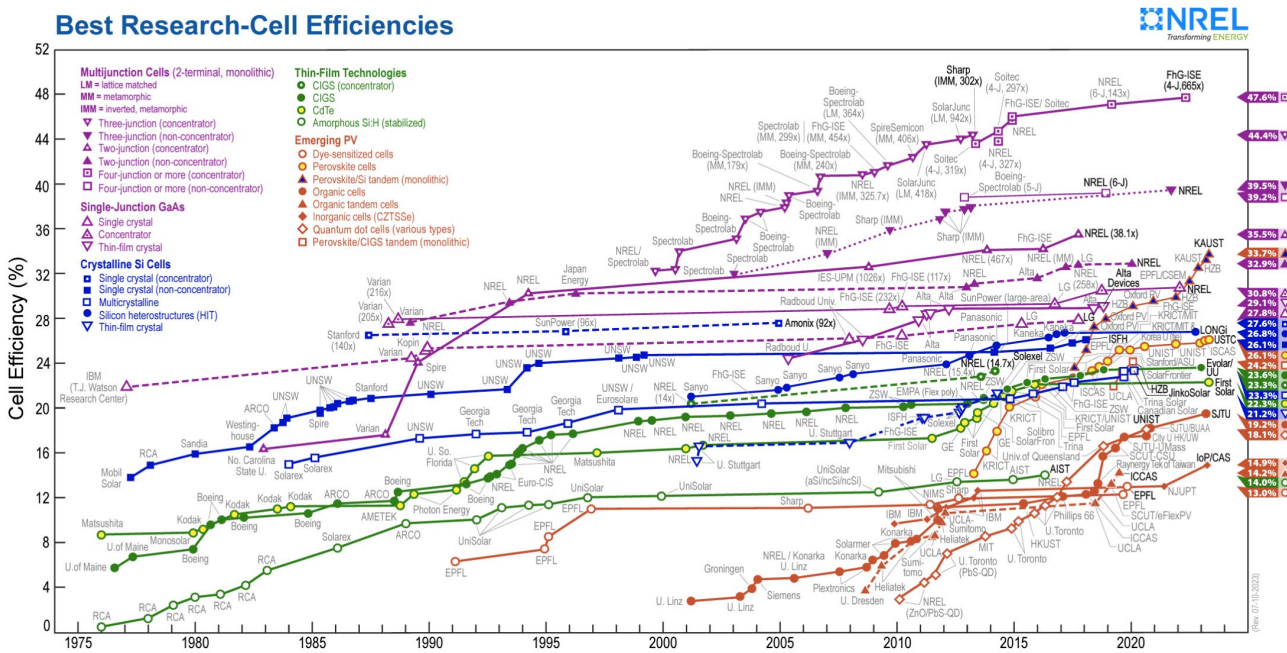


Figura 1. Evoluzione dell'efficienza certificata di tutte le tecnologie fotovoltaiche (NREL).

L'energia luminosa proveniente da sorgenti site all'interno degli edifici e dalla luce naturale che passa attraverso le finestre viene utilizzata solo in parte per la visione umana, la maggior parte viene dispersa nell'ambiente. Essendo in grado di recuperare quest'ultima, le celle fotovoltaiche indoor (IPV) sono considerate come una delle principali fonti di energia elettrica per alimentare i microsistemi afferenti all'internet delle cose (IoT). Le celle solari in silicio cristallino e amorfo riportano efficienze (Power Conversion Efficiency - PCE) non soddisfacenti in condizioni di illuminazione interna. Pertanto, nel presente studio sono state prese in considerazione due fra le migliori soluzioni tecnologiche possibilmente applicabili per il recupero di energia luminosa indoor, ovvero le DSSC e le PSC. Sebbene sotto illuminazione solare i recenti progressi delle PSC le abbiano poste in una condizione di predominanza rispetto alle DSSC (Figura 1), in ambito indoor entrambe le tecnologie, più di altre, hanno dimostrato efficienze ben superiori al 30%. Considerando che l'efficienza indoor delle celle a silicio cristallino si attesta intorno al 5%, si è stabilito che le DSSC e le PSC sono le tecnologie ottimali per il prosieguo delle presenti attività di ricerca, in grado di efficientare gli edifici, evitando che la rete di dispositivi IoT sia cablata o asservita da batterie che devono essere cadenzatamente sostituite e caratterizzate da processi produttivi basati su tecniche di stampa e serigrafiche molto meno energivore, e dunque maggiormente sostenibili, rispetto a quelle con cui vengono prodotti i dispositivi FV basati su silicio cristallino. Queste risultanze serviranno da input per le attività del co-beneficiario UNIRM2_DIE_1 (LA3.3).

¹ Sono stati analizzati oltre 30 paper e 20 review, usando come parole chiave: "emerging", "indoor", "photovoltaics", "IoT", "sustainable", "harvesting".

7.2 Termoelettrico

È stato effettuato lo studio della tecnologia termoelettrica (TE) nell'ambito del recupero energetico all'interno degli edifici. In particolare, si è partiti dai principi di funzionamento alla base dell'effetto TE per poi descrivere la struttura dei generatori termoelettrici (TEG), i dispositivi in grado di convertire direttamente un gradiente di temperatura in potenza elettrica. In tale contesto, si sono individuati i parametri caratteristici, tra cui la figura di merito adimensionale ZT, evidenziando l'interdipendenza tra conducibilità termica, conducibilità elettrica e coefficiente di Seebeck, su cui si concentrano maggiormente gli sforzi della ricerca in questo ambito. Si è ricostruito, inoltre, lo stato dell'arte della tecnologia TE in termini di materiali utilizzati e performance raggiunte². Si evince che i materiali TE commerciali si basano su elementi non abbondanti sulla crosta terrestre (es. bismuto e tellurio) e altri materiali avanzati con ZT elevati incorporano elementi tossici (es. piombo); conseguentemente, i TEG che utilizzano questi materiali hanno alti costi di produzione. Di qui la necessità di trovare alternative per permettere una diffusione su larga scala di questa tecnologia. Lo studio effettuato individua nei semiconduttori organici dei validi candidati per la realizzazione di dispositivi TE sostenibili e a costo contenuto, oltre che flessibili. Inoltre, un'altra famiglia di materiali da poco introdotti per applicazioni TE comprende i materiali termogalvanici a causa del loro elevato coefficiente Seebeck. In questo caso, si parla di generatori termo-elettro-galvanici (TEGG), i quali hanno una architettura di dispositivo diversa rispetto ai TEG perché includono sistemi elettrolitici in forma liquida. È stata fatta anche un'analisi delle fonti di calore di scarto riscontrabili negli edifici e dei range di temperatura corrispondenti³, al fine di individuare i campi di applicazione dei TEG. Nell'ambito di questa attività, si è fatta una panoramica delle altre tecnologie in grado di convertire calore a bassa e media temperatura in energia elettrica, anche se restano prettamente concepite per ambito industriale. Infine, è stato eseguito, mediante ricerca bibliografica⁴, lo studio delle applicazioni TE negli edifici, individuando due macroaree di integrazione dei TEG: l'involucro edilizio e finestre, e i sistemi HVAC (riscaldamento, ventilazione e aria condizionata). Un'indagine di mercato ha permesso anche di identificare i primi prodotti commerciali basati sulla tecnologia TE, come valvole termostatiche intelligenti autoalimentate, generatori da applicare attorno a tubi per il passaggio di fluidi caldi e piccoli TEG per alimentare sensori. Le risultanze relativamente ai materiali TE serviranno da input per le attività del co-beneficiario UNITO_CHIMICA (LA3.5) mentre le informazioni sui dispositivi saranno di supporto al co-beneficiario UNIRM2_DIE_2 (LA3.4).

7.3 Schede elettroniche a recupero energetico

È stata condotta un'analisi dello stato dell'arte delle schede elettroniche per il recupero energetico e delle soluzioni commerciali⁵. Sono stati esaminati le fonti effettive di energia disponibili in ambienti interni per l'energy harvesting e la gestione dell'energia all'interno di tali schede, con particolare enfasi sul ruolo centrale dei sistemi di conversione dell'energia e dell'accumulo in batterie e supercapacitori. Inoltre, sono state trattate le diverse topologie dei sistemi di energy harvesting, con particolare attenzione alle architetture hardware e alle strategie per minimizzare il consumo energetico. Questo ha incluso un'analisi dettagliata di componenti quali microcontrollori, transceiver RF, memoria, circuiti di adattamento dell'impedenza, raddrizzatori, moltiplicatori di tensione e convertitori DC-DC o AC-DC. Sono state anche esaminate le tecniche di combinazione dell'energia da fonti multiple per sistemi di energy harvesting e le strategie per

² Si sono analizzati 15 documenti (10 review e 5 paper) datati tra il 2016 e 2023 e ricercati sul database SCOPUS tramite parole chiave come "thermoelectrics", "generators", "materials" e "sustainable".

³ Si sono analizzati 10 paper del periodo 2016-2022 ricercati su SCOPUS tramite parole chiave come "waste heat", "buildings" e "recovery".

⁴ Si sono analizzati 1 review e 10 articoli del periodo 2016-2023 da SCOPUS.

⁵ L'analisi bibliografica è stata condotta attraverso il database Scopus analizzando 50 articoli tra paper e review ed usando parole chiave come ad esempio "Wireless sensor node platforms", "Energy harvesting", "Environmental monitoring", "Power management", "Sensor node architecture" e "Multisource integrated converter for energy harvesting".

l'ottimizzazione del risparmio energetico a livello di rete. Infine, lo studio si conclude con una definizione dei parametri ambientali rilevanti negli edifici e la redazione di linee guida per la progettazione delle schede. Questi risultati costituiranno l'input per le attività del co-beneficiario UNISA_DF (LA3.6) per l'avvio della progettazione della scheda elettronica a recupero energetico.

7.4 Supercapacitori eco-sostenibili ad alte prestazioni

Sono state studiate le caratteristiche elettrochimiche e la stabilità di supercapacitori eco-sostenibili a base di idrogel (GPE) che impiegano acetato di sodio (CH_3COONa) come sale. Per garantire la sostenibilità complessiva dei dispositivi, sono stati utilizzati il chitosano (un biomateriale proveniente da risorse rinnovabili) e il carbone attivo (derivato dal guscio di noce di cocco), rispettivamente come legante e riempitivo degli elettrodi. Per confrontare le proprietà elettrochimiche dei dispositivi fabbricati sono state eseguite misure di voltammetria ciclica, carica/scarica galvanostatica e spettroscopia di impedenza. È stata condotta un'indagine completa delle prestazioni elettrochimiche, considerando i processi faradaici e non faradaici come meccanismi di accumulo della carica all'interno dei dispositivi. È stato proposto un modello per descrivere i meccanismi di accumulo e per fornire indicazioni sui fenomeni di invecchiamento osservati durante la procedura di stabilità ai cicli di funzionamento. L'attività di ricerca è stata oggetto di specifica pubblicazione⁶.

In Figura 2 è mostrato il grafico di Ragone, che rappresenta la potenza specifica in funzione dell'energia specifica nella finestra di potenziale (0-1V), per i dispositivi fabbricati con carbone attivo nell'elettrodo. Il SC con chitosano come legante e gel-polimerico drogato con acetato come elettrolita mostra prestazioni migliori rispetto agli altri dispositivi⁷.

In letteratura è riportato un SC che incorpora 0,5 M di CH_3COONa in un elettrolita acquoso che mostra valori inferiori rispetto al sistema a base di GPE⁸. Inoltre, Lupo *et al.* riportano un valore di 5,9 Wh/kg per un elettrolita acquoso contenente 1 M di NaCl. Altri GPE basati su diverse matrici polimeriche hanno riportato valori di energia inferiori (4,3 Wh/kg per PVA con H_3PO_4 e KOH)⁹.

La Figura 3 mostra la stabilità dei dispositivi durante la misura di voltammetria ciclica eseguita a 300 mV/s nell'intervallo ± 1 V. Come evidenziato, i dispositivi con GPE presentano proprietà dielettriche più stabili rispetto a quelli con elettrolita acquoso (≤ 1000 cicli). In particolare, il GPE con NaCl è stabile fino a 12000 cicli di lavoro, mentre il dispositivo contenente acetato di sodio mostra una stabilità estesa fino a 50000 cicli con una riduzione solo del 39% del suo valore di capacità iniziale. Questo risultato sulla ciclabilità supera quanto riportato in letteratura per i SC basati su GPE ecocompatibili. Solo i SC basati su PVA/KOH dimostrano una stabilità nell'ambito di 10000 cicli di lavoro¹⁰. Al contrario, i dispositivi basati su polimeri biodegradabili ottenuti da risorse rinnovabili (simili alla gelatina) come matrice polimerica all'interno dell'idrogel (ad es.

⁶ Per maggiori dettagli sui riferimenti in letteratura si confronti G. Landi et al., "Impact of acetate-based hydrogel electrolyte on electrical performance and stability of eco-friendly supercapacitors," *ChemElectroChem*, 10, 23, 2023, <https://doi.org/10.1002/celec.202300443>.

⁷ In particolare, i SC basati sull'idrogel possono fornire un valore massimo di energia e densità di potenza rispettivamente di 10,6 Wh/kg e 3936,3 W/kg. Questi valori sono maggiori di quelli riportati per lo stesso dispositivo drogato con NaCl basato su idrogel (6,1 Wh/kg e 1256,2 W/kg) e con elettrolita acquoso (5,2 Wh/kg e 3925 W/kg), utilizzati come strutture di riferimento.

⁸ J. Piwek, A. Platek, K. Fic, and E. Frackowiak, "Carbon-based electrochemical capacitors with acetate aqueous electrolytes," *Electrochim Acta*, vol. 215, pp. 179–186, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.061.

⁹ S. Lehtimäki, A. Railanmaa, J. Keskinen, M. Kujala, S. Tuukkanen, and D. Lupo, "Performance, stability and operation voltage optimization of screen-printed aqueous supercapacitors," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 46001, May 2017, doi: 10.1038/srep46001.

J. Keskinen, A. Railanmaa, and D. Lupo, "Monolithically prepared aqueous supercapacitors," *J Energy Storage*, vol. 16, pp. 243–249, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.02.008.

¹⁰ A. Dutta, J. Mahanta, and T. Banerjee, "Supercapacitors in the Light of Solid Waste and Energy Management: A Review," *Adv Sustain Syst*, vol. 4, no. 12, pp. 1–32, 2020, doi: 10.1002/adsu.202000182.

gomma di guar) hanno una ciclabilità inferiore (≤ 5000 cicli)¹¹. Vale la pena notare che l'idrogel che incorpora 3 M di NaCl presenta una stabilità ancora più bassa, limitata a 1200 cicli¹². L'aggiunta di CH₃COONa all'interno dell'idrogel non solo migliora le proprietà dielettriche, ma contribuisce anche a migliorare la stabilità ciclica per il singolo dispositivo. Questo risultato ci consentirà di semplificare il layout di interconnessione serie diminuendo il numero dei dispositivi connessi.

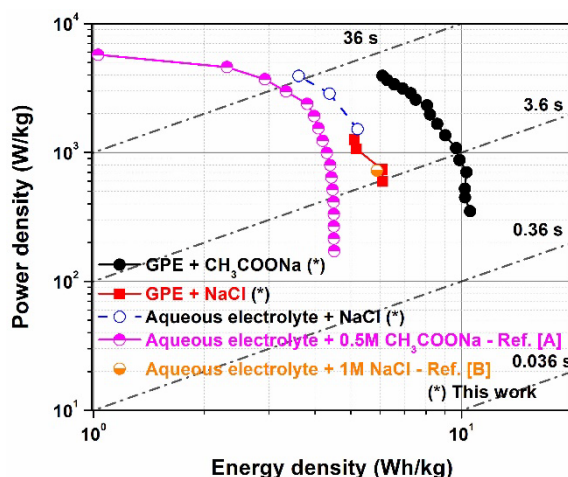


Figura 2. Grafico di Ragone per i SC fabbricati¹³.

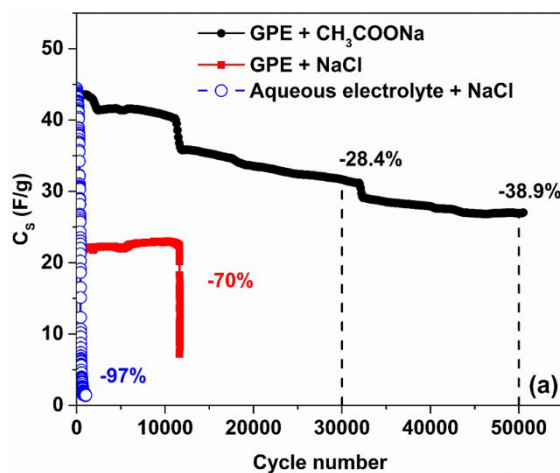


Figura 3. Stabilità ai cicli dei SC fabbricati¹³. Errore. Il segnalibro non è definito.

¹¹ Y. N. Sudhakar, M. Selvakumar, and D. K. Bhat, "Tubular array, dielectric, conductivity and electrochemical properties of biodegradable gel polymer electrolyte," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 180, no. 1, pp. 12–19, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.mseb.2013.10.013.

¹² N. A. Choudhury, S. Sampath, and A. K. Shukla, "Gelatin Hydrogel Electrolytes and Their Application to Electrochemical Supercapacitors," *J Electrochem Soc*, vol. 155, no. 1, p. A74, 2008, doi: 10.1149/1.2803501.

¹³ Ref [A]: J. Piwek, A. Platek, K. Fic, and E. Frackowiak, "Carbon-based electrochemical capacitors with acetate aqueous electrolytes," *Electrochim Acta*, vol. 215, pp. 179–186, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.061.

Ref [B]: J. Keskinen, A. Railanmaa, and D. Lupo, "Monolithically prepared aqueous supercapacitors," *J Energy Storage*, vol. 16, pp. 243–249, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.02.008.

Per maggiori dettagli sui riferimenti in letteratura si confronti

G. Landi, L. La Notte, A. L. Palma, and G. Puglisi, "Electrochemical Performance of Biopolymer-Based Hydrogel Electrolyte for Supercapacitors with Eco-Friendly Binders," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 20, p. 4445, Oct. 2022, doi: 10.3390/polym14204445.

G. Landi et al., "Impact of acetate-based hydrogel electrolyte on electrical performance and stability of eco-friendly supercapacitors," *ChemElectroChem*, 10, 23, 2023, <https://doi.org/10.1002/celc.202300443>.

7.5 Sensore eco-sostenibile a basso consumo energetico e sviluppo del circuito di pilotaggio

Per la fabbricazione di un sensore di temperatura eco-sostenibile si è scelta una geometria verticale utilizzando un materiale nanocomposito a basso costo e processabile in acqua, basato su gelatina e grafene, inserito tra due fogli di rame¹⁴. La dipendenza dalla temperatura delle proprietà elettrochimiche è stata studiata utilizzando misure di voltammetria ciclica, cronopotenziometria e spettroscopia di impedenza. Il dispositivo mostra una dipendenza dalla tensione a circuito aperto in un intervallo compreso tra 260 e 310 K. I fenomeni indotti termicamente si verificano all'interfaccia elettrodo/gel con una corrente di polarizzazione di poche decine di μA . Il verificarsi di reazioni di dissociazione all'interno del sensore provoca fenomeni di limitazione della corrente nell'elettrolita di gelatina. È stato proposto un modello dettagliato che descrive l'accumulo dei portatori di carica, il trasferimento faradaico di carica e i processi di diffusione all'interno del dispositivo quando è polarizzato in corrente. Il sensore ha una sensibilità di -19 mV/K , una risposta rapida, basso consumo energetico e stabilità a lungo termine. È stato progettato un circuito per ridurre la deriva di tensione e l'offset del segnale elettrico di uscita. L'attività di ricerca è oggetto di specifica pubblicazione¹⁵.

La Figura 4 (a) e la Figura 4 (b) mostrano rispettivamente il circuito di pilotaggio per l'alimentazione e i segnali di ingresso e di uscita del sensore sviluppato¹⁶. Il circuito progettato permette di effettuare misurazioni periodiche con una frequenza di una volta ogni 10 minuti, comprensive di un periodo di inattività della durata di 6 minuti e un periodo di sensing della durata di 4 minuti (τ_{sense}). Durante la modalità di sensing, il consumo energetico richiesto per alimentare il sensore utilizzando il circuito di pilotaggio varia tra 6,7 e 13,6 μWh , a temperature rispettivamente di 260 e 310 K. Come illustrato nella Figura 5 (a), l'impiego di questo circuito ha efficacemente mitigato la deriva e l'offset della tensione, contribuendo in tal modo all'ottimizzazione delle prestazioni del sensore. In particolare, il sensore elettrochimico presenta un tempo di risposta che oscilla tra 30 e 150 secondi, a temperature di funzionamento di 260 e 310 K, rispettivamente, evidenziando la sua notevole capacità di sensing rapido. Il sensore mostra una sensibilità alla temperatura migliorata pari a $-19,1 \text{ mV/K}$, come indicato nella Figura 5 (b). Tale valore supera le misure presenti in letteratura per i sensori autoalimentati che utilizzano elettroliti in gel o a base d'acqua¹⁵. Inoltre, come rappresentato nella Figura 5 (b) a 260 K ($-13 \text{ }^\circ\text{C}$), il sensore rileva la presenza di ghiaccio con un aumento del 25% nella tensione di uscita rispetto al primo ciclo di funzionamento. Infatti, il dispositivo mostra un aumento graduale della tensione V_{sat} dopo 10 minuti di funzionamento dovuto al congelamento dell'acqua nel gel-nanocomposito a basse temperature. Il glicerolo, che inizialmente stabilizza i legami a idrogeno, perde efficacia in condizioni prolungate di gelo, causando un aumento della rigidità della miscela e una conseguente riduzione della conduttività¹⁷. Di conseguenza, il segnale di tensione cresce costantemente ad ogni ciclo di misura.

Il basso consumo energetico permette l'impiego del sensore insieme ai sistemi di accumulo, come batterie e supercapacitori, per garantire il funzionamento continuo quando le fonti principali di energia non sono disponibili, migliorando l'efficienza energetica del nodo sensore.

¹⁴ La geometria utilizzata è verticale ed impilata (layout stacked) con un'area di 5 cm^2 . Lo spessore del gel nanocomposito è di $2000 \mu\text{m}$. Il materiale è stato depositato attraverso il blade coater.

¹⁵ G. Landi, V. Granata, R. Germano, S. Pagano, and C. Barone, "Low-Power and Eco-Friendly Temperature Sensor Based on Gelatin Nanocomposite," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 13, p. 2227, Jun. 2022, doi: 10.3390/nano12132227.

¹⁶ Quando il sensore viene disattivato, si verifica un processo di cortocircuito nel dispositivo tramite l'interruttore controllato SW1, il quale è attivato mediante il segnale V_{short} . Tale procedura conduce alla rapida dissipazione della carica accumulata all'interno del sensore, stabilendo uno stato di inattività costante. Al momento dell'apertura dell'interruttore SW1, la corrente di polarizzazione viene indirizzata attraverso il sensore, avviando la modalità di misura (sensing). Di conseguenza, la tensione V_{sense} cresce gradualmente fino a raggiungere il livello di saturazione V_{sat} .

¹⁷ Z. Qin et al., "Freezing-Tolerant Supramolecular Organohydrogel with High Toughness, Thermoplasticity, and Healable and Adhesive Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 23, pp. 21184–21193, Jun. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b05652

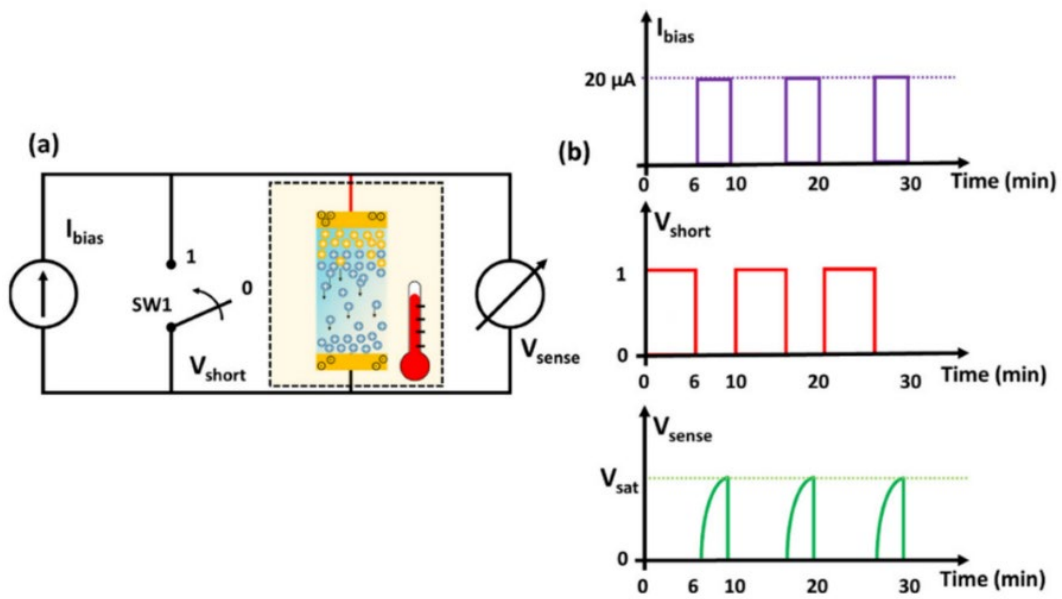


Figura 4. (a) Schema del circuito di pilotaggio e (b) sequenza temporale dei segnali di controllo e di uscita¹⁵.

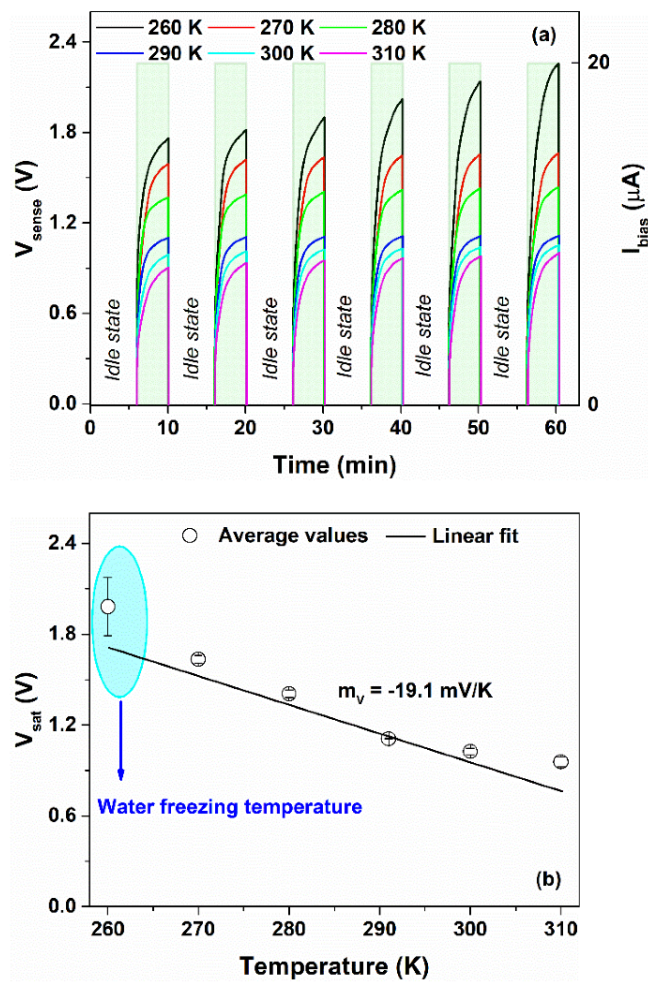


Figura 5. (a) Andamento temporale della tensione di uscita misurata e (b) sua variazione in funzione della temperatura¹⁵.

7.6 *Strumentazione di misura*

È stato progettato l'ampliamento del sistema di misura già presente presso il C.R. ENEA di Portici, prevedendo l'installazione di camere climatiche per la caratterizzazione dei sensori¹⁸. Si è inoltre progettata l'installazione di un piatto termico a vuoto per la deposizione degli elettrodi al carbonio dei SC tramite blade coater.

È stato progettato un sistema di misura per la caratterizzazione del sistema integrato¹⁹ presso il C.R. ENEA Casaccia, prevedendo: la misura di grandezze elettriche da FV, TE (posti in condizioni operative: luce, temperatura e climatiche) e inerenti alle schede elettroniche di cui sopra; un comparto che emuli elettricamente la presenza di sensori o output per le schede elettroniche.

¹⁸ Nel dettaglio, sarà predisposta l'installazione di camere climatiche integrate al sistema di caratterizzazione dei dispositivi già presente al C.R. Portici per misure di umidità e qualità dell'aria. Il setup per la caratterizzazione in temperatura nell'intervallo 5°C – 90°C è già presente.

¹⁹ Sistema integrato per il recupero e l'accumulo di energia e per il monitoraggio degli edifici, ovvero il prodotto finale dell'attività ENEA (LA3.1-2) e dei Co-beneficiari.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

All'interno della LA3.1 il capitolato di progetto non prevede consulenze, né sono state utilizzate nel corso dello svolgimento della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

Elenco delle pubblicazioni scientifiche risultanti dall'attività svolta:

- G. Landi, V. Granata, R. Germano, S. Pagano, and C. Barone, "Low-Power and Eco-Friendly Temperature Sensor Based on Gelatin Nanocomposite," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 13, p. 2227, Jun. 2022, doi: 10.3390/nano12132227.
- G. Landi, L. La Notte, A. L. Palma, and G. Puglisi, "Electrochemical Performance of Biopolymer-Based Hydrogel Electrolyte for Supercapacitors with Eco-Friendly Binders," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 20, p. 4445, Oct. 2022, doi: 10.3390/polym14204445.
- G. Landi, L. La Notte, V. Granata, G. Avallone, C. Barone, G. Carapella, S. Pagano, A.L. Palma, P. Sdringola, and G. Puglisi, "Impact of acetate-based hydrogel electrolyte on electrical performance and stability of eco-friendly supercapacitors," *ChemElectroChem*, 10, 23, 2023, <https://doi.org/10.1002/celec.202300443>. Redazione Giugno 2023, prima sottomissione Luglio 2023 e accettazione Ottobre 2023.

10 Eventi di disseminazione

Altre attività di disseminazione, oltre alle pubblicazioni, sono previste nella successiva LA3.2 sulla base dei risultati attesi per il sistema per il recupero e l'accumulo di energia e per il monitoraggio degli edifici, anche con l'eventuale coinvolgimento dei relativi Co-beneficiari (LA3.3-3.6).