

PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO CNR

Tema - Titolo del progetto: - Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Durata: 36 MESI

Semestre n. 1 – Periodo attività: 01/01/2019 – 30/06/2019

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

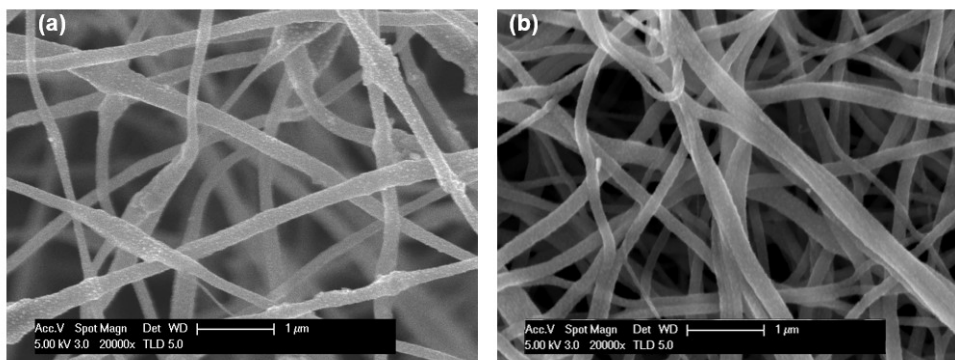
L'attività scientifica dell'intero progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti", svolta nella I° semestralità 2019, è stata rivolta alla sintesi di materiali e componenti per le diverse tecnologie di accumulo in studio e preliminari studi LCA finalizzati alla valutazione degli impatti in funzione delle scelte tecnologie attuate. Nello specifico, all'interno delle linee di attività (LA), costituenti i singoli pacchi di lavori (WP) del progetto, sono stati sviluppati e caratterizzati chimico-fisicamente materiali elettrochimici innovativi e progettate configurazioni alternative mediante tecnologie a basso costo. In merito ai primi risultati dell'attività condotta sulle differenti tecnologie di accumulo elettrochimico, investigate internamente al WP1, si evidenzia quanto ottenuto: 1) per quanto riguarda le batterie sodio-metallo cloruro ad alta temperatura è stata eseguita la sintesi di super conduttori ionici a base di ioni sodio a stato, definiti NASICON, al fine di ottimizzarne la conducibilità ionica, tra i fattori responsabili delle prestazioni elettrochimiche di cella; 2) relativamente alle batterie redox a flusso di vanadio sono stati sintetizzati materiali elettrochimici a base di metalli di transizione caratterizzati da una struttura 2D-structure, simili al grafene, per l'ottimizzazione della reversibilità cinetica all'interfaccia di reazione in configurazione batteria; 3) uno scouting preliminare su materiali catodici per batterie Na-ione, è stato eseguito al fine di sintetizzare ed ottimizzare catalizzatori aventi adeguata struttura e morfologia per migliorare importanti parametri elettrochimici di cella; 4) sintesi di materiali anodici e catodici per batterie Fe-aria operanti ad alta e bassa temperatura; 5) relativamente alla attività sulle batterie litio, è stato condotto uno stato dell'arte sulle tecniche di Machine learning e deep learning. L'attività sull'accumulo termico costituente il WP2, ha visto l'identificazione di materiali adsorbenti promettenti, appartenenti alla famiglia delle zeoliti allumino-fosfatice ed a quella degli adsorbenti compositi costituiti da sali inorganici. All'interno del WP3- power to gas, sono state sviluppate diverse formulazioni bimetalliche ed una perovskite exsolved per il processo in SOFC, nuovi materiali catalitici strutturati bidirezionali per l'intensificazione del processo reversibile ad alta temperatura ed infine, nuove formulazioni da impiegare nella metanazione a bassa temperatura. All'interno del WP4, sono stati definiti i processi di realizzazione di batterie VFRB prototipali per la definizione delle strategie di mitigazione degli impatti ambientali e la determinazione degli attraverso l'utilizzo di dati primari.

Il dettaglio dei risultati scientifici di maggiore interesse ottenuti nel primo SAL 2019 viene riportato suddiviso per linea di attività (LA) internamente ad ogni WP.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
CNR ITAE	L'attività scientifica svolta nella I° semestralità 2019 è stata rivolta alla sintesi di materiali e componenti per le diverse tecnologie di accumulo in studio al fine di ottimizzare tecnologie ad oggi esistenti ma ad un basso livello di maturità tecnologica, e tecnologie di accumulo in fase ancora embrionale, anch'esse in corsa per contribuire alla riduzione delle emissioni al 2050. L'attività è rivolta al potenziamento della qualità del servizio di fornitura dell'energia elettrica, attraverso il miglioramento delle tecnologie di accumulo elettrochimico, termico e power to gas, puntando all'ottimizzazione dei materiali e componenti delle specifica tecnologia di accumulo investigata, nell'ottica di una riduzione dei costi guardando ad una economia circolare attraverso studi di life cycle assessment (LCA). Per miglioramento della tecnologia ci si riferisce alla prestazione della stessa in termini di ciclabilità, capacità nel caso di sistemi di accumulo elettrochimico, e lo sviluppo di un processo innovativo reversibile di co-elettrolisi CO₂-H₂O (modalità SOEC) ad alta temperatura (600-700°C) e metanazione integrata, ma anche la produzione di energia elettrica dal syngas (modalità SOFC) in uscita dal metanatore (processo bidirezionale SOEC/SOFC). Lo sviluppo di un sistema finalizzato all'accumulo di energia è fondamentale per migliorare la qualità del servizio nonché l'integrazione tra le due principali infrastrutture di trasmissione e distribuzione di energia del Paese (energia elettrica e gas naturale) aumentando la penetrazione delle fonti rinnovabili e aumentando la flessibilità dell'intero sistema energetico nazionale. <i>La tematica di progetto contribuisce allo sviluppo di sistemi di accumulo ad integrazione delle tecnologie rinnovabili e dell'efficientamento energetico, toccando tutta la catena del valore, dalla produzione dei materiali e componentistica fino ai sistemi finali e loro integrazione, guardando al miglioramento della rete, contribuendo ad importanti ricadute in tutti i settori produttivi di riferimento con conseguente sviluppo di nuove figure professionali in emergenti settori dell'energia; ad oggi, il rapporto dell'IRENA stima, per il settore energetico, circa 100 milioni di nuovi posti di lavoro al 2050 (IRENA (2020) Measuring the socio-economics of transition: Focus on jobs). Nello specifico, si dettaglia l'attività svolta ed i migliori risultati conseguiti, suddividendoli per LA, all'interno di ogni WP.</i> WP1 – Accumulo elettrochimico Il primo SAL 2019 ha visto la sintesi di materiali innovati e lo sviluppo di nuove configurazioni di batteria finalizzati all'ottimizzazione prestazionale della singola tecnologia di accumulo di interesse. Tra le tecnologie di accumulo elettrochimico, le batterie sodio-metallo-cloruro rientrano tra quelle di grande interesse. L'attività predominante dei primi mesi è stata indirizzata verso la sintesi di nuovi elettroliti caratterizzati da una conducibilità ionica $> 2 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ @ T = 100°C. Nell'ambito di questa attività sono stati infatti sintetizzati con successo diversi materiali elettrolitici con diverso chimismo. In particolare i campioni preparati e successivamente testati sono 4: un campione di Nasicon Standard Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, uno con eccesso di sodio Na_{3.3}Zr₂Si₂PO₁₂ e due sostituiti con cerio Na_{3.3}Ce_{0.05}Zr_{1.95}Si₂PO₁₂ e Na_{3.3}Ce_{0.5}Zr_{1.5}Si₂PO₁₂. L'attività è stata rivolta a comprendere l'impatto delle caratteristiche strutturali dell'elettrolita sulla conducibilità ionica attraverso misure in situ (ad esempio di conducibilità ionica) mediante l'uso di tecniche di diagnostica elettrochimica tramite la spettroscopia di impedenza complessa. In particolare, sui materiali preparati, sono state condotte caratterizzazioni strutturali, termiche e di trasporto ionico utilizzando vari strumenti sperimentali tra cui la diffrazione a raggi X (XRD), calorimetria differenziale a scansione (DSC), microscopia elettronica a scansione

(SEM), spettroscopia fotoelettronica (XPS) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

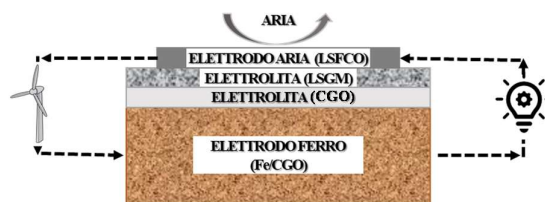
All'interno della LA 1.5- batteria redox a flusso di vanadio (VRFB) è stata svolta una attività di sviluppo di materiali caratterizzati da una elevata attività elettrocatalitica. A tal fine, sono stati sintetizzati diversi materiali con una struttura "2D structure"-simile al grafene, ad elevata conducibilità elettrica, alta area superficiale ed una adeguata stabilità, in grado di incrementare i parametri elettrochimici di cella prefissati per il 1° anno. L'attività di sintesi dei materiali catodici in studio all'interno della LA 1.8- batteria sodio-ione, ha permesso lo sviluppo di interessanti materiali a base di sodio-ferro-fosfato (NaFePO_4) e sodio-manganese-fosfato (NaMnPO_4) omogeneamente dispersi in nanofibre di carbonio (CNF) e sintetizzati mediante tecnica di electrospinning. Tale attività si è posta come obiettivo l'ottimizzazione delle caratteristiche chimico-fisiche di materiali, al fine di incrementare la capacità specifica, il cui valore teorico è pari a circa 150 mA h g^{-1} , ma limiti quali la bassa conducibilità elettrica, bassa cinetica di reazione e ciclabilità, ne riducono fortemente l'applicabilità. Le prime analisi eseguite sui campioni hanno mostrato interessanti strutture agli XRD, in cui si evidenzia un elevato grado di grafittizzazione della matrice carboniosa, adeguata morfologia delle nanoparticelle distribuite lungo la nanofibra di carbonio (SEM) ed elevate aree superficiali, $> 130 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET).



Ulteriori studi su batteria ferro-aria, all'interno della LA 1.13, sono stati rivolti verso l'ottimizzazione/sviluppo di ossidi metallici con struttura a spinello, come ad esempio il catalizzatore a base di $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, i cui risultati chimico-fisici mostrano una interessante struttura e morfologia, adeguata per la specifica applicazione al catodo della cella. In particolare, questo materiale ha mostrato una eccellente attività catalitica per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (processo di carica della batteria), mostrando un valore di sovrapotenziale minore rispetto ad altri materiali riportati in letteratura. Il $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ si è inoltre dimostrato essere un buon catalizzatore per la reazione di riduzione dell'ossigeno (processo di scarica della cella), presentando così ottime caratteristiche di reversibilità (bifunzionalità, $\Delta E < 500 \text{ mV}$), che lo rende ottimale per l'applicazione come elettrodo positivo della batteria ferro-aria.

La batteria ferro-aria ricaricabile operante ad alta temperatura rappresenta una soluzione tecnologica emergente caratterizzata da una capacità specifica di densità di energia prossima alle batterie litio-ione e presentato in prospettiva costi simili alle batterie al piombo. Gli sviluppi e le caratterizzazioni iniziali di queste celle ceramiche ad elettrolita supportante hanno fornito risultati particolarmente promettenti. L'approccio utilizzato nella LA1.16 è stato quello di rivoluzionare l'architettura di cella. Nel prototipo classico, un sistema di accumulo a base di ferro è generalmente accoppiato a due dispositivi elettrochimici operanti in modalità di cella a combustibile alimentata con H_2 ed elettrolizzatore di H_2O . L'approccio sviluppato ha invece riguardato una cella

interamente ceramica con architettura a “sandwich” del tutto simile ai consueti elementi riscontrabili in batterie convenzionali a Nickel-metallo idruro.



L'attività della LA 1.19 è stata dedicata all'analisi dei dati provenienti da test di caratterizzazione elettrochimica ed elettrica, dove celle agli ioni di litio (Nichel-Manganese-Cobalto/NMC) sono state caratterizzate dal punto di vista dell'invecchiamento secondo il profilo d'uso riconducibile alla regolazione primaria di frequenza. I modelli di invecchiamento basati sul Machine Learning devono essere alimentati da dati di input di diversa natura che non sono direttamente riconducibili a specifici comportamenti fisico-chimici dal punto di vista del modello black-box. E' stato creato un database di dati da poter utilizzare come conoscenza di base per l'addestramento di un sistema di apprendimento, selezionando le informazioni ritenute utili a tale scopo, provenienti dalle varie tecniche di caratterizzazione eseguite. Va sottolineato che un maggiore quantitativo di informazioni, quindi di dati utilizzabili per il training del modello di ML, può provenire dall'analisi dei dati operativi estratti durante l'esecuzione degli stessi test di invecchiamento e non solo dai check-up parametrici periodici. Pertanto, al fine della creazione del database sono state considerate anche le seguenti grandezze:

- Profili di corrente e tensione in carica e scarica (andamento medio della tensione e della corrente nel caso RF);
- Capacità e energia caricata e scarica per ciclo;
- Energia cumulativa caricata e scaricata per ore di lavoro;
- Tempo di scarica completa (raggiungimento del cut-off inferiore di tensione) secondo profilo RF o STD.

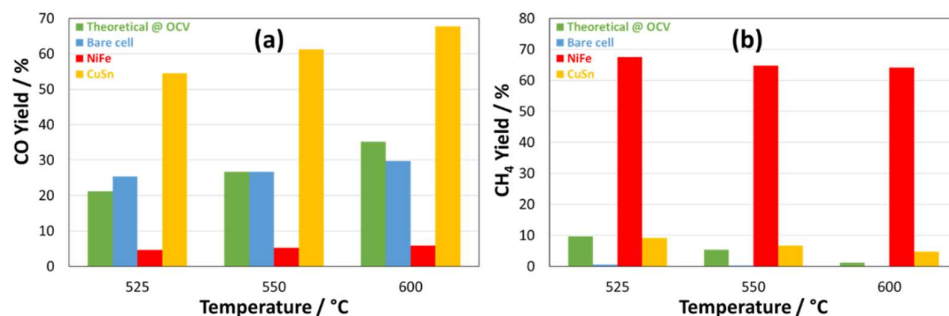
WP2- Accumulo Termico

L'attività LA2.1 è stata indirizzata verso l'identificazione dei materiali per accumulo termochimico più promettenti per applicazioni “power to heat”. I risultati dello screening, e le relative valutazioni termodinamiche, hanno evidenziato che le zeoliti allumino-fosfatice (AIPO, SAPO) ed i materiali compositi costituiti da sali inorganici (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) impregnati in matrici porose (gel di silice) presentano una densità volumica di accumulo termico nell'intervallo 100-200 kWh/m³, più elevata rispetto alla densità di accumulo termico sensibile dell'acqua allo stato liquido (30 kWh/m³).

WP3- Power to Gas

LA3.1- La co-elettrolisi di CO_2 e H_2O rappresenta una valida alternativa all'accumulo elettrico ed ha il vantaggio di produrre gas combustibile che può essere utilizzato nel campo della mobilità sostenibile in un processo caratterizzato da “zero carbon footprint”. L'attività di questa unità operativa è stata rivolta all'ottimizzazione delle condizioni operative di processo, al design tecnologico e all'intensificazione della qualità del gas di sintesi prodotto. Queste attività sono state svolte con l'obiettivo di minimizzare

l'impatto tecnologico sulla filiera industriale in essere relativo alla manifattura ed assemblaggio dei dispositivi commerciali. L'attività del primo semestre è stata indirizzata in primo luogo allo sviluppo e studio di materiali innovativi a base di leghe bimetalliche (Ni-Fe e Cu-Sn) in combinazione con ceria drogata con gadolinia (GDC). In seconda istanza, è stato messo a punto un metodo di realizzazione di celle elettrochimiche composite caratterizzate da "strati funzionali" adesi all'elettrodo alimentato con la CO₂ (catodo). Infine, mediante la caratterizzazione elettrochimica è stato validato l'approccio sviluppato.



Il grafico sopra riassume i risultati cromatografici ottenuti con varie architetture di cella e mostra chiaramente un incremento della resa come conseguenza dell'uso di uno strato catalitico addizionale a base di Ni-Fe.

Nell'ottica dello sviluppo di sistemi integrati bidirezionali capaci di produrre metano sintetico e energia elettrica mediante il riutilizzo della CO₂ e l'utilizzo del surplus di energia proveniente da fonti rinnovabili sono stati sviluppati dei catalizzatori strutturati in forma di schiume a celle aperte (LA 3.3). Il sistema catalitico sviluppato può essere impiegato sia in processi di metanazione ad alta temperatura (600°C) che in processi di reforming del gas naturale per produrre syngas (destinato all'alimentazione di una cella SOFC/SOEC reversibile per la produzione di energia elettrica e calore). Il campione strutturato preparato Figura 1, (Diametro = 1cm, lunghezza = 15cm) mostra strati catalitici (25wt.%Ni/GDC) sottili ($\approx 30\text{-}37\mu\text{m}$), omogenei, uniformemente distribuiti sulle pareti del supporto. Il catalizzatore presenta anche un'elevata stabilità meccanica che si traduce in una trascurabile perdita in peso (1.6%). Inoltre nonostante l'elevato carico (0.5g/cm³) non sono stati evidenziati fenomeni di occlusione dei pori comuni a metodi di coating convenzionali.

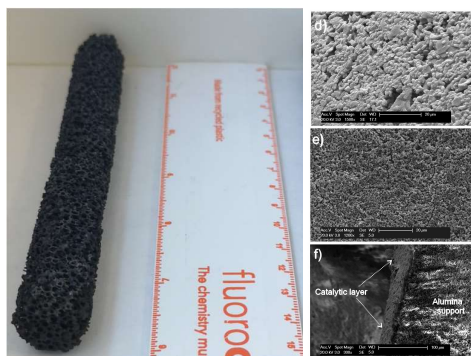


Figura 1: . Schiuma ceramica con lo strato di catalizzatore depositato, Immagini SEM del supporto "fresh"(d) e attivato cataliticamente (e, f).

Il catalizzatore strutturato, provato in un reattore (bench-scale) ha mostrato elevate performance anche ad alta velocità spaziale ($\approx 42,000\text{h}^{-1}$) raggiungendo una produzione di CH₄ pari a 106 NL/h associata ad una conversione della CO₂ di 52%. La produttività

massima ottenuta, espressa in funzione del volume del reattore, è pari a $2.25 \text{ NL cm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Lo stesso catalizzatore ha anche mostrato promettenti caratteristiche di reversibilità e quindi può essere impiegato anche in processi di reforming (SR, GHSV= $45,555 \text{ h}^{-1}$, $T=750^{\circ}\text{C}$, $S/C=3$, conversione del metano = 95.5%, produzione di syngas = $1,500 \text{ NL/h}$). Catalizzatori strutturati di questo tipo consentono di migliorare le performance dei reattori catalitici compatti in termini di produttività a metano/syngas, efficienza, costo e integrazione con sistemi “up-stream” di cattura e utilizzo della CO_2 .

All'interno della LA3.14 è stata effettuata una selezione del ceppo batterico dando la priorità a ricerche condotte in ambito Italiano. I Thermotoga neapolitana sono stati scelti per le loro peculiari caratteristiche e perché presenti nelle fonti termali dell'area di Pozzuoli. Si è quindi passati alla selezione ed acquisizione dei materiali per la sperimentazione, e sono stati fissati i protocolli di lavoro atti a garantire la qualità dei risultati sperimentali ed a ridurre errori di valutazione. Sulla base di questi si è eseguita la prima serie di test che è servita anche ad affinare il protocollo di lavoro, creando i presupposti per le attività del secondo semestre e per il coordinamento con altre parti del complessivo progetto di ricerca.

Obiettivi del WP4- Aspetti Ambientali

L'attività svolta nella LA 4.1 ha condotto alla definizione dell'intero processo di produzione di una cella VRFB.

L'analisi delle prestazioni energetico-ambientali di prodotti e servizi può essere effettuata attraverso l'applicazione della metodologia della Life Cycle Assessment (LCA), un metodo che consente di stimare gli impatti energetico-ambientali attribuibili al ciclo di vita di un prodotto/servizio e di identificare i processi maggiormente responsabili di tali impatti.

Così come definito dalla norma ISO 14040 la procedura di LCA si compone di quattro fasi:

- Definizione degli scopi e degli obiettivi (**Goal and Scope Definition**)
- Analisi di Inventario (**Life Cycle Inventory Analysis, LCI**)
- Analisi degli impatti (**Life Cycle Impact Assessment, LCIA**)
- Interpretazione e Miglioramento (**Life Cycle Interpretation**)

Elemento dirimente quindi è la definizione del processo per la raccolta dei dati e la determinazione dei confini del sistema studiato al fine di condurre la raccolta dei dati primari in modo rigoroso ed efficace.

L'analisi ha condotto quindi alla definizione, attraverso la raccolta di informazioni provenienti dall'attività sperimentale condotta negli anni precedenti al seguente schema di processo:

