

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. 2 – Periodo attività: 01/07/2019 – 31/12/2019

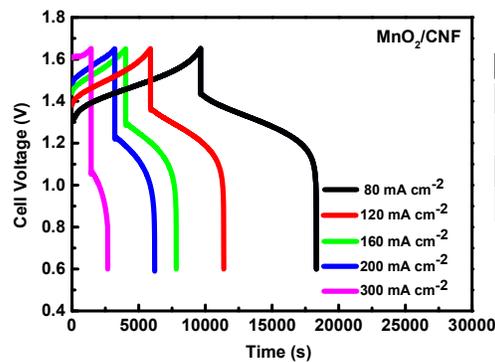
ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

L'attività scientifica svolta nella II° semestralità 2019 del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti" è stata rivolta alla caratterizzazione dei materiali sintetizzati, test di cella e progettazione dei diversi sistemi di accumulo, sia quelli di tecnologia già esistente e da ottimizzare, sia quelli ancora in una fase embrionale. L'attività relativa all'accumulo elettrochimico è stata dunque focalizzata al raggiungimento dei target stabiliti come previsto da annualità di progetto. All'interno dell'attività sulle batterie redox a flusso di vanadio sono stati caratterizzati elettrochimicamente i materiali sintetizzati attraverso misure in configurazione batteria. L'attività sulle batterie sodio-metallo cloruro ad alta temperatura, cosicome sulle batterie sodio-ione, ha visto la sintesi di materiali funzionali all'ottimizzazione della tecnologia stessa, in termini di conducibilità ionica ed morfologico-strutturale, rispettivamente. Analogamente, l'attività sulle ferro-aria bassa ed alta temperatura ha visto il raggiungimento di target di efficienza mediante test su celle prototipali. In riferimento all'accumulo termico, analisi energetiche e dinamiche del sistema di accumulo termochimico sui materiali sintetizzati e selezionati, hanno consentito di trarre utili informazioni per la futura attività di progettazione del sistema di un accumulo appropriato. Anche l'attività condotta sul power to gas, il cui scopo è introdurre e/o migliorare il funzionamento bidirezionale di materiali e dispositivi per l'ottimizzazione del processo a due step reversibili, co-elettrolisi e matanzione, ha visto uno studio inerente le caratteristiche di durata dei dispositivi ad ossidi solidi per la tecnologia di co-elettrolisi di CO₂ e H₂O. Le prestazioni sono state investigate in una prova di durata di 1000 h che ha consolidato la validità dell'approccio sviluppato e seguito. Inoltre, grazie alla sintesi di un catalizzatore a base di Ni supportato su Y₂O₃, CeO₂, ZrO₂, sono state raggiunte prestazioni in termini di conversione della CO₂ bassa temperatura, superiori al 90%. All'interno del WP4, sono stati definiti i processi di realizzazione di batterie NaNiCl planari 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 secondo 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

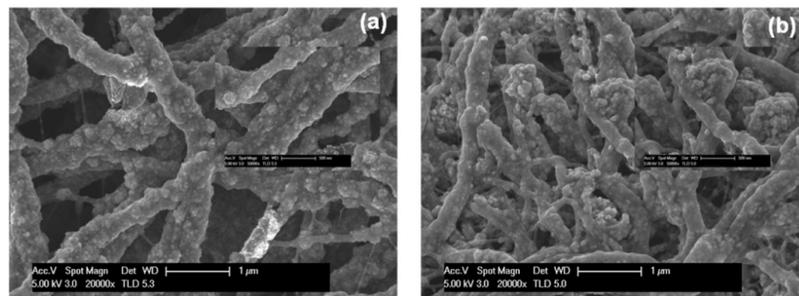
<p>CNR ITAE</p>	<p>L'attività scientifica svolta nella II^a semestralità 2019 è stata indirizzata verso la caratterizzazione dei materiali sintetizzati, test di cella e progettazione dei diversi sistemi di accumulo quali accumulo elettrochimico, termico e power to gas.</p> <p>L'attività è rivolta al potenziamento della qualità del servizio di fornitura dell'energia elettrica, attraverso il miglioramento delle tecnologie di accumulo investigate, a partire dai materiali ed arrivare al dispositivo prototipale, puntando sempre ad una riduzione dei costi guardando ad una economia circolare attraverso studi di life cycle assessment (LCA). <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).</i> Nello specifico, si dettaglia l'attività svolta ed i migliori risultati conseguiti, suddividendoli per LA, all'interno di ogni WP.</p> <p>WP1 – Accumulo elettrochimico</p> <p>All'interno della LA 1.1-batteria sodio-metallo cloruro, i materiali sintetizzati nella I semestralità 2019 sono stati confrontati sia con un campione commerciale di Na-β"-Al₂O₃ che con campioni studiati nelle precedenti annualità, questo al fine di dimostrare la capacità di lavorare a più bassa temperatura senza diminuzione delle performance di conduzione ionica. Nel frattempo, sono stati collezionati i dati per una valutazione del ciclo di vita (LCA) per convalidare gli impatti ambientali del set di materiali sintetizzati. Tale valutazione verrà fatta alla fine del triennio di attività, in modo da confrontare tutti i materiali costituenti una batteria di nuova generazione Na-MeCl₂. Le tecniche di diagnostica sono state finalizzate a determinare i vari fenomeni resistivi in particolare resistenza in serie, di polarizzazione, riduzione della percolazione ionica per effetto dei contorni dei grani. E' stata inoltre implementata la modellazione tramite circuiti equivalenti per analizzare la variazione delle proprietà elettriche in funzione della densità e della temperatura. Studi più dettagliati inerenti fenomeni di sintering, legati al miglioramento della conducibilità ionica, consentiranno l'ottimizzazione della stessa al fine di progredire con lo sviluppo di sistemi planari di batteria al sale.</p> <p>All'interno della 1.5- batteria redox a flusso di vanadio (VRFB) sono stati condotti test di carica-scarica in configurazione batteria impiegando i materiali sintetizzati nella prima semestralità. In particolare, il materiale a base di ossido di manganese su nanofibra di carbonio (Mn₂O/CNF) ha offerto performance in termini di efficienza energetica, ciclabilità e densità di potenza elevate ad alte densità di corrente, a favore di una ottimizzazione della tecnologia con riduzione dei costi della stessa, con conseguente spinta verso una accelerazione del proprio inserimento sul mercato.</p>
-----------------	--



	CE %	VE %	EE %	SOC %	DOD %
80 mA / cm ²	90	88	79	83	75
120 mA / cm ²	94	82	77	76	71
160 mA / cm ²	94	76	72	70	66
200 mA / cm ²	93	71	66	69	65

Curve di carica/scarica a diversi C-rate

Nella seconda semestralità 2019, la LA 1.8- batterie sodio-ione, è stata indirizzata verso la sintesi di ulteriori materiali catodici, quali sodio-ferro ossido (NaFeO₂-CNF) e sodio-manganese ossido (NaMnO₂-CNF) entrambi su nanofibre di carbonio, sintetizzati tramite tecnica a basso di costo. L'attività di sintesi dei materiali catodici fin qui rappresentati ha permesso lo sviluppo di interessanti materiali dal punto di vista strutturale e morfologico la cui caratterizzazione elettrochimica, oggetto del prossimo anno, validerà la bontà delle caratteristiche chimico-fisiche investigate.



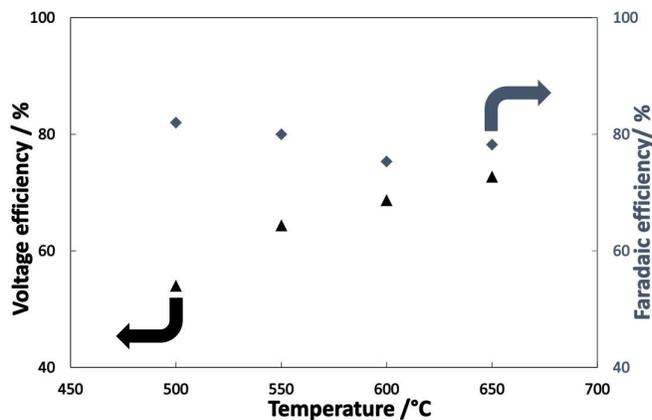
Immagini SEM dei campioni (a) NaFeO₂-CNF e (b) NaMnO₂-CNF.

Ci si aspetta che, grazie alla tipica struttura a reti interconnesse, questa potrà essere in grado di far fronte alle enormi variazioni di volume durante i cicli di carica-scarica migliorando pertanto la capacity retention rispetto ad altre nanostrutture come ad esempio le particelle. Inoltre, la presenza delle nanofibre di carbonio, direttamente a supporto delle nanoparticelle distribuite sulla superficie conduttivacarboniosa, consentirà l'impiego di un nanocomposito come elettrodo binder-free senza dover ricorrere all'utilizzo di additivi. Lo scopo è migliorare la conducibilità elettrica e le proprietà meccaniche a favore delle performance di cella.

L'attività del II semestre sulle batterie Fe-aria bassa temperatura (LA 1.13), ha visto lo studio di strategie per ridurre al minimo i problemi di passivazione e di evoluzione dell'idrogeno nell'elettrodo negativo a base di ferro. Queste hanno incluso il ball-milling del Fe₂O₃ con carbone Ketjenblack per migliorare la conducibilità, l'aggiunta di solfuro di bismuto all'elettrodo e "1-octanethiol" all'elettrolita, e l'aggiunta di carbonato di potassio per aumentare la porosità (pore-former). In particolare, l'utilizzo del "1-octanethiol" ha permesso di ottenere capacità superiori ad alte velocità di carica/scarica.

Inoltre, è stata ottimizzata la cella, con un nuovo flow-field a serpentina per il lato catodico in modo da favorire il trasporto di ossigeno al catalizzatore. La cella completa ha mostrato una densità di energia superiore a 400 Wh/KgFe.

Nell'ambito dell'attività batteria ferro-aria ricaricabile operante ad alta temperatura (LA 1.16), è stata messa a punto una nuova tipologia di batteria ceramica dove, per l'appunto, le sostanze attive per l'accumulo elettrico sono il Fe e l'ossigeno dell'aria. Come previsto, i costi potrebbero risultare in prospettiva significativamente ridotti o comparabili con quelli delle batterie al piombo ed agli idruri di Ni, mentre la capacità specifica di energia è prossima a quella delle batterie Li-ione. E' stato quindi dimostrato un proof of concept di questa batteria innovativa focalizzando l'attenzione sulla sintesi e sviluppo dei materiali ceramici. Le prove elettrochimiche preliminari hanno messo in evidenza efficienze faradiche eccedenti l'80% ed efficienze di voltaggio superiori al 70 %.



Nell'ambito del Machine learning e del Deep Learning (LA1.19) esistono diverse tecniche di apprendimento ed in genere è estremamente difficile prevedere quale di queste risulti essere la più conveniente per una determinata applicazione. Nel semestre queste sono state analizzate, producendo uno stato dell'arte. La selezione delle tecniche di ML o DL più appropriate per una specifica applicazione avviene generalmente sulla base del tipo di dati disponibili e dell'output desiderato. Dalla tipologia di dati a disposizione dipende il tipo di apprendimento che può essere utilizzato, che può essere di tipo supervisionato, non-supervisionato, semi-supervisionato o per rinforzo. È possibile e conveniente ricorrere all'uso di tecniche con apprendimento supervisionato quando si hanno dati già etichettati mentre tecniche di apprendimento per rinforzo possono essere utili quando è possibile una interazione in tempo reale fra il modello ML e il sistema fisico che occorre modellare. Inoltre, in base all'output desiderato è necessario determinare il tipo problema da affrontare distinguendo se sia una regressione, una classificazione o un clustering. Essendo in questo caso l'obiettivo dell'attività di ricerca la derivazione di un modello in grado di predire lo stato di salute di una batteria, ovvero la capacità di carica residua di una batteria, il tipo di output suggerisce l'utilizzo di tecniche di regressione. Una valutazione critica delle principali tecniche di regressione descritte è stata effettuata, evidenziando vantaggi e svantaggi delle singole tecniche rispetto all'applicazione della stima del SOH di una batteria. Si ritiene che modelli di regressione di tipo Random Forest possano ritenersi preferibili rispetto ad altri.

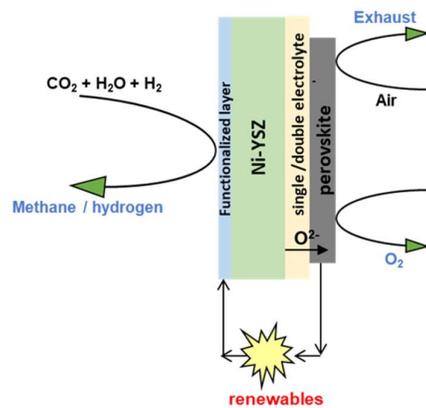
WP2- Accumulo Termico

LA2.1 - Le attività sono state indirizzate verso l'analisi energetica e dinamica del sistema di accumulo termochimico basato sui materiali identificati nel precedente semestre di attività, permettendo di trarre una serie di conclusioni utili per la progettazione di dettaglio del serbatoio di accumulo. In particolare, si è evidenziato che l'impiego di materiali ibridi microporosi prodotti per elettrofilatura e costituiti da una fase polimerica ed una inorganica (zeoliti allumino-fosfatiche o adsorbenti compositi impregnati con sali inorganici), potrebbe consentire di ottenere una potenza di scarica dell'energia termica accumulata fino a 3.5-3.8 kW/kg, che soddisfa i target di progetto e rappresenta un notevole avanzamento nello stato dell'arte nel settore dell'accumulo termochimico.

WP3- Power to Gas

L'obiettivo è introdurre e/o migliorare il funzionamento bidirezionale di materiali e dispositivi per l'ottimizzazione del processo a due step reversibili: co-elettrolisi di CO₂-H₂O ad alta temperatura (600-700°C) e metanazione integrata in modalità SOEC/metanazione e produzione di energia elettrica dal syngas proveniente dal reforming di biogas in modalità reforming/SOFC.

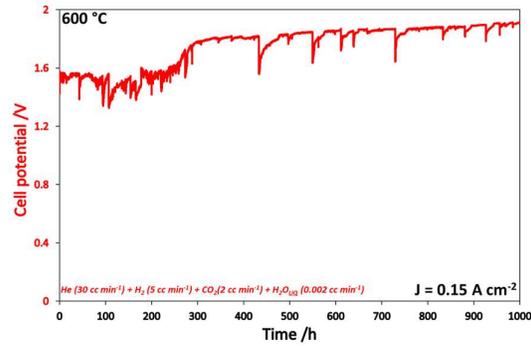
LA3.1- è stata sviluppata una tecnologia innovativa di co-elettrolisi ad alta temperatura per l'accumulo di energia e il bilanciamento della rete elettrica in presenza di una ampia diffusione di microgeneratori elettrici. L'approccio è orientato a mitigare gli effetti di congestione della rete in un contesto di generazione distribuita su ampia scala. Il processo di cogenerazione sviluppato mira inoltre a contribuire alla riduzione della concentrazione di CO₂ nell'atmosfera. In particolare, sono state investigate le caratteristiche di durata dei dispositivi ad ossidi solidi per la tecnologia di co-elettrolisi di CO₂ e H₂O. L'architettura di cella sviluppata ha riguardato un multilayer ceramico a catodo supportante a base di Ni/YSZ (Yttria-stabilised Zirconia) ricoperto con uno strato funzionale a base di un catalizzatore di Ni-Fe e Ceria per accelerare lo stadio lento della reazione evitando la deposizione di residui carboniosi.



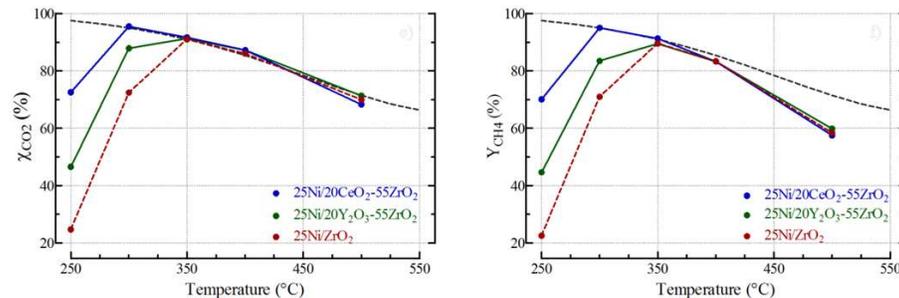
Cella di co-elettrolisi funzionalizzata

E' esemplificata in figura l'architettura di una cella di co-elettrolisi funzionalizzata. L'attività ha inoltre riguardato la messa a punto di nuovi materiali e la loro validazione in un sistema di co-elettrolisi.

Le prestazioni sono state investigate in una prova di durata di 1000 h che ha consolidato la validità dell'approccio sviluppato.



LA3.3- Compattezza e affidabilità del sistema catalitico e facilità d'integrazione con gli altri elementi di processo associati a elevati costi d'investimento e di manutenzione, sono alcune delle problematiche ancora aperte e sicuramente non risolte, non solo dalle tecnologie attualmente in uso ma anche da quelle ancora oggetto di indagini scientifiche nell'ambito della produzione di metano sintetico. Una parte cruciale è rappresentata dallo sviluppo di sistemi catalitici attivi a bassa temperatura (300 – 450°C). I catalizzatori studiati, contenenti il 25% in peso di Ni supportato su Y2O3, CeO2, ZrO2 e ossidi misti (55Y2O3-20ZrO2, 20Y2O3-55ZrO2, 55Y2O3-20CeO2 e 20CeO2-55ZrO2) hanno, in generale, tutti mostrano buone performance per la metanazione a bassa temperatura (250-300°C) di CO2. Tra i sistemi studiati, i catalizzatori a base di 25Ni/20Y2O3-55ZrO2 (Conv. CO2 ≈ 90%) e 25Ni/20CeO2-55ZrO2 (Conv. CO2 > 95%) hanno mostrato le migliori performance catalitiche, figura sottostante.



Attività catalitica, comparazione tra conversione di CO2 e resa di CH4. (H2/CO2/N2 = 4/1/1, GSHV = 10,000 h-1)

L'elevata dispersione e la grande presenza di siti basici di media forza sono responsabili della maggiore attività catalitica, specialmente alle basse temperature. Pertanto i sistemi contenenti Y2O3 e ZrO2 possono essere impiegati per la preparazione di catalizzatori strutturati ad alta conducibilità previsti per il secondo anno di attività. Le promettenti performance a bassa temperature avranno anche un impatto importante sul design e lo sviluppo del reattore isothermico multitubolare. L'elevata conversione e resa a metano ottenute a 300°C consentiranno di raggiungere il target di progetto con un reattore più compatto e con costi più contenuti.

Relativamente alla LA3.14 sono stati effettuati i test sperimentali previsti con le dovute ripetizioni e controlli incrociati. Come spesso accade sono stati ottenuti anche alcuni risultati che non rientrano negli obiettivi progettuali e inattesi riguardo al comportamento dei Thermotoga neapolitana. Questi per poter essere confermati necessitano di appositi esperimenti di approfondimento oltre che della collaborazione di gruppi specializzati in bio-chimica, attività non previste nel progetto. Di fatto sono state effettuate anche misure non strettamente finalizzate al risultato atteso ma a garantire un corretto controllo dell'esperimento. Questo approccio è tipico di tutte le ricerche in campo biologico e bio-medicale e spesso è responsabile di un aumento dei costi e dei tempi necessari per le ricerche. Tuttavia l'accurata preparazione dei protocolli e il coordinamento con RSE, come da progetto, per la conduzione di esperimenti congiunti, ha permesso di giungere ai risultati attesi nei tempi e nei modi previsti.

WP4- Aspetti Ambientali

L'attività LA 4.1 ha condotto alla definizione dell'intero processo di produzione di una cella planare NaNiCl.

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:

La figura di seguito mostra una vista schematica del prototipo sviluppato al CNR ITAE nelle precedenti annualità. I componenti principali sono:

Catodo (Ni/NaCl) e anodo (sodio metallico)

Elettrolita solido composto da un disco β -Alumina (BASE)

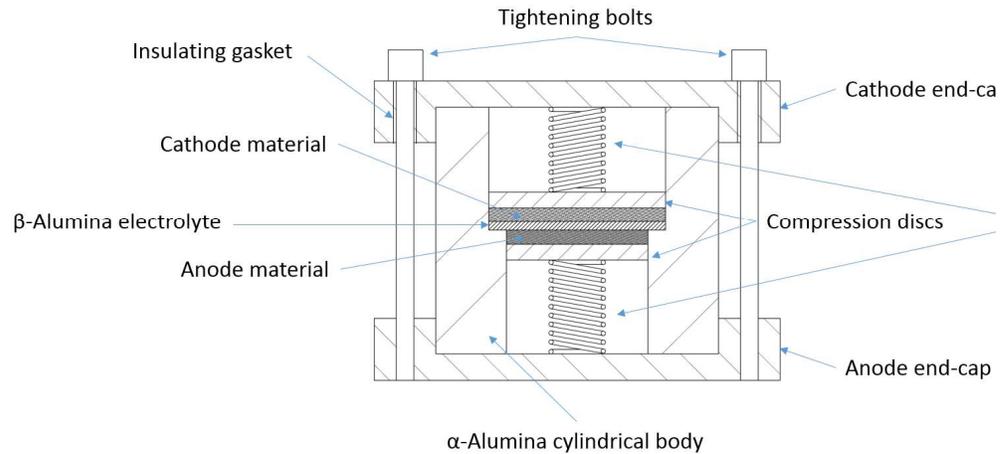
Corpo cilindrico di α -Alumina

Dischi di compressione in acciaio SS per anodo e catodo

Molle di carico per la compressione per anodo e catodo

Collettori di corrente per anodo e catodo

Bulloni di serraggio



Il corpo ceramico, i dischi ceramici, i collettori di corrente e il sistema di compressione, e il sigillante (adesivo ceramico per alta temperatura - Aremco Ceramabond 571) vengono acquisiti dall'esterno.

L'anodo è composto da sodio metallico puro al 99.9% e viene utilizzato tal quale.

Il catodo, che include le coppie redox Ni/NiCl₂ e Fe/FeCl₂, viene preparato nella fase di scarica della cella che viene realizzata utilizzando i seguenti precursori:

- 62.2 wt% Ni
- 34.2 wt% NaCl
- 3.6 wt% additivi (1.6 wt% FeS, 0.6 wt% Al in polvere, 0.5 wt% di NaI e 0.9 wt% NaF).

Tutti i suddetti reagenti hanno una purezza >99% e sono acquisiti all'esterno.

La materia catodica viene preparata miscelando tutti i precursori utilizzando dell'etanolo. Dopo la miscelazione, la polvere viene trasferita in mulino operante a 100 rpm per 24 ore.

Il processo di assemblaggio della cella può essere descritto come riportato di seguito:

1. Il disco BASE è sigillato sul corpo ceramico in α -Alumina con lo scopo di separare i comparti anodico e catodico cylindrical body in order to separate anodic and cathodic compartments. Per fare ciò i due componenti, polvere e liquido, dell'adesivo ceramico per alte temperature vengono miscelati in un rapporto 1.5:1 rispettivamente. La pasta viscosa così ottenuta viene applicata sul disco ceramico BASE e fatto aderire sul corpo ceramico cilindrico. Il manufatto, dopo aver atteso 4 ore a temperatura ambiente viene trattato a temperatura (93°C per 2 ore).
2. Sul lato anodico del disco BASE viene depositata una sospensione di polvere di carbonio in etanolo al fine di migliorare la bagnabilità al sodio liquido durante la fase operativa della cella.

	<ol style="list-style-type: none">3. Tutti i componenti della cella vengono quindi trasferiti in "glove box" per l'assemblaggio4. Il materiale catodico è miscelato in rapporto 1:0.5 con tetracloroalluminato di sodio quale elettrolita secondario (NaAlCl₄)5. Il materiale catodico viene quindi inserito nel comparto catodico della cella che successivamente viene sigillata a mezzo del disco di compressione in acciaio SS e compresso dal sistema di serraggio6. Il materiale anodico viene inserito nel comparto anodico della cella che viene successivamente sigillata a mezzo del disco di compressione in acciaio SS e compresso dal sistema di serraggio. <p>L'attività è propedeutica alla raccolta dei dati primari e alla definizione dell'Analisi di inventario che sarà condotta al secondo anno.</p>