

**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

**ENEA**

Tema - Titolo del progetto: 1.2 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:**

Il progetto è organizzato in tre diversi WP (**WP1 Accumulo Elettrochimico, WP2 Accumulo Termico, WP3 Power to Gas**), ognuno dei quali è focalizzato su una tecnologia specifica di accumulo energetico. Il primo periodo è stato rivolto in generale a studi preliminari riguardanti in alcuni casi la selezione e lo sviluppo di nuovi materiali (siano essi elettrodici, catalitici o per accumulo termico), in altri è stata condotta una valutazione dello stato dell'arte nazionale ed europeo, per definire le prospettive di sviluppo delle tecnologie proposte, in altri ancora ha prodotto lo studio modellistico del processo o la progettazione preliminare di un componente o di un prototipo.

WP1: nel primo semestre 2019 sono iniziate le attività sulle batterie litio-ione innovative, attività che hanno riguardato sia i materiali che le tecniche di preparazione degli elettrodi. Sono poi stati avviati studi su batterie post litio-ione quali le batterie sodio-ione e le batterie al litio metallico, ed in particolare batterie litio-zolfo e batterie litio aria. ENEA ha messo a punto procedure standardizzate di sintesi di materiali elettrodici ed elettrolitici. Sono stati studiati separatori elettrofilati e tecniche avanzate di produzioni di elettrodi e di batterie. Si è concluso lo studio sull'effetto di fattori di stress sulla vita ciclica di batterie commerciali. Partneri e partner Universitari hanno effettuato studi sulla sintesi e caratterizzazione di materiali elettrodici ed elettrolitici per batterie litio-ione avanzate e sodio-ione. Questi studi sono stati affiancati da studi teorici sulla struttura e proprietà dei materiali. Sono state poi investigate batterie al litio metallico quali le batterie litio-zolfo e litio aria. Gli studi hanno riguardato la protezione del litio metallico e la formulazione di elettroliti e separatori adatti a funzionare con il litio metallico.

WP2: nel primo semestre del 2019 sono iniziate tutte le attività previste dal WP2 dedicato all'accumulo termico, ma senza l'apporto dei co-beneficiari, che inizieranno le attività nel 2020 a valle dei primi risultati sperimentali prodotti da ENEA, come pianificato. In particolare per la LA2.1 dedicata all'accumulo mediante materiali cementizi sono state eseguite le attività di preparazione degli impianti sperimentali, la caratterizzazione termica sia di un modulo di accumulo termico cementizio pensato come elemento base per la costruzione di accumuli termici modulari a basso costo, sia di provini appositamente realizzati con due tipologie di calcestruzzo: "mescola base" e stessa "mescola base" con l'aggiunta di una piccola quantità (circa 3% in peso) di un materiale a cambiamento di fase (PCM) sotto forma di diatomite impregnata. Per la LA2.2, dedicata allo sfruttamento del calore latente con materiali a cambiamento di fase è stato predisposto il modulo di accumulo, denominato LHTES, contenente sali solari e dotato di uno scambiatore tubolare in acciaio inox. Per entrambe le linee di attività sono stati impostati i modelli delle analisi numeriche. Riguardo all'accumulo termico (LA2.3) sono stati identificati e sviluppati i materiali più

promettenti in termini di resa, tossicità e facilità preparativa, con particolare attenzione agli ossidi metallici e ai carbonati.

WP3: le tematiche trattate si riferiscono alle tecnologie Power-to-Gas/Liquid (P2G/L), all'integrazione di tali tecnologie con sistemi di generazione elettrica innovativi, e alla produzione di idrogeno con processi innovativi.

Relativamente alle tecnologie P2G/L, si è avviato uno studio sullo stato dell'arte per fare l'inventario dei progetti e delle principali realizzazioni a livello europeo, ed in particolare analizzare le configurazioni degli impianti, la tipologia di reattori, le condizioni operative del processo e individuare i possibili catalizzatori per i diversi processi. Sono state anche avviate le attività per definire le specifiche tecniche degli impianti prototipali P2G/L da realizzare nel corso del progetto presso ENEA e SOTACARBO, e le relative verifiche autorizzative. Attività più di ricerca sono state condotte sulla produzione del DME. ENEA ha affrontato il tema dell'integrazione della tecnologia P2G con sistemi di generazione elettrica innovativi, con accento sulla fuel-flexibility, sia dal punto di vista dell'esercizio delle turbine a gas con miscele gas naturale/idrogeno, che dal punto di vista della combustione (anche di ammoniacca) e del suo monitoraggio. ENEA ha anche avviato lo sviluppo di un sistema di generazione elettrica innovativo a CO<sub>2</sub> supercritica ibridizzato con un sistema accumulo termico.

Con riferimento alla produzione di idrogeno da elettrolisi sono iniziate attività investigative principalmente verso la ricerca di nuovi materiali. Attività di screening di metalli anche per la produzione di idrogeno da cicli termochimici. La progettazione preliminare di un reattore di reforming a membrana si è basata su simulazioni effettuate attraverso un modello matematico semplificato.

<b>ATTIVITA' SVOLTE</b>	
<b>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</b>	<b>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO</b>
ENEA	<p><b>WP1</b></p> <p>LA1.1 – LA1.6 (sviluppo di materiali anodici e catodici): per quanto riguarda i materiali elettrodici per batterie Li-ione sono state messe a punto procedure standardizzate di sintesi con le quali sono stati prodotti sia materiali catodici, quali lo spinello di nichel e manganese sintetizzato per via umida, sia materiali anodici quali schiume di grafene, nanofili di silicio con struttura core-shell e l'idruro di magnesio nanometrico.</p> <p>LA1.6 (realizzazione di separatori innovativi per batterie Li-ione): sono stati poi sperimentati nuovi separatori per batterie Li-ione quali membrane formate da nanofibre di policaprolattone preparate tramite elettrospinning.</p> <p>LA1.8/LA1.10/LA1.11 (realizzazione di celle complete): sono state intraprese attività di scale-up per la realizzazione di batterie Li-ione. E' stata condotta una prima valutazione sulla possibilità di realizzare nastri catodici per batterie Li-ione con tecnica rotocalco, è iniziato lo studio sperimentale per la produzione di circa 1 kg di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> ed è stata ottimizzata la preparazione di elettrodi a base acquosa per la realizzazione di batterie complete Li-ione.</p> <p>LA1.12 (studi sull'invecchiamento): infine sono state effettuate prove vita volte a determinare gli effetti che alcuni fattori di stress, quali la profondità di scarica e la corrente di scarica, hanno sulla durata di vita ciclica delle batterie LI-ione</p> <p>LA1.7/LA1.9 (batterie post litio-ione): parallelamente sono iniziate anche una serie di attività relative a batterie sodio-ione. In particolare sono continuati gli studi sulla</p>

stabilità elettrochimica dell'ossido stratificato di sodio e manganese drogato con litio e nichel di formula  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ . Sono stati sintetizzati liquidi ionici da usare come co-formulanti per la realizzazione di elettroliti per batterie sodio-ione. Sempre nel campo delle batterie post litio-ione è stato messo a punto un metodo di fabbricazione di una cella monopolare litio-zolfo.

## **WP2**

LA2.1 (materiali cementizi):

-esecuzione delle prove sperimentali effettuate per la caratterizzazione termica di un modulo di accumulo termico cementizio (200x200x3000 mm) ed esecuzione delle prove di caricamento/scaricamento termico a 250 e a 280°C, su un intervallo di temperatura di 30°C;

-realizzazione e caratterizzazione di provini (diametro: 100 mm; lunghezza: 100-200 mm), realizzati con due tipologie di calcestruzzo: uno composto da una "mescola base" e l'altro costituito dalla stessa mescola con l'aggiunta di una piccola quantità (circa 3% in peso) di un materiale a cambiamento di fase (PCM) sotto forma di diatomite impregnata. Tutti i provini sono stati sottoposti a trattamento di degassaggio (a 105°C) in camera climatica e a successivi trattamenti termici a diversi livelli di temperatura (200, 300 e 400°C) in forno;

-impostazione delle analisi numeriche.

LA2.2 (materiali a cambiamento di fase):

- predisposizione del modulo di accumulo LHTES, contenente circa 100 kg di sali solari, dotato di uno scambiatore tubolare in acciaio inox di 12m di lunghezza e diametro esterno di 13mm; il modulo di accumulo è costituito da un contenitore esterno in acciaio di dimensioni 1600x280x140 mm con uno spessore di 3 mm.

- impostazione delle analisi numeriche.

LA2.3 (selezione materiali più promettenti):

- sviluppo di nuovi materiali a base di ossido di manganese, puntando ad ottenere granuli di dimensioni ottimali attraverso l'aggiunta di  $\gamma$ -allumina;

- sviluppo del sistema reattivo  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  supportato su matrice inerte (mayenite,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ). La fase attiva, pari al 75% in peso, è stata dispersa nella matrice di mayenite a partire da due diversi metodi di preparazione: sol-gel (A) e impregnazione (B).

## **WP3**

LA 3.1 (Power to Gas - stato dell'arte e definizione delle configurazioni più idonee nel contesto italiano): è stata avviata un'analisi sullo stato dell'arte delle tecnologie P2G, per stilare l'inventario dei progetti e delle principali realizzazioni a livello europeo.

LA 3.12 (Power to Gas/Liquid - studio di catalizzatori commerciali per la sintesi diretta di DME): è stato affrontato il tema dei processi di trasformazione del biossido di carbonio in combustibili, in particolare in dimetiletere (DME): in particolare, si è avviata la sperimentazione su una classe di catalizzatori per la disidratazione del metanolo non studiata precedentemente dal gruppo di ricerca coinvolto, i materiali silicoalluminati, tra cui la vasta classe delle zeoliti.

LA 3.24 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi - fuel-flexibility - sviluppo sezione H2-AGATUR e sistemi monitoraggio combustione): con l'obiettivo di monitorare in tempo reale la combustione nelle turbine a gas operate con miscele gas naturale/idrogeno e identificare, con un certo anticipo, i precursori delle instabilità, in modo da adottare opportune procedure di controllo, è stato avanzato lo sviluppo di DOES, uno strumento per monitorare i gas di post-combustione la cui realizzazione è partita nel precedente triennio. In particolare, si è completato lo sviluppo dell'automatizzazione dei singoli sottosistemi, lo sviluppo di una serie di salvaguardie per rendere il sistema in grado di andare in autoprotezione in caso di regimi dannosi

per lo strumento, è stato avviato lo sviluppo di un algoritmo off-line capace di identificare le righe (picchi) di emissione degli spettri acquisiti dei gas, tenendo conto delle intensità relative delle varie specie chimiche componenti la miscela di ingresso, sono stati analizzati i tempi caratteristici dello strumento. Allo stato attuale, quindi, lo strumento riesce a monitorare l'andamento dei gas nel tempo, consentendo un'analisi qualitativa online, mentre l'analisi quantitativa, sia per test in laboratorio che su impianti è effettuata off-line.

LA 3.26 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi - fuel-flexibility – studi numerici sull'applicazione di ammoniaca in micro-turbine): sempre nell'ambito della fuel-flexibility, l'attenzione è stata posta sull'utilizzo dell'ammoniaca, considerata oggi a livello internazionale un possibile vettore di idrogeno che, rispetto all'idrogeno, presenta molti meno problemi nello stoccaggio e nella distribuzione e può rappresentare un combustibile sostenibile. Il primo passo è consistito in un'accurata indagine bibliografica sullo stato dell'arte dell'utilizzo dell'ammoniaca in sistemi di potenza (principalmente motori a combustione interna) e sulle caratteristiche di combustione di tali miscele. Poi sono state avviate alcune simulazioni numeriche CFD (ANSYS-FLUENT) e con il metodo della rete di reattori ideali, per investigare la possibilità di alimentare il combustore ARI 100 T2 di cui è equipaggiata una delle due micro-turbine TURBEC T100 presenti in ENEA, con miscele ammoniaca/idrogeno.

LA 3.29 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi - cicli a sCO<sub>2</sub> ibridizzati con sistemi di accumulo – definizione del ciclo): è stato affrontato il tema dell'integrazione della tecnologia P2G con sistemi di generazione elettrica innovativi, lavorando in particolare su un ciclo a CO<sub>2</sub> supercritica ibridizzato con un sistema accumulo termico. Sono state avviate le attività per la definizione delle specifiche di base dei due turbo-gruppi del ciclo di potenza, afferenti rispettivamente alla sezione di potenza e alla sezione di accumulo termico. La sezione di potenza è concepita per convertire in energia elettrica il calore proveniente da una sorgente ad alta temperatura (esausti di una turbina a gas, campo solare termodinamico, calore di scarto di un processo industriale se compatibile in potenza e temperatura).

LA 3.40 (Selezione di catalizzatori elettrodi per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico): l'attività si è focalizzata sullo sviluppo di elettro-catalizzatori per elettrolizzatori a membrana alcalina. In considerazione della maggiore sovratensione richiesta per la riduzione dell'ossigeno, la prima selezione di catalizzatori idonei si è orientata sul lato anodico della cella. Considerando le tipologie di elettrocatalizzatori noti per questa reazione, in questo lavoro, sono state studiate le prestazioni di anodi a base di nichel. In particolare, è stato valutato l'effetto della presenza di una quantità molto bassa di cobalto elettro-depositato su un elettrodo di Ni poroso direttamente interfacciato con una membrana anionica commerciale. L'attività catalitica per questa applicazione è strettamente correlata alla realizzazione di un'interfaccia membrana/elettrodo ottimale. L'attività ha previsto la progettazione e realizzazione di una cella in scala ridotta per la verifica dei materiali prodotti attraverso misure di elettrolisi e di impedenza:

LA 3.41 (Analisi preliminare del processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi): Sono stati considerati due differenti approcci al processo di elettrolisi del vapore in carbonati fusi. Un primo approccio si basa sull'utilizzo di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) operate in modalità elettrolisi, mantenendo invariata la configurazione del dispositivo, l'elettrolita liquido ed il range di temperature operative utilizzate nelle celle. Un secondo approccio, ancora più innovativo, mira all'abbassamento delle temperature operative intorno ai 500 °C, attraverso l'utilizzo di un diverso elettrolita liquido (miscela ternaria eutettica di carbonati fusi alcalini).

Per quanto riguarda il primo approccio, le attività svolte hanno avuto come finalità quella di investigare la possibilità di utilizzare celle a combustibile a carbonati fusi in modalità reversibile, passando quindi da generatori di energia elettrica (modalità fuel

cell, MCFC) a generatori di idrogeno (modalità elettrolisi, MCEC). La campagna sperimentale è stata improntata alla definizione di quali condizioni di riferimento vadano impostate per la cella in termini di composizione e portata di gas in ingresso agli elettrodi. Una volta stabilito il benchmark i parametri operati delle MCEC sono stati variati uno alla volta, andando ad investigarne gli effetti sulle performance al fine di ottenere maggiori conoscenze sulle condizioni che diminuiscano la potenza elettrica richiesta dall'elettrolizzatore e aumentino la produzione di idrogeno. In particolare il primo periodo sono stati condotti test sperimentali

- Variando il rapporto delle portate tra gli elettrodi
- Variando le composizioni in ingresso al fuel electrode

Per quanto riguarda il secondo approccio, le attività hanno avuto come obiettivo principale quello di individuare e selezionare materiali strutturali ed elettrodici idonei per applicazioni in elettrolizzatori a carbonati fusi operanti a bassa temperatura (480-540°C), allo scopo di produrre idrogeno ad elevata purezza inibendo la reazione di Reverse Water Gas Shift (RWGS) fra CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, termodinamicamente sfavorita sotto i 600°C. Diverse classi di materiali metallici commerciali sono stati testate per valutarne la stabilità in varie condizioni di polarizzazione elettrochimica in un ambiente salino di riferimento (benchmark) costituito da un sale eutettico basso-fondente di carbonato, in equilibrio con atmosfera gassosa di anidride carbonica, a 500°C. I risultati ottenuti hanno permesso di colmare un vuoto di conoscenze della letteratura a riguardo, individuando diversi materiali di potenziale interesse e migliorando al contempo la comprensione dei fenomeni alla base dei processi di corrosione e degradazione dei materiali nei carbonati fusi. In particolare il primo semestre sono state condotte prove di stabilità su platino, acciai inox, Nickel, leghe di rame (bronzo, ottone, German Silver). LA3.42 (Screening sperimentale e selezione dei metalli per la produzione di idrogeno mediante cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi): le attività svolte durante il primo semestre hanno riguardato la selezione dei migliori sistemi ossido/solfato, considerando come criteri di scelta soprattutto una bassa tossicità ed un costo accettabile in termini di reazione. A questo scopo sono stati principalmente utilizzati dati già prodotti dall'ENEA e riportati in pubblicazioni scientifiche. Il sistema con Fe (III) è risultato presentare le proprietà più favorevoli.

Inoltre, come ulteriore miglioramento, è stata verificata sperimentalmente, attraverso test preliminari, la scelta dei sistemi con lo stagno i quali, oltre ad avere tossicità e costi accettabili, presentano solfati e ioduri insolubili e quindi vantaggiosamente utilizzabili nel ciclo termochimico. Tre diversi schemi di processo sono quindi stati proposti.

LA 3.43 (Progettazione preliminare di un reattore a membrana innovativo per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas): è stata effettuata un'analisi preliminare volta a definire la configurazione, la geometria di massima ed il range di condizioni operative interessanti per un reattore innovativo per la produzione di idrogeno tramite steam reforming del biogas. Tale reattore è concepito per operare a temperature molto più basse (<550 °C) rispetto a quelle comunemente utilizzate nei processi di steam reforming, consentendo l'utilizzo di materiali costruttivi meno costosi, semplificando e rendendo più sicura la gestione del reattore stesso e del balance of plant e permettendo di alimentare il processo con calore rinnovabile, in modo da ottenere idrogeno verde al 100%. Il reattore integra nello spazio di reazione una membrana che, rimuovendo in modo selettivo l'idrogeno, incrementa la conversione del metano. Inoltre, l'integrazione della membrana consente di ottenere un'unità compatta che realizza in un'unica apparecchiatura la produzione e la purificazione dell'idrogeno.

L'analisi presentata si basa su simulazioni effettuate attraverso un modello matematico semplificato.

<p>CO-beneficiari WP1</p>	<p>Per quanto riguarda i materiali elettrodici per batterie Li-ione sono state messe a punto procedure di sintesi dello spinello di nichel e manganese, da usarsi come materiale catodico, per via meccanochimica e materiali ad alligazione e a conversione quali gli ossidi dei metalli di transizione, da utilizzare come materiali anodici. Sono iniziati studi su sistemi elettrolitici formati da liquidi ionici contenenti eteroatomi salificati con anioni ortoborato ed elettroliti solidi fotoreticolati per batterie Li-ione stabili ad alta tensione di lavoro. Oltre ad indagare catodi, anodi ed elettroliti sono stati condotti anche studi teorici sui materiali. E' stato avviato uno studio computazionale delle relazioni struttura-proprietà e calcoli ai principi primi delle proprietà elettroniche di catodi da utilizzarsi in batterie sodio-ione ad alta energia. Sono stati sintetizzati anodi innovativi per batterie sodio-ione a base di materiali ad alligazione ed a conversione a base di ossido di titanio e carboni duri (hard carbon) ottenuti per pirolisi di scarti alimentari. E' stata studiata la stabilità di un elettrolita contenente NaPF<sub>6</sub> 1M in una miscela al 95% di propilene carbonato e 5% di fluoroetilene carbonato. Infine sono stati portati avanti studi su batterie al litio metallico: è stato preparato un separatore per batterie al litio metallico particolarmente adatto per batterie litio-zolfo ottenuto funzionalizzando un separatore polieolefinico con del Nafion<sup>®</sup> litiato. Sono stati preparati strati di passivazione naturali per proteggere il litio metallico in modo da poterlo usare come anodo in batterie post litio-ione. Utilizzando un filler ceramico sono state preparate membrane separatrici particolarmente adatte per batterie litio-aria. Infine sono stati preparati elettrodi per batterie litio-aria basati sul legante pullulano, un polimero di origine naturale.</p>
<p>SOTACARBO WP3</p>	<p>LA 3.16 (Power-to-Gas/Liquid: approfondimenti preliminari su tecnologie e processi per la definizione delle specifiche di un impianto pilota): sono stati analizzati i processi di riutilizzo della CO<sub>2</sub>, ed in particolare gli impianti commerciali, i progetti pilota e dimostrativi che utilizzano la CO<sub>2</sub> come materia prima per la produzione di combustibili. Particolare attenzione è stata data alla tipologia di reattori, alle condizioni operative del processo e sono stati individuati i possibili catalizzatori per i diversi processi.</p> <p>LA 3.17 (Power-to-Gas/Liquid: analisi, verifiche autorizzative e prime modifiche delle infrastrutture esistenti per il loro riutilizzo nell'impianto pilota): sono state condotte verifiche volte all'individuazione dell'area dove andrà posizionato l'impianto prototipale Power-to-Gas/to-Liquid (P2G/L) all'interno del centro di SOTACARBO. Si è deciso di costruire l'impianto in un'area già occupata da un altro impianto non più in uso, cercando di riutilizzare il possibile. È stata analizzata la normativa vigente per l'installazione e messa in esercizio dell'impianto stesso.</p> <p>LA 3.37 (Comunicazione, diffusione dei risultati e coordinamento: attività SOTACARBO su P2G/L - I Anno): sono state avviate le attività di comunicazione e diffusione dei risultati del Progetto Power to Gas/Liquid (P2G/L) cercando di promuovere il progetto in modo coordinato con gli altri portati avanti dalla Società. Nel corso del 2019 si è cercato di ampliare e diversificare il pubblico di riferimento attraverso la pubblicazione di articoli originali e proposte formative che coinvolgono sia studenti universitari che delle scuole elementari, medie e superiori.</p>