

**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 1**

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. 3 – Periodo attività: 01/01/2020 – 30/06/2020

**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. Nel primo semestre 2020, le attività sono proseguite pur avendo subito un rallentamento rispetto alle previsioni in conseguenza dello stato emergenziale COVID-19 che ha portato alla chiusura dei laboratori ed al fermo delle campagne sperimentali nel periodo marzo-maggio 2020.

Il proseguimento delle attività del WP1 ha visto l'ulteriore studio su materiali e componenti, in alcuni casi andando ad investigare la stessa tipologia di materiale con struttura diversa, o modificando le composizioni chimiche variando le percentuali relative degli elementi, in altri casi funzionalizzando ed ottimizzando i materiali già sviluppati nel primo anno, per migliorarne le prestazioni come elettrodi ed elettroliti. Le attività hanno comunque riguardato le batterie litio-ione innovative, sodio-ione, litio-zolfo e litio aria.

Nell'ambito del WP2, nel primo semestre del 2020, è iniziata la collaborazione con i co-beneficiari, le cui attività si sono integrate con quelle ENEA. In particolare, riguardo l'accumulo mediante materiali cementizi è stata ottimizzata la miscela di calcestruzzo per arrivare ad almeno 300 °C e sono stati realizzati 60 provini cilindrici con questa miscela. Inoltre, sono stati reperiti come mezzi porosi per la stabilizzazione i seguenti tipi di PCM: diatomite DIA2-DEREF, sepiolite (silicato di magnesio idrato) e zeolite minerale (Cabasite+Phillipsite 79%). Parallelamente sono state prodotte e caratterizzate le miscele di sale ternario e binario da utilizzare come PCM stesso. Sono stati altresì sviluppati modelli numerici tridimensionali atti a rappresentare la sperimentazione eseguita da ENEA (LA2.1) nel 2019 con la realizzazione del modello geometrico e considerando in modo esplicito tutti gli elementi principali del provino, nonché i due tipi di miscela: quella base e quella arricchita di PCM. Riguardo all'accumulo a calore latente è stato studiato e progettato un modulo da 20 kWh integrato con uno scambiatore a tubo alettato ed adatto a studiare le dinamiche termiche di un PCM. Inoltre sono state effettuate una serie di analisi numeriche FEM e sono iniziate le valutazioni per lo sviluppo di un modello CFD. In questo ambito sono anche iniziate le analisi di mercato dei settori in cui questo tipo di sistemi di accumulo potrebbero essere più interessanti definendone i casi studio. Sull'accumulo termochimico è stato progettato un circuito di prova (apparecchiature e strumentazione) dedicato alla caratterizzazione dei sistemi termochimici di interesse in condizioni operative reali di temperatura e pressione ed è stata avviata la procedura di acquisto dei componenti e della strumentazione del circuito (flussimetri, forni di riscaldamento, reattore, tubazioni, raccorderia, misuratori di pressione e di portata, termocoppie, schede di acquisizione); sono state eseguite

ulteriori prove sperimentali in TGA a completamento della campagna sperimentale condotta nel 2019 (LA2.3) e sono stati analizzati alcuni modelli matematici per la descrizione di reazioni gas-solido oltre che per lo sviluppo di modelli cinetici descrittivi dell'intero ciclo reattivo del sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> supportato su Mayenite. Infine, sono stati validati i modelli cinetici relativi alla reazione di carbonatazione sulla base dei dati sperimentali raccolti nel 2019 nell'ambito della LA2.3 (reazioni isoterme di carbonatazione a 700/750/800°C a pressione atmosferica).

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. Anche per il WP3, nel primo semestre del 2020, sono iniziate le collaborazioni con i co-beneficiari.

Relativamente alle tecnologie P2G/L, è stata avviata la definizione dell'impianto prototipale P2G che si andrà a realizzare in ENEA. Sono state anche avviate le analisi di processo e lo sviluppo di strategie di controllo per sistemi di metanazione catalitica in dinamico, sono state completate le attività di preparazione, caratterizzazione e test sperimentale di sistemi catalitici ad elevata attività, promettenti per il processo di metanazione della CO<sub>2</sub>. Con riferimento alla bio-metanazione in -situ è stato dimostrato che la nuova configurazione CSTR proposta per il processo (parziale immobilizzazione della biomassa batterica e l'inserimento del ricircolo gassoso per l'omogeneizzazione dei nutrienti) è idonea all'ottimizzazione dello stesso. È proseguito lo studio sulla disidratazione del metanolo con catalizzatori silicoalluminati di acidità variabile e sono stati sviluppati e validati i modelli numerici per la simulazione dei processi di sintesi del metanolo e del DME. Relativamente alle attività sulla fuel-flexibility, le attività sul bruciatore in scala da laboratorio ROMULUS procedono con regolarità (set-up sperimentale, messa a punto dei sistemi e degli algoritmi diagnostici), mentre la realizzazione della rampa H<sub>2</sub> e del sistema di accumulo per l'impianto AGATUR presenta ritardi nell'affidamento dei lavori ad una ditta esterna legati anche alle attività relative alla sicurezza. Per quanto riguarda i cicli innovativi, è in corso la definizione dell'architettura di sistema e la progettazione preliminare delle turbomacchine del ciclo di potenza a sCO<sub>2</sub> ibridizzato con un sistema di accumulo freddo, e la relativa ottimizzazione.

Relativamente alla produzione di idrogeno da fonte rinnovabile, l'attività è stata principalmente focalizzata sul testing in prove di durata e caratterizzazione più approfondita dei materiali selezionati nel corso delle attività di screening condotte nella prima annualità del PTR. Tali materiali dovranno essere utilizzati nei componenti strutturali (casing) e funzionali (elettrodi, membrane, catalizzatori) delle unità di processo, oltre che come reagenti nel processo stesso. Nello specifico, le attività svolte differiscono significativamente per ognuno degli innovativi processi considerati, come dettagliato nel seguito. Sono state inoltre avviate nuove attività di modellazione a supporto della progettazione dei reattori su scala di laboratorio.

Con riferimento alle attività di disseminazione la pandemia ha drasticamente ridotto la partecipazione ad eventi e conferenze internazionali. Tuttavia alcune attività sono proseguite regolarmente. Tra queste occorre ricordare la collaborazione avviata tra ENEA ed EERA (European Energy Research Alliance) che ha portato alla sottoscrizione di un contratto per la prestazione di consulenze tecnico scientifiche all'interno della segreteria operativa della ETIP Batteries Europe.

Per ciò che concerne le attività sull'accumulo termico è stato pubblicato su Solar Energy l'articolo "Chemical CSP storage system based on a manganese aluminium spinel" e sono stati predisposti 2 lavori: uno sottomesso al convegno annuale SolarPACES 2020, incentrato sull'attività sperimentale di caratterizzazione del carbonato di calcio supportato su Mayenite; l'altro, per la rivista Energies, riguardante l'integrazione di stoccaggi termochimici.

Nell'ambito della collaborazione ENEA/SNAM, si sono tenute diverse riunioni organizzative e tecniche sui temi del Power-to-Gas e della fuel-flexibility nelle turbine a gas, che hanno visto anche il coinvolgimento di Baker-Hughes. L'esperienza accumulata negli anni in ambito Accordi di Programma sullo sviluppo di cicli turbogas a CO2 supercritica ha portato all'ottenimento di un finanziamento Europeo in ambito H2020 su Waste Heat Recovery.

<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>LA1.14/LA1.16 (sviluppo di materiali anodici e catodici): per quanto riguarda le batterie Li-ione sono state individuate le stechiometrie che verranno studiate per la sintesi dei materiali Li-rich. A partire dal materiale capostipite <math>\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2</math>, sono stati poi sintetizzati materiali in cui si è ridotto il contenuto di cobalto. Il materiale catodico <math>\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4</math> è stato sovra-litiato con un aumento di circa 40 mAh/g della capacità nominale.</p> <p>LA1.15 (materiali nanostrutturati a base di grafene): schiume di grafene e "carbon nanowall" sono stati preparati a partire da supporti sacrificali in schiuma di Nichel (poi rimossi attraverso processi di erosione chimica) per una crescita di schiume in grafene a poro aperto.</p> <p>LA1.17 (nanofili di silicio come materiale anodico): la crescita di nanofili di silicio ha visto la funzionalizzazione dei substrati di carbon paper con nanoparticelle di rame con diametro omogeneo inferiore ai 50nm ed alta densità superficiale.</p> <p>LA1.18 (idruri metallici come materiale anodico): sono state preparate mediante ball milling differenti polveri di idruro di magnesio e sono state testate differenti modalità di preparazione dell'elettrodo.</p> <p>LA1.19 (realizzazione di separatori innovativi per batterie Li-ione): sono state prodotte, mediate tecnica di elettrospinning, 6 differenti membrane elettrofilate a base di policaprolattone (PCL) e poliacrilonitrile (PAN). Tali membrane sono state valutate come separatori in semi celle al litio utilizzando un elettrodo catodico a base di <math>\text{LiFePO}_4</math> come materiale attivo.</p> <p>LA1.21/LA1.23/LA1.24 (realizzazione di celle complete): sono stati preparati inchiostri anodici contenenti grafite come materiale attivo utilizzando acqua come fluido di processo. Con tali inchiostri sono state effettuate prove preliminari di stampa rotocalco e gli elettrodi così ottenuti sono stati testati in celle al litio. La sperimentazione del processo di scale-up del materiale <math>\text{NaNiLiMnO}_2</math> ha portato alla sostituzione dello step di miscelazione via "ball milling" con una più scalabile miscelazione in soluzione acquosa. In questo semestre è stato perfezionato il metodo di produzione di anodi e catodi a base di materiali ed additivi idrosolubili per la realizzazione di celle elettrochimiche complete grafite/<math>\text{LiFePO}_4</math> ed è iniziato il processo di scale-up che vedrà il passaggio delle batterie dalle dimensione "coin cell" (1,13 cm<sup>2</sup>) a quelle di cella "pouch" (26 cm<sup>2</sup>). Sono state selezionate le stechiometrie che potrebbero portare ad un aumento della capacità del materiale ad alta tensione di lavoro di formula generale <math>\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(w-y-z)}]\text{O}_8</math> e sono iniziate le sintesi chimiche.</p> <p>LA1.20/LA1.22 (batterie post litio-ione): sono state realizzate formulazioni elettrolitiche ottenute combinando il NaTFSI con i liquidi ionici sintetizzati nel corso dell'annualità 2019. Tali elettroliti sono stati testati da un punto di vista elettrochimico per valutarne</p>

la conducibilità ionica. E' stata realizzata una cella litio-zolfo prototipo da 1.0 Wh. LA1.25 (studi sull'invecchiamento): è stato realizzato un modello per celle agli ioni di litio in ottica "second life" ed è stata messa a punto la metodologia per l'identificazione dei relativi parametri. Sono stati definiti i criteri di realizzazione del modulo "second life" e del rack che lo ospiterà.

## **WP2**

LA2.4: è stata messa a punto la miscela ottimizzata di calcestruzzo per arrivare a temperature di accumulo termico di almeno 300 °C e sono stati realizzati 60 provini cilindrici con questa miscela. Inoltre, sono stati reperiti come mezzi porosi per la stabilizzazione dei PCM: diatomite DIA2-DEREF e sepiolite (silicato di magnesio idrato).

LA2.7: è stato studiato e progettato un modulo da 20 kWh integrato con uno scambiatore a tubo alettato ed adatto a studiare le dinamiche termiche di un PCM in accoppiamento con il prototipo Solteca3. Infine, sono state effettuate una serie di analisi numeriche FEM, discretizzando il modulo in oggetto ed utilizzando il "metodo della conducibilità termica effettiva" messo a punto nel 2019 (LA 2.2), con l'obiettivo di stimarne il comportamento dinamico (tempi di carico/scarico), il fattore di utilizzo e l'efficienza.

LA2.10: sono state eseguite le seguenti attività:

- progettazione di un circuito di prova (apparecchiature e strumentazione) dedicato alla caratterizzazione dei sistemi termochimici di interesse in condizioni operative reali di temperatura e pressione;
- progettazione del modulo in Inconel all'interno del quale alloggiare il materiale reattivo (reattore a letto fisso);
- avvio delle procedure di acquisto dei componenti e della strumentazione del circuito (flussimetri, forni di riscaldamento, reattore, tubazioni, raccorderia, misuratori di pressione e di portata, termocoppie, schede di acquisizione);
- esecuzione di prove sperimentali in TGA a completamento della campagna sperimentale condotta nel 2019 (LA2.3) sul carbonato di calcio supportato su Mayenite: test di carbonatazione a diverse pressioni parziali di CO<sub>2</sub>.

LA2.20:

- Pubblicazione dell'articolo "Chemical CSP storage system based on a manganese aluminium spinel (2020)" Solar Energy, 197, pp. 462-471.
- predisposizione di 2 lavori: uno sottomesso al convegno annuale SolarPACES 2020, incentrato sull'attività sperimentale di caratterizzazione del carbonato di calcio supportato su Mayenite; l'altro, per la rivista Energies, riguardante l'integrazione di stoccaggi termochimici.

## **WP3**

LA3.2 (Power-To-Gas/Liquid): analisi Tecnico-Ambientale e Confronto con Altre Tecnologie di Accumulo. A valle della definizione delle configurazioni di impianti Power-to-Gas più idonee nel contesto italiano, condotta nell'annualità precedente, è stata sviluppata un'analisi di sistema volta alla valutazione di due filiere che si sono considerate rappresentative del quadro nazionale: 1. ipotesi di un impianto Power-to-Methane, alimentato con la CO<sub>2</sub> proveniente dall'upgrading del biogas; 2. ipotesi di un impianto Power-to-Hydrogen, per la produzione di idrogeno elettrolitico destinato alla mobilità. Non si segnalano criticità per il raggiungimento degli obiettivi previsti alla fine della annualità.

LA3.4 (Power-To-Gas/Liquid): progettazione, Studi Modellistici di Componenti, Avvio della Realizzazione di Un Prototipo Con Metanazione Catalitica e Elettrolizzatore. È stato definito il layout dell'impianto prototipale Power-to-Gas che si andrà a realizzare effettuando bilanci di massa ed energia, andando ad individuare la configurazione

impiantistica più idonea per studiare il processo di metanazione e la strumentazione necessaria a svolgere l'attività sperimentale. Sulla base di queste stime si è definita la richiesta di offerta che è stata inviata informalmente a società potenziali realizzatrici dell'oggetto. L'emergenza sanitaria ha rallentato fortemente la comunicazione verso i potenziali fornitori producendo dei ritardi nell'iter di acquisizione dell'impianto.

LA3.10 (Power-to-Gas): metanazione biologica in-situ - sperimentazione su reattore CSTR. I risultati ottenuti nell'attività sperimentale di biometanazione in-situ nel corso del I semestre 2020 hanno evidenziato che la nuova configurazione CSTR proposta (parziale immobilizzazione della biomassa batterica e l'inserimento del ricircolo gassoso per l'omogeneizzazione dei nutrienti) è idonea all'ottimizzazione del processo. È stato ottenuto un incremento della produzione di metano (L/LR \* giorno) del 16% con una portata di idrogeno immesso di 1.32 L/LR \* giorno, alla velocità di ricircolo gassoso di 4L/min. È stata inoltre monitorata la comunità microbica tramite le tecniche di Next Generation Sequencing (NGS) e FISH (Fluorescence In Situ Hybridization). Dai primi dati si evince che sia l'immobilizzazione che l'immissione di Idrogeno producono una compartimentalizzazione della comunità microbica identificata.

LA3.13 (Power-To-Gas/Liquid): sviluppo e Test di Catalizzatori Innovativi per la Sintesi Diretta di DME, e Studio dei Loro Meccanismi di Disattivazione. Propedeutico ai test in pressione (60 bar) da eseguire nella terza annualità su un nuovo impianto da realizzare nel progetto, è lo studio a pressione massima di 20 bar nel vecchio apparato da laboratorio corredato di riduttori opportuni. La fornitura di tali riduttori ha subito ritardi anche per effetto della emergenza sanitaria, l'attività prevista nel primo semestre non è iniziata nei tempi previsti ma sarà comunque conclusa entro la seconda annualità (Aprile 2021). È invece proseguito lo studio sulla disidratazione del metanolo con catalizzatori silicoalluminati di acidità variabile.

La seconda annualità di questa LA prevede anche l'acquisizione di un impianto in pressione (min 60 bar) che permetta la sintesi diretta di DME da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> per le attività del terzo anno.

LA3.25 (Integrazione P2G/Sistemi Generazione Elettrica Innovativi): Fuel-Flexibility – Realizzazione e Test Sezione H<sub>2</sub>-AGATUR e Sperimentazione ROMULUS

Questa linea di attività prevede due obiettivi: 1: ulteriore sviluppo dell'impianto AGATUR, con la realizzazione di una linea H<sub>2</sub> per l'alimentazione della micro-turbina con miscele metano/idrogeno; 2: sperimentazione della combustione metano/idrogeno nel bruciatore ROMULUS in scala da laboratorio. Relativamente alle attività su AGATUR, la realizzazione della rampa H<sub>2</sub> e del sistema di accumulo presenta ritardi nell'affidamento dei lavori ad una ditta esterna. Parte del ritardo è presumibilmente recuperabile, ma potrebbe comportare la non completa esecuzione dei test di prima accensione. Relativamente alle attività su ROMULUS, l'attuale stato di avanzamento dei lavori non pregiudica il raggiungimento dell'obiettivo: l'alimentazione ad idrogeno è stata realizzata; sono stati eseguiti i lavori per ospitare, sul condotto di uscita del bruciatore, la sonda del dispositivo DOES per l'analisi dei gas combusti; è stato predisposto il set-up sperimentale per integrare il sistema di analisi ODC; gli algoritmi per l'analisi caotica dei segnali registrati e l'auto-condizionamento wavelet, sono funzionanti (sviluppati in LA 28; collaborazione con Univ. Roma Tre); sono già state eseguite diverse attività funzionali all'operatività del sistema DOES, altre saranno necessarie in corso d'opera.

LA3.31 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi): cicli a sCO<sub>2</sub> ibridizzati con sistemi di accumulo – ottimizzazione del ciclo. L'ottimizzazione del ciclo a sCO<sub>2</sub> ibridizzato con sistema di accumulo è un'attività che prevede continue iterazioni con LA3.30 e procede a valle del rilascio della configurazione definitiva del ciclo di potenza a cura dell'ENEA, che è attualmente in corso di revisione.

LA3.44 (Preparazione di substrati rivestiti di catalizzatore per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico). L'attività svolta nel primo semestre 2020 è stata indirizzata alla preparazione di substrati in acciaio rivestiti con catalizzatori a base di

	<p>cobalto ed ossido di cobalto. Sono state utilizzate varie tecniche preparative; elettrodeposizione classica, deposizione per elettroforesi (EPD), deposizione con tecniche fisiche di PVD. In particolare nella deposizione EDP sono stati messi a punto i bagni di deposizione e valutati i parametri ottimali per l'ottenimento di rivestimenti stabili.</p> <p>I substrati rivestiti sono stati caratterizzati attraverso misure elettrochimiche e chimico fisiche allo scopo di individuare la tecnologia di deposizione più valida.</p> <p>Sono state inoltre progettate e realizzate celle elettrochimiche di differenti aree (2 e 5 cm<sup>2</sup>) per il testing di elettrolisi. Le celle sono state inizialmente testate con materiali standard (elettrodi in acciaio non rivestiti) allo scopo di stabilire procedure di misura di riferimento per i nuovi materiali prodotti. Le misure sono state effettuate anche con membrane anioniche commerciali in vista della caratterizzazione delle membrane anioniche prodotte dall'Università di Pisa.</p> <p>LA3.45 (Analisi della stabilità e resistenza alla corrosione di materiali e componenti per elettrolizzatori a carbonati fusi). Durante il primo semestre del 2020 e relativamente al processo basato sull'uso di celle a carbonati fusi inverse, partendo dall'analisi dei risultati sperimentali ottenuti nella LA 3.41, è stata pianificata una nuova campagna sperimentale, questa volta di lunga durata (&gt; 1000 h), scegliendo le condizioni operative più significative in termini di utilizzo in ambiente reale della cella. L'obiettivo è quello di valutare la stabilità del processo elettrolitico operante a 650 °C, in un periodo di tempo che possa essere significativo per il successivo scale-up della tecnologia. A causa dell'emergenza dovuta al COVID 19, che ha determinato la chiusura del centro nei mesi di marzo, aprile e maggio, la campagna sperimentale è stata interrotta prima di essere conclusa. Ma sarà ripresa e condotta a termine entro la chiusura della linea di attività.</p> <p>Per il processo di elettrolisi a temperatura intermedia, è stata svolta una campagna di prove sperimentali atte allo studio della corrosione di titanio e leghe Inconel (tipo 617) in carbonati fusi a varie temperature (480-530°C) e potenziali elettrodici in atmosfera di CO<sub>2</sub> pura. Gli studi hanno confermato la buona stabilità chimica di entrambi i materiali negli ambienti testati. Analoghe prove in atmosfere umide di CO<sub>2</sub> sono previste nel secondo semestre del 2020.</p> <p>LA3.46 (Elaborazione del flowsheet del processo di produzione di idrogeno mediante cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi). Nella prima parte del secondo anno è stata proseguita l'attività della LA3.42, in particolare è stato necessario identificare con precisione le fasi solide coinvolte nei cicli, le proprietà calorimetriche riguardo calori sensibili di reazione e la valutazione delle cinetiche di reazione nei casi in cui il loro studio sia possibile attraverso analisi termogravimetriche. Il primo passo è stato la misurazione del calore specifico del solfato di stagno, presumibilmente Sn (II), in corso di verifica. Il primo semestre è stato inoltre impiegato per la pianificazione delle attività sperimentali e per procedere con gli ordini per l'acquisto dei necessari consumabili.</p>
<p>CO-beneficiari WP1</p>	<p>Due nuovi liquidi ionici a base degli anioni ortoborato combinati con il catione N-metossietil-N-metilpiperidinio sono stati impiegati come additivi dell'elettrolita commerciale LP71 e studiati in batterie ad elevata tensione di lavoro con catodi a base di spinello di nichel e manganese, prodotto per via meccanochimica. Sono stati testati come anodi per celle Li-ione due hard-carbon, precedentemente sviluppati per celle Na-ione, quello derivato da fondi di caffè e quello derivato da foglie di ulivo. Sono stati approfonditi i fenomeni di inserzione degli ioni alcalini in anodi nanostrutturati a vari regimi di corrente ed ottimizzate le formulazioni di elettroliti solidi fotoreticolati compositi ceramico-polimerici. La simulazione delle proprietà elettroniche del catodo ad alta energia per batterie sodio-ione hanno riguardato lo studio dei difetti di ossigeno ed il loro ruolo sul funzionamento del catodo durante i processi di carica e</p>

	<p>scarica. E' stato effettuato il calcolo delle geometrie, delle strutture a bande elettroniche e dei potenziali redox del materiale <math>\text{NaNiMnO}_2</math> da usare come catodo per batterie agli ioni sodio utilizzando il metodo LDA+U. Sono stati effettuati test elettrochimici preliminari sull'utilizzo dei materiali ad alligazione <math>\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2</math> e <math>\text{SnO}_2@ \text{C}</math>, precedentemente sviluppati e testati in celle Li-ione, in celle Na-ione. Sono stati realizzate diverse modalità di protezione dell'elettrodo di litio metallico. L'interfase litio/elettrolita è stata caratterizzata in cella simmetrica mediante cicli galvanostatici e spettroscopia di impedenza. Test per una valutazione della bontà dell'interfase sono stati condotti anche in condizioni particolarmente sfavorevoli, come quelle rappresentate dalla cella Li/S. Mediante spettroscopia XPS e analisi dei processi di deposizione elettrochimica su film metallici inerti (Cu, stainless steel) nudi e protetti con a-SEI si è approfondita la conoscenza della composizione degli strati di passivazione naturali (n-SEI). Le membrane separatrici contenenti il filler ceramico o le ciclodestrine sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico strutturale ed elettrochimico: sono stati misurati valori significativi quali la conducibilità e la stabilità interfacciale e sono state intraprese ciclazioni galvanostatiche in celle Li-aria. Sono state indagate varie formulazioni elettrodiche per la realizzazione dei catodi di batterie Li-ione ad alto potenziale, partendo da catodi nichel manganese cobalto ed utilizzando sospensioni acquose e leganti naturali come il pullulano. Sono stati condotti test elettrochimici preliminari confrontando i risultati con quelli ottenuti con elettrodi preparati con diversi leganti commerciali a base di PVdF.</p>
<p>UNIPG WP2</p>	<p>LA2.5. Parallelamente ed integrandosi con le attività ENEA sono state eseguite la caratterizzazione e la produzione del sale ternario contenente <math>\text{KNO}_3</math>, <math>\text{NaNO}_3</math>, <math>\text{LiNO}_3</math> nonché di quello binario eutettico <math>\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3</math>. La produzione di quest'ultimo è avvenuta con 3 diversi metodi di sintesi: Melt Mixing, Liquid Assisted Compounding +T Drying e Liquid Assisted Compounding + Vacuum Drying. Inoltre ha reperito la zeolite minerale (Cabasite+Phillipsite 79%) come ulteriore mezzo poroso e ha caratterizzato tutti i mezzi porosi a disposizione.</p>
<p>UNIPD WP2</p>	<p>LA2.6. Sono stati sviluppati modelli numerici tridimensionali atti a rappresentare la sperimentazione eseguita da ENEA nella LA2.1 nel 2019; sono stati calibrati opportunamente i modelli numerici tridimensionali di tipo transitorio termico, in modo da ottenere uno strumento predittivo. Lo svolgimento delle attività ha comportato la realizzazione del modello geometrico considerando in modo esplicito tutti gli elementi principali del provino, quali tubazione in acciaio, cilindro in calcestruzzo e strato di coibente. Sono state prese in considerazione due differenti miscele: un calcestruzzo di base (CLSB) ed un calcestruzzo arricchito con PCM su diatomite. Il modello numerico realizzato tiene conto della simmetria assiale del test grazie alla quale si è potuto ricreare un quarto del modello fisico. I modelli sviluppati sono stati discretizzati con elementi finiti.</p>
<p>POLIBA WP2</p>	<p>LA2.8. Nell'ambito dello sviluppo di una modellistica CFD sono iniziate le valutazioni delle geometrie dei moduli di accumulo a calore latente. A tal fine si è proceduto alla valutazione dei casi di riferimento individuandoli in due tipologie principali che si differenziano in base al rapporto di aspetto tra raggio ed altezza del singolo modulo in base a quanto realizzato da ENEA nel 2019 (LA2.2). Come software di elaborazione della geometria e generazione della griglia ha valutato l'utilizzo del software Pointwise. La geometria è stata quindi semplificata con riferimento ai particolari non coinvolti nel processo fisico di scambio termico. Sono state valutate anche le possibili condizioni di simmetria atte alla ulteriore semplificazione del problema al fine di minimizzare il costo computazionale richiesto. Sono state infine generate delle griglie e valutate le condizioni al contorno da imporre sulla parete scambiante.</p>

UNIBA WP2	LA2.9. Sono state condotte le prime analisi di mercato dei settori in cui i sistemi di accumulo a calore latente potrebbero essere più interessanti e ha iniziato a definire i casi di studio e le analisi tecnico-economiche da approfondire.
UNIROMA1 WP2	LA2.11. Sono state condotte le seguenti attività: -analisi dei principali modelli per la descrizione di reazioni gas-solido, anche tenendo conto di possibili modifiche strutturali del solido che giustifichino conversioni non complete (Shrinking core Model, Grainy Pellet Model, Changing Grain Size Model, Random Pore Model), e selezione del modello più idoneo per l'analisi del comportamento cinetico del sistema CaO/CaCO <sub>3</sub> supportato su Mayenite; -sviluppo di modelli cinetici descrittivi dell'intero ciclo reattivo del sistema CaO/CaCO <sub>3</sub> supportato su Mayenite, con un focus particolare sulla reazione di carbonatazione, allo scopo di rappresentare la progressiva variazione della diffusione della CO <sub>2</sub> nel solido; -validazione dei modelli cinetici relativi alla reazione di carbonatazione sulla base dei dati sperimentali raccolti nell'ambito della LA2.3 (reazioni isoterme di carbonatazione a 700/750/800°C a pressione atmosferica).
UNIROMA1 WP3	LA3.6 (Power-to-Gas): analisi di processo e strategie di controllo per sistemi di metanazione catalitica in dinamico. Nei primi 6 mesi di attività lo studio si è focalizzata sull'implementazione e validazione di due processi di metanazione catalitica con catalizzatore a base rutenio in ambiente stazionario. Si è quindi passati al dimensionamento delle singole apparecchiature e delle linee per la successiva implementazione in ambiente dinamico, iniziando a studiare i loop di controllo della prima configurazione impiantistica, i.e., reattori in serie raffreddati, in quanto tale configurazione, in base ai risultati ottenuti in stato stazionario, è risultata essere quella più vantaggiosa dal punto di vista processuale ed economico.
POLIMI WP3	LA3.8: Power-to-Gas: sperimentazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione. Nel primo semestre 2020 sono state completate le attività di preparazione, caratterizzazione e test sperimentale di sistemi catalitici ad elevata attività, promettenti per il processo di metanazione della CO <sub>2</sub> . E' in corso l'analisi sperimentale di configurazioni impiantistiche volte all'identificazione di uno schema di processo a singolo passaggio per la produzione di correnti gassose compatibili con l'iniezione nella rete gas nazionale. Non si segnalano criticità per il raggiungimento degli obiettivi ad Aprile 2021.
UNIPARMA WP3	LA3.15 (Power-to-Gas/Liquid): sintesi di catalizzatori bifunzionali solidi per la sintesi diretta di DME da CO e H <sub>2</sub> . Vista la chiusura per alcuni mesi dei laboratori del Dipartimento di Scienze Chimiche, della Vita e della Sostenibilità Ambientale per l'emergenza sanitaria legata al Covid-19, si è accumulato un forte ritardo sulle ricerche inerenti alla sintesi di catalizzatori bifunzionali solidi. Tuttavia non si prevedono criticità per la fine della seconda annualità (aprile 2021).
UNICAGLIARI WP3	LA3.22 (Power-to-Gas/Liquid): studi modellistici delle tecnologie e progettazione degli esperimenti – fase preliminare. In questa prima fase del progetto sono stati sviluppati e validati i modelli numerici per la simulazione dei processi di sintesi del metanolo e del dimetiletere attraverso l'idrogenazione catalitica della CO <sub>2</sub> . È al momento ancora in fase di sviluppo il modello destinato alla simulazione del processo di sintesi del metano. Si è inoltre proceduto allo sviluppo e alla validazione di modelli numerici per la simulazione di elettrolizzatori sia di tipo commerciale (a elettrolita alcalino), che innovativi basati su celle a ossidi solidi (SOEC). La modellistica destinata alla simulazione degli elettrolizzatori PEM è invece ancora in fase di sviluppo. È al momento in fase di studio anche l'integrazione dei modelli in un unico modello generalizzato per la simulazione dei processi P2G/L di produzione di metano, metanolo e dimetiletere.
UNIROMA3 WP3	LA3.28 (Integrazione P2G e sistemi di generazione elettrica innovativi): fuel-flexibility – tecniche per l'identificazione di instabilità di combustione. L'attività è legata alle campagne sperimentali sul bruciatore ROMULUS della LA3.25. Sono stati sviluppati e

	<p>testati con successo gli algoritmi per l'analisi caotica e l'auto-condizionamento wavelet dei segnali ottici e di pressione che saranno acquisiti durante le prove. Tali algoritmi saranno utilizzati per l'identificazione di fenomeni precursori di instabilità di combustione e se passeranno con successo anche questa fase potranno essere adottati per la definizione di un indice di instabilità per il monitoraggio in tempo reale.</p> <p>LA3.30 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi): cicli a sCO<sub>2</sub> ibridizzati con sistemi di accumulo – progettazione preliminare. La definizione dell'architettura di sistema e la progettazione preliminare delle turbomacchine del ciclo di potenza a sCO<sub>2</sub> ibridizzato con un sistema di accumulo freddo procede la LA3.29 la quale prevede la definizione della configurazione di ciclo a cura dell'ENEA. Dopo una prima iterazione preliminare, è stato necessario modificare la configurazione iniziale proposta dall'ENEA, attività che è tutt'ora in corso. Queste iterazioni sono la norma in questo tipo di attività e, per quanto non definibili criticità, possono essere causa di ritardo nel conseguimento dei risultati. Tuttavia si ritiene gestibile e recuperabile il ritardo accumulato, anche in considerazione della proroga alla rendicontazione fissata per aprile 2021.</p>
UNIPISA WP3	<p>LA3.48 E' stato effettuato lo studio dello stato dell'arte riguardante le membrane a scambio ionico, a seguito del quale il gruppo di ricerca ha selezionato il polipropilene microporoso come matrice chimica di supporto per la realizzazione di membrane a scambio anionico. Il materiale è già impiegato efficacemente come supporto di polielettroliti in batterie e può risultare determinante anche per applicazioni oggetto della collaborazione. Il materiale idrofobico dovrà essere modificato allo scopo di introdurre nella struttura macromolecolare i gruppi capaci di conferire la conducibilità ionica. Per incrementare l'adesione dell'elettrolita sul supporto polimerico, questo è stato funzionalizzato mediante un trattamento al plasma freddo in presenza di precursori volatili capaci di inserire gruppi amminici sulla sua superficie. Differenti specie volatili sono state selezionate, tra cui ammoniacca, acetonitrile, dimetilamminosilano e amminopropiltriotosilano e i materiali ottenuti saranno testati nel secondo periodo di ricerca come supporti di elettroliti a conducibilità anionica come il Fumion.</p>
UNIROMA1 WP3	<p>LA3.49 E' stato in primo luogo effettuata un'analisi dello stato dell'arte sulla modellizzazione di celle funzionanti in modalità fuel cell e/o elettrolisi per individuare l'approccio più adeguato agli scopi del progetto; successivamente, è stato implementato il modello più semplice, indicato come modello 0D, per l'analisi delle curve tensione/corrente. Infine è stato avviato lo studio dello stato dell'arte sugli aspetti termodinamici e di cinetica chimica per le reazioni che avvengono nelle celle a carbonati fusi a alta e media temperatura.</p>
UNISALERNO WP3	<p>LA3.50 Le attività svolte hanno riguardato la preparazione e caratterizzazione di catalizzatori mono- e bi-metallici in polvere supportati e a base di Ni con l'aggiunta di un metallo nobile. In particolare è stata verificata l'attività catalitica dei catalizzatori prodotti mediante test in condizioni di steam reforming, reforming ossidativo e dry reforming. Infine sono state effettuate prove di durata, da 50 ore, sui due campioni che si sono rivelati più promettenti nella fase di screening.</p>
SOTACARBO WP3	<p>LA3.18 (Power-to-Gas/Liquid): progettazione dell'impianto pilota. L'attività prevede la progettazione di massima e di dettaglio dell'impianto prototipale P2G/L. Considerato il carattere altamente innovativo dell'intervento e la sua complessità, nel periodo di riferimento, è stata avviata una gara unica per la progettazione, fornitura, installazione, collaudo e messa in esercizio dell'impianto P2G/L, attraverso la procedura del dialogo competitivo. Tale procedura ha consentito di analizzare diverse soluzioni progettuali innovative e affinare la specifica tecnica attraverso le diverse fasi di dialogo con gli operatori economici coinvolti, arrivando all'individuazione della soluzione più idonea a soddisfare le specifiche esigenze e alla definizione della configurazione finale della</p>

fornitura, su cui presentare l'offerta economica.

LA3.19 (Power-to-Gas/Liquid): ottenimento delle autorizzazioni e adeguamento del sito e dei sistemi ausiliari per l'impianto pilota. Nell'ambito della linea di attività sono state eseguite delle attività propedeutiche al montaggio e al funzionamento dell'impianto PG2/L e all'ottenimento delle autorizzazioni necessarie, quali: esame della normativa ambientale per avviare le procedure per l'ottenimento delle autorizzazioni necessarie; predisposizione del documento preliminare del piano operativo di sicurezza (POS), essenziale per l'avvio della gara unica per la progettazione e realizzazione dell'impianto, svolta nella LA 3.18; definizione del sistema di alimentazione gas dell'impianto P2G/L e studio di nuove modifiche per l'adeguamento del sito e dei sistemi ausiliari, che si sono rese necessarie dopo la definizione della configurazione finale dell'impianto.