

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. 6 – Periodo attività: 01/07/2021 – 31/12/2021

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.

WP1

Attività ENEA

Il lavoro sperimentale su materiali per batterie litio ione innovative si è concluso con la preparazione di materiali per elettrodi e separatori. Per ciò che riguarda i materiali catodici "Li-rich" sono stati sintetizzati 6 ulteriori materiali che incorporavano nella loro struttura un 3% di ferro. I materiali sono stati caratterizzati attraverso diffrazione di raggi X e microscopia elettronica a scansione. L'attività sui materiali anodici è proseguita con lo sviluppo di materiali ottenuti per deposizione fisica da fase vapore (cracking del metano) di carbon nanowalls (CNW) su substrati di Carbon Paper (CP) e su substrati sacrificali di schiuma di Ni (NiF). Il processo di crescita dei CNW è stato caratterizzato mediante analisi spettroscopica dell'emissione ottica da parte del plasma. Gli elettrodi sono stati infine caratterizzati in batterie a bottone in termini di capacità e ciclabilità. Al fine quindi di migliorare le proprietà degli elettrodi preparati a partire da idruri metallici sono state effettuate ulteriori prove partendo da polvere di idruro di magnesio. In particolare, l'idruro di magnesio è stato macinato in presenza di Fe e di Nb₂O₅. L'attività sui separatori ha visto la produzione di nuove membrane elettrofilate meccanicamente stabili a base della miscela di poli-caprolattone (PCL) e poliacrilonitrile (PAN) a differenti concentrazioni. Per ogni combinazione di polimeri sono stati prodotti tre diversi campioni in condizione di umidità relativa controllata.

Lo studio sulle batterie post litio ione ha riguardato batterie sodio-ione (Na-ione) e litio/zolfo (LiS). Per quanto riguarda le prime sono state effettuate delle prove per verificare la stabilità del catodo di formula Na_{0,84}Li_{0,1}Ni_{0,27}Mn_{0,63}O₂ con elettroliti a base di liquidi ionici puri. Gli elettrodi così testati in celle con anodo al sodio metallico hanno fatto registrare valori di capacità specifica molto bassi probabilmente a causa della bassa bagnabilità del materiale catodico con i liquidi ionici. Per quanto riguarda le batterie allo zolfo, sono state realizzate e testate due batterie litio-zolfo con struttura bipolare da 200 e 500 mAh. Le celle sono state sottoposte a caratterizzazione elettrochimica al fine di valutare le prestazioni delle batterie in termini di capacità, tensione di cella, e ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli.

L'attività di *manufacturing* ha visto la caratterizzazione e l'ottimizzazione di elettrodi preparati per stampa rotocalco e la realizzazione di batterie litio-ione complete da 50 mAh. I nastri elettrodici preparati nel primo semestre tramite stampa rotocalco sono stati testati in semi-cella verso litio-metallico. Tenendo conto delle informazioni ricevute dalle performance degli elettrodi sono state effettuate ulteriori

modifiche/ottimizzazioni degli inchiostri. Con i nuovi inchiostri sono state eseguite prove di stampa e sono stati realizzati nuovi strati elettrodici. Questi sono stati nuovamente provati in dispositivo fornendo importanti conclusioni sulla preparativa e, in particolare, sull'impiego di alcune tecniche di miscelazione. Sono state realizzate pouch cell con l'assemblaggio di 2 o 3 elettrodi anodici e altrettanti catodici, ricavati con inchiostri ottenuti usando l'acqua come solvente ed è stato raggiunto l'obiettivo la realizzazione di pouch cell LiFePO_4 / Grafite con capacità di circa 50 mAh.

È stato sviluppato un processo di produzione massiva del $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$, ottimizzando condizioni e parametri di sintesi. Il materiale è stato poi caratterizzato da un punto di vista chimico fisico ed elettrochimico.

Per quanto riguarda la realizzazione del modulo di seconda vita, è stata acquisita parte della componentistica necessaria a realizzare il contenitore e sono state caratterizzate le celle che ne faranno parte ed è stato definito il test da effettuare per caratterizzare il primo modulo.

Infine, state condotte le consuete attività di monitoraggio e partecipazione alle reti internazionali su batterie e accumulo di energia. Sono state organizzate le sessioni dedicate alla diffusione dei risultati della ricerca di sistema durante il congresso Nanoinnovation a Roma. Nell'ambito dell'attività all'interno di ETIP Batteries Europe si è concluso il processo di scrittura e revisione delle roadmap dei diversi segmenti della catena del valore delle batterie.

Attività dei partner Universitari

Per quanto attiene alle attività sui materiali catodici, il lavoro sperimentale su materiali per batterie litio ione innovative ha appurato che i metalli di transizione usati come droganti (Fe, Cr o entrambi) conferiscono caratteristiche differenti al catodo senza però apportare vantaggi significativi rispetto allo spinello non drogato $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Sono state considerate configurazioni innovative di celle al litio costituite dai materiali catodici più promettenti in combinazione con gli elettroliti innovativi a base di liquidi ionici e anioni borato. L'attività di ricerca sull'utilizzo del legante a base di chitosano è stato effettuato su elettrodi a base di LiFePO_4 (LFP) operanti in mezzo acquoso. Per confronto gli elettrodi di LFP con lo stesso legante sono stati testati anche in elettrolita organico.

Per quanto riguarda i separatori per batterie sono stati studiati sia sistemi gelificati, che reticolati che allo stato solido. Si è ottimizzato il processo di ottenimento dell'elettrolita polimerico gelificato (GPE). Tale ottimizzazione ha riguardato la composizione della miscela EC/DMC usata per dissolvere il polimero fluorurato e l'aggiunta di uno step di lavaggio che hanno portato a raggiungere conducibilità ionica dell'ordine di 10^{-3} S/cm. Si è infine proceduto al rigonfiamento dei GPE con gli elettroliti innovativi a base di liquidi ionici e anioni borato. Sono stati realizzati sistemi fotoreticolati a base polietilenossidi e metacrilati ad elevata conducibilità ed estesa finestra di stabilità elettrochimica. Sono stati realizzati e valutati sistemi elettrolitici completamente solidi a base di ceramici altamente conduzione ionica e sistemi ibridi polimero-ceramici, testati principalmente in celle a base litio. Sono stati caratterizzati elettroliti contenenti sali di ammonio quaternari come additivi per controllare la formazione delle dendriti. La reattività del litio non ha permesso caratterizzazioni ex situ per la valutazione dei diversi SEI formati all'interfase. Sono stati inoltre condotti studi relativi alla modifica di separatori commerciali, sempre allo scopo di migliorare l'interfase con il litio metallico.

Per quanto riguarda gli anodi sono state realizzate nanostrutture ibride silicio-carbonio utilizzando come fonte di carbonio materiali di scarto dell'agricoltura. In prima battuta si è scelto di lavorare sulle bucce di riso. In particolare, ci si è focalizzati sull'effetto di diversi acidi e basi a concentrazioni crescenti, e sulla pirolisi diretta e successiva riduzione magnesio-termica senza solvente. Dopo una prima caratterizzazione chimico-fisica mediante RaggiX e SEM sono state eseguite misure elettrochimiche per validare il più efficiente processo di conversione di questa matrice naturale in materiale elettrodico. Sono stati ultimati i test di caratterizzazione interfacciale dei sia per il composito a base di silicio che per il composito a base di Fe_3O_4 . È

inoltre stata effettuata un'analisi tramite spettroscopia Raman ex-situ su elettrodi a diversi stati di carica anche per il composito del silicio. Sono inoltre stati effettuati test di compatibilità in cella completa per entrambi i compositi a base di silicio o di ferro. Sono stati definiti opportuni protocolli di preparazione ed ottimizzazione dei film elettrodici a base di materiali carboniosi (mesoporosi e nanostrutturati) sintetizzati anche a partire da varie fonti di scarto e materiali catodici, relativo bilanciamento del loading di materia attiva e studio di fattibilità tramite sviluppo di prototipi di celle litio e/o sodio ione/metallico su scala da laboratorio di dimensioni massime 10 cm².

Le attività di ricerca su batterie al litio metallico si sono concentrate sull'analisi post mortem dei substrati metallici (rame e acciaio modificati superficialmente mediante la tecnica LIPSS e ricoperti di film polimerici compositi contenenti sali di litio) usati come elettrodi negativi lithium-less tecniche microscopiche, spettroscopiche ed elettrochimiche e sono state assemblate delle celle complete a litio metallico di tipo anode-less usando elettrodi commerciali.

L'attività condotta in vampo teorico si è concentrata da una parte sulla modificazione della composizione del sito del Ni con Fe e Ru, al fine di aumentare la covalenza del legame TM-O e quindi migliorare la capacità reversibile ad elevati voltaggi. Le proprietà strutturali ed elettroniche di $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ e $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ru}_{0.125}\text{O}_2$ sono state descritte al livello di teoria DFT+U-D3(BJ), anche in presenza di vacanze di Mn. Da parte dell'elettrolita sono stati studiati due elettroliti polimerici solidi studiando l'interazione atomistica della superficie e sulle prime fasi della formazione dell'interfase elettrolita /elettrodo metallico di Na. L'adsorbimento è stato calcolato sia nel vuoto che in acetonitrile. Le energie di adsorbimento indicano che l'adesione al sodio metallico dei due polimeri sono comparabili.

Per quanto riguarda i sistemi litio-ossigeno è stato caratterizzato un catalizzatore a base di diossido di stagno supportato su carbonio. Le prove sperimentali hanno riguardato la determinazione della frazione di perossido di idrogeno attraverso misure effettuate in semicella attraverso l'utilizzo di un "ring electrode". Inoltre, si è effettuata una caratterizzazione attraverso misure di voltammetria ciclica e voltammetria a scansione lineare a diverse velocità di scansione e utilizzando un elettrodo rotante per determinare il meccanismo di reazione in presenza e in assenza di catalizzatore. È proseguito lo studio dell'utilizzo di polimeri processabili in acqua come componenti di batterie Li/O₂. In particolare, è stato valutato l'effetto della modifica del separatore con pullulano, per ridurre il cross-over dell'ossigeno dal reparto catodico al litio metallico. Inoltre, sono stati realizzati e caratterizzati per via elettrochimica prototipi di celle Li/aria con catodi basati su biochar derivata da lignina e legante a base di leganti acquosi.

Per quanto riguarda le applicazioni second-life, si è proceduto alla valutazione dei benefici della gestione dei veicoli tramite algoritmi di ottimizzazione sia in termini di design che di emissioni di CO₂. I risultati mostrano una diminuzione del 15% rispetto al caso base riferito al processo di ricarica senza alcun sistema di accumulo stazionario. I risultati confermano la centralità della valutazione a lungo termine dei parametri tecnico-ambientali per l'adozione di sistemi di accumulo stazionari in casi applicativi di interesse. Sono state portate a compimento le attività di progettazione del BMS, rispettando le specifiche definite in collaborazione con ENEA nei precedenti semestri. Sono state fatte realizzare le schede stampate per il supporto delle celle e per la sezione di potenza e controllo da inserire nel rack. È stato quindi completato il prototipo di modulo batteria a 48 V composto con le celle in second life ricevute e sono stati eseguiti tutti i test di validazione al banco dell'hardware e della prima versione di firmware.

WP2

Nell'ultimo semestre sono state completate tutte le attività sperimentali e di modellazione. Per l'accumulo con moduli cementizi, è stata effettuata una caratterizzazione termica preliminare in temperatura, con ciclaggio termico di carico e scarico tra i 200 ed i 400°C con Solteca Air, di tre provini in calcestruzzo con tubo immerso e PCM stabilizzato in forma fino al 10 wt%. Sono stati realizzati 3 moduli dello stesso materiale di

dimensioni compatibili con un reale elemento di accumulo e caratterizzate termicamente mediante Solteca3 e quindi effettuata: analisi dei costi, modellazione numerica, progettazione preliminare di un modulo di accumulo termico contenente più elementi ed LCA. Per l'accumulo con PCM è stata effettuata la caratterizzazione termica (200-280 °C) di un modulo qui realizzato contenente 300 kg di sali solari e scambiatore immerso a tubi alettati, accoppiato a Solteca3. Per tale tecnologia è stata effettuata: analisi dei costi, modellazione numerica e analisi tecnico-economica su casi di studio rappresentativi in ambito industriale ed agro-alimentare. Per l'accumulo termochimico è stato realizzato e testato l'apparato sperimentale con cui è stata effettuata la caratterizzazione della coppia CaO-mayenite/CaCO₃ in condizioni reali di pressione e temperatura (900 °C, 3 bar) utilizzando materiale per il quale è stato selezionato un processo di sintesi ottimale e sono stati inoltre sviluppati e validati modelli cinetici dei sistemi termochimici selezionati, nonché la progettazione di massima dell'unità di stoccaggio per integrazione con utenze reali con la stima preliminare dei costi ed infine calcolata e sperimentata la densità di accumulo effettiva. Sono state condotte le consuete attività di disseminazione, attraverso la redazione di report, 7 articoli per rivista internazionale; partecipazione a Solar Paces con 2 contributi e partecipazione a ExCO meeting IEA ES TCP.

WP3

Nell'ultimo semestre le attività sono proseguite su tutti i temi afferenti al WP specifico: Power-to-Gas/Liquid (P2G/L), integrazione delle tecnologie con sistemi di generazione elettrica innovativi, produzione di idrogeno con processi innovativi.

Relativamente alle tecnologie P2G/L, è stato svolto uno studio economico, considerando più configurazioni impiantistiche, che ha portato alla valutazione del costo specifico di produzione del prodotto finale. Inoltre, si è dato avvio alla procedura di acquisizione di un sistema Power to Gas costituito da un elettrolizzatore e da un metanatore, alloggiati all'interno di due container metallici ISO20, facilmente movimentabili e adatti al trasporto su diverse tipologie di mezzi. Con riferimento alla bio-metanazione in -situ è stata conclusa la valutazione dei risultati del processo di biometanazione del periodo 2020-2021 evidenziando che la configurazione sperimentale adottata (GSTR) non consente di solubilizzare nella fase liquida tutto l'idrogeno iniettato per ridurre a CH₄ la CO₂ prodotta durante il processo di digestione anaerobica; si è poi proceduto ad una ulteriore ottimizzazione del processo allo scopo di produrre una miscela di H₂:CH₄ priva di CO₂, individuando nel carico organico della scotta il parametro chiave. Per quanto riguarda la sintesi di metanolo e DME, è stato acquisito il sistema catalitico per la sintesi in pressione: l'impianto è stato positivamente collaudato per il lavoro fino alla pressione di 50 bar e alla temperatura di 320 °C, e sono stati fatti test di sintesi di metanolo e DME.

Relativamente alle attività sulla fuel-flexibility, e più in particolare sull'impianto AGATUR, il sistema di accumulo e alimentazione idrogeno è stato installato ed è stato effettuato il collaudo statico; i sistemi di analisi gas installati nelle sezioni di aspirazione e scarico della microturbina sono stati collaudati e messi in marcia; il sistema di controllo dell'impianto è stato avviato e reso operativo nelle sue componenti hardware e software; sono stati effettuati i test fino ad un contenuto di idrogeno del 48%, anche in condizioni fluttuanti. Relativamente alle attività su ROMULUS, sono state effettuate simulazioni LES di una condizione al 100% di H₂ caratterizzata da una dominante acustica.

Relativamente alle attività sul sistema ibrido di generazione elettrica a CO₂ supercritica e accumulo termico, in seguito alla ridefinizione del layout di sistema e degli stati dimensionali e alla conseguente revisione del dimensionamento dei turbo-gruppi, le curve caratteristiche delle turbomacchine fornite da Roma Tre sono state integrate nel simulatore numerico realizzato in ambiente ChemCAD mediante l'implementazione di specifici moduli software per eseguire simulazioni di processo in quattro configurazioni operative rilevanti, per poter poi definire la strategia di controllo per gestire la transizione tra i corrispondenti stati dimensionali.

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno da fonte rinnovabile, sono state sviluppate e validate su scala di laboratorio soluzioni innovative per i 4 diversi processi proposti, alternativi all'elettrolisi alcalina e PEM, individuando le condizioni operative di interesse, identificando materiali reagenti e strutturali adatti, sviluppando e testando reattori di laboratorio, anche in prove di lunga durata (per i processi di tipo elettrochimico). Sulla base dei risultati ottenuti, per 3 di questi processi sono state effettuate analisi tecnico-economiche preliminari che hanno permesso di stimare un costo di produzione compreso tra 4 e 9 €/kg (in funzione del tipo di processo e del costo dell'elettricità) con prospettive di riduzione nei prossimi anni.

Con riferimento alle attività di disseminazione la pandemia ha drasticamente ridotto la partecipazione ad eventi e conferenze internazionali; come per il 2020, si sono avute diverse iniziative virtuali (webinar e workshop tematici, congressi), mentre le partecipazioni di persona ad eventi nazionali sono lentamente riprese.

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: ulteriori dati operativi relativi all'esercizio di impianti reali alimentati con miscele di gas naturale ed idrogeno sono stati consegnati ad ENEA per analizzarli.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
ENEA	WP1 LA 1.27: Nel corso del secondo semestre, invece, si è passati a verificare l'effetto del doping sulle proprietà elettrochimiche di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$. Allo scopo, sono stati sviluppati 6 ulteriori materiali che incorporavano nella loro struttura un 3% di ferro. I materiali ottenuti sono stati, poi, studiati mediante tecniche di caratterizzazione chimico-fisica, quali diffrazione di raggi X, spettroscopia Raman e microscopia elettronica e tecniche di caratterizzazione elettrochimiche, come le ciclazioni galvanostatiche. LA1.28: Nel corso della terza annualità sono stati preparati elettrodi anodici con dimensioni e caratteristiche idonee all'impiego in batterie a bottone (coin cells) e sono stati caratterizzati in cella. Come già descritto nei rapporti precedenti sono state sviluppate due famiglie di elettrodi ottenute per deposizione fisica da fase vapore (cracking del metano) di carbon nanowalls (CNW) su substrati di Carbon Paper (CP), un materiale costituito da fibre di carbonio compresse e su substrati sacrificali di schiuma di Ni (NiF). A seguito della crescita dei CNW i due tipi di elettrodo, Carbon paper ricoperti di nanowalls (CPCNW) e le schiume di nichel ricoperte di Nanowalls (NiFCNW) sono stati infiltrati con una sospensione di nanoparticelle di Si. Una seconda crescita è stata infine effettuata con lo scopo di ricoprire ed inglobare il Si prevenendo e limitando fenomeni di frammentazione. Il processo di crescita dei CNW è stato caratterizzato mediante analisi spettroscopica dell'emissione ottica da parte del plasma. Gli elettrodi sono stati infine caratterizzati in batterie a bottone in termini di capacità e ciclabilità. LA1.29: Nell'ultimo semestre del 2021 sono state effettuate delle prove per verificare la stabilità del catodo di formula $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ con elettroliti a base di liquidi ionici puri. Gli elettrodi così testati in celle con anodo al sodio metallico hanno fatto registrare valori di capacità specifica molto bassi (non superiori ai 25 mah/g) rispetto all'elettrolita tradizionale, con il quale il catodo esibiva valori di capacità specifica superiori ai 100 mah/g. Molto probabilmente i bassi valori capacità specifica ottenuti

sono imputabili ad una scarsa bagnabilità del catodo da parte dei liquidi ionici, che riduce pertanto la porzione di catodo che è capace effettivamente di lavorare. E' stato pertanto analizzato il comportamento di elettroliti composti formati cioè da una miscela a base di liquidi ionici e solvente organico. I risultati sono ancora in corso di valutazione.

LA1.30: Si è studiato il processo di deposizione CVD del carbonio sui nanofili di silicio, al fine di formare una interfase che agevoli la conducibilità elettronica lungo i fili e parzialmente ostacoli la deformazione del silicio nel corso del processo di alligazione, utilizzato il medesimo apparato per CVD utilizzato per le crescite di silicio. Lo studio è stato inizialmente condotto su lamine di silicio di dimensione approssimativa pari a 0.5cm^2 , ottenute da un wafer (100) con doping di tipo n. Prima di essere introdotte nel forno, le lamine sono state sottoposte ad etching con una soluzione 1%vol di acido fluoridrico in acqua distillata, risciacquate ed asciugate velocemente. La durata dell'etching è stata oggetto di ottimizzazione. L'avvenuta deposizione del carbonio è stata verificata e quantificata con esami di spettroscopia di fotoemissione elettronica (XPS). Definite le condizioni ottimali per depositare un film su wafer di silicio perfettamente cristallino e con superficie completamente liscia, sono stati eseguiti i primi tentativi di crescere carbonio su nanofili a partire da tali condizioni operative.

LA1.31: Al fine quindi di migliorare le proprietà degli elettrodi preparati a partire da idruri metallici sono state effettuate ulteriori prove partendo da polvere di idruro di magnesio. In particolare, l'idruro di magnesio è stato macinato in presenza di Fe e di Nb_2O_5 . Questi composti infatti sono utilizzati per implementare le proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno, poiché migliorano le cinetiche di reazione. I campioni prodotti sono stati e caratterizzati dal punto di vista microstrutturale (Microscopia Elettronica a Scansione, Diffrazione di Raggi X), è stata valutata l'area superficiale e sono state effettuate misure elettrochimiche in celle $\text{Li/LiPF}_6/\text{Idruro}$ mediante cicli galvanostatici.

LA1.32: Nel corso di questo secondo semestre (2021) sono state prodotte nuove membrane elettrofilate meccanicamente stabili a base della miscela dei polimeri policaprolattone (PCL) e poliacrilonitrile (PAN) a differenti concentrazioni (90:10/70:30/50:50). Per ogni combinazione di polimeri sono stati prodotti tre diversi campioni in condizione di umidità relativa controllata al 40 % e al 30%. Le nuove membrane polimeriche sono state testate per valutarne l'efficacia come separatori nelle batterie litio-ione mediante misure di impedenza spettroscopica ed elettrochimiche.

LA1.33: Nel corso delle attività inerenti alla linea WP1 – LA7 (elettroliti per batterie sodio-ione), relativamente al 2° semestre 2021, sono stati selezionati i liquidi ionici EMIFSI e $\text{N}_{1114}\text{FSI}$ per lo studio riguardo la compatibilità con elettrodi ad intercalazione per ioni sodio. I suddetti liquidi ionici sono stati utilizzati in qualità di solventi nella formulazione di elettroliti (unitamente al sale di sodio NaTFSI) che sono impiegati nella realizzazione di celle elettrochimiche (coin-cell). Queste ultime sono costituite da sodio metallico, e elettrodi carboniosi *hard-carbon* e $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (selezionati, rispettivamente come materiale anodico e catodico). La compatibilità dei suddetti elettrodi, rispetto agli elettroliti a base dei liquidi ionici selezionati, è stata investigata mediante voltammetria ciclica (studio del processo di intercalazione degli ioni sodio), spettroscopia di impedenza complessa e test di carica/scarica a differenti regimi di corrente. Le prestazioni delle celle $\text{Na}/\text{hard-carbon}$ e $\text{Na}/\alpha\text{-NaMnO}_2$ sono state valutate in termini di capacità specifica, efficienza coulombica e ritenzione di capacità.

LA1.34: Durante questo periodo, i nastri elettrodi preparati nel primo semestre sono stati testati in semi-cella verso litio-metallico. Durante il primo semestre, infatti, si era puntato all'ottimizzazione della qualità di stampa soprattutto nel caso di alto carico di materiale attivo. Tenendo conto delle informazioni ricevute dalle performance degli elettrodi in dispositivo, sono state effettuate ulteriori modifiche/ottimizzazioni degli inchiostri. Con i nuovi inchiostri sono state eseguite prove di stampa e sono stati realizzati nuovi strati elettrodi. Questi sono stati nuovamente provati in dispositivo fornendo importanti conclusioni sulla preparativa e, in particolare, sull'impiego di alcune tecniche di miscelazione, dimostrandosi particolarmente efficaci con i materiali anodici ma alterando invece le performance dei materiali catodici.

LA1.35: Nell'ultimo semestre della terza annualità sono state realizzate e testate due batterie litio-zolfo con struttura bipolare da 200 e 500 mAh. Dopo aver testato gli elettrodi in celle a bottone per valutarne la capacità è stato dimensionato il modulo di cella bipolare che costituisce l'unità base delle due batterie. La cella bipolare è formata da due catodi, due separatori ed un anodo di litio metallico. Per la realizzazione della due batteria da 200 e 500 mAh sono occorse rispettivamente 2 e 4 di questi moduli. Utilizzando l'attrezzatura descritta nel precedente rapporto tecnico, sono state realizzate le due batterie litio zolfo. Le celle sono state sottoposte a caratterizzazione elettrochimica al fine di valutare le prestazioni delle batterie in termini di capacità, tensione di cella, e ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli.

LA1.36: Nel secondo semestre dell'ultimo anno del AdP 2019-2021 è stato sintetizzato il materiale catodico per batterie sodio-ione di formula $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$, già oggetto di studio negli anni precedenti, in quantità di un kg. Al fine di valutarne le caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche, il materiale è stato caratterizzato tramite diffrazione per confermarne la struttura chimica e le prestazioni come catodo sono state valutate tramite ciclazioni galvanostatiche.

LA1.37: Con l'attività del secondo semestre, in prosecuzione del semestre precedente, è stato raggiunto l'obiettivo la realizzazione di pouch cell LiFePO_4 / Grafite con capacità di circa 50 mAh. Per l'ottenimento dell'obiettivo sono state realizzate pouch cell con l'assemblaggio di 2 o 3 elettrodi anodici e altrettanti catodici, ricavati con inchiostri ottenuti usando l'acqua come solvente. L'impegno sperimentale, nel corso del semestre, è stato incentrato a ridurre la resistenza interna al trasferimento di carica agendo sulla quantità di elettrolita, sull'ottimizzazione della composizione degli inchiostri, sulle condizioni di vuoto e sul perfezionamento della tecnica di montaggio della cella stessa per l'ottenimento della capacità sopra indicata.

LA1.38: In questo semestre è stata acquisita parte della componentistica necessaria a realizzare il contenitore e sono state caratterizzate le celle che ne faranno parte. Parallelamente è stato definito il test da effettuare con il primo modulo che sarà realizzato da Pisa, realizzato con le celle che sono state preventivamente caratterizzate in Enea. Il test ha permesso di capire che le procedure sviluppate per caratterizzare le singole celle componenti un modulo sono utili a convalidare i risultati ottenuti sul modulo finale.

LA1.39: Nel corso del secondo semestre di progetto, sono state condotte le consuete attività di monitoraggio e partecipazione alle reti interazionali su batterie e accumulo di energia. Sono state organizzate, come ogni anno, le sessioni dedicate alla diffusione dei risultati della ricerca di sistema durante il congresso Nanoinnovation a Roma.

Nell'ambito dell'attività all'interno di ETIP Batteries Europe si è concluso il processo di scrittura e revisione delle roadmap dei diversi segmenti della catena del valore delle batterie e di un documento dedicato alla digitalizzazione. Data la crisi covid non si è potuto partecipare a congressi e conferenze.

WP2

LA2.10: l'attività, relativa ad accumulo termochimico ad alta temperatura, ha riguardato la caratterizzazione della reazione di carbonatazione, che è stata estesa a pressioni di CO₂ diverse dall'unità ed è stata investigata a pressioni parziali di CO₂ pari a 0.05, 0.07, 0.10, 0.15 e 1 atm, variando la temperatura da 600 a 700°C: dalle prove è emerso che a 700°C l'incremento della pressione parziale di CO₂ comporta un aumento della conversione di CaO, mentre a 600°C non si notano effetti sensibili sulla resa di reazione al variare della pressione di CO₂. È stata effettuata un'indagine sulle proprietà chimico-fisiche del materiale, necessarie allo sviluppo di modelli cinetici di reazione e dei fenomeni di trasporto e all'individuazione delle condizioni operative ottimali, anche con lo studio dell'area superficiale specifica del materiale sintetizzato e delle sue proprietà termiche (calore specifico). Inoltre, sono stati considerati diversi metodi di pellettizzazione ed è stata proposta una tecnica per la realizzazione di polveri pellettizzate di forma sferica. Infine, allo scopo di caratterizzare la prestazione della coppia reattiva CaO-mayenite/CaCO₃ in condizioni operative realistiche, sia in termini di quantitativi di materiale utilizzato, che di temperatura e pressione, nell'ambito della presente annualità è stato progettato, acquisito e assemblato un circuito sperimentale in Inconel, idoneo al testing di sistemi reattivi gas-solido ad alta temperatura (fino a 900°C) e a pressione superiore a quella atmosferica ($P < 8$ atm). Il circuito, principalmente costituito da un reattore a letto solido, è stato applicato per la validazione dei modelli teorici implementati nell'ambito del PTR 2019-2021, sviluppati dall'Università La Sapienza di Roma, finalizzati all'analisi di dettaglio delle fasi di carica e scarica termica dei sistemi termochimici in esame. Il reattore è stato riempito con i pellets di CaO-mayenite/CaCO₃ (75/25 % w/w) sintetizzate nell'ambito del presente lavoro e messo in funzione per la realizzazione di prove preliminari, fino a 700°C e 3bar.

LA2.12: Dopo la realizzazione dei tre elementi di accumulo in calcestruzzo da 0.150 metri cubi circa di volume con diverse percentuali di materiale a cambiamento di fase stabilizzato in forma (SS-CPCM), essi sono stati sottoposti ad una caratterizzazione termica completa ed i loro comportamenti termici sono stati analizzati in condizioni operative reali simulate attraverso l'impianto sperimentale Solteca3, già brevemente descritto in LA1. Anche in questo caso, all'interno del calcestruzzo è stato annegato un modulo di scambio termico realizzato con tubazione in AISI 316, DN16 (diametro esterno di 16 mm e spessore di 1 mm, diametro interno di 14 mm), per una lunghezza complessiva di 12 m. In questo scambiatore è stato fatto scorrere il Therminol 66, più stabile rispetto agli oli minerali precedentemente considerati, per permettere il riscaldamento ed il raffreddamento del modulo stesso (carico/scarico) anche in condizioni cicliche. Sono stati infine valutati i costi associati alla realizzazione di singoli elementi e del sistema modulare, cioè un insieme di elementi di accumulo posti in serie o in parallelo in numero appropriato alle esigenze dell'utenza.

LA2.15: Il prototipo ottimizzato di elemento di accumulo a calore latente contenente circa 300 kg di sali solari utilizzati come PCM, è stato sottoposto ad una completa caratterizzazione termica utilizzando l'impianto sperimentale denominato Solteca3 presente nel CR ENEA Casaccia. Questa caratterizzazione è stata incentrata su: prove cicliche di carico e scarico del componente, prove di riscaldamento e raffreddamento prolungate allo scopo di esaminare il comportamento del sistema di accumulo, fino alle

condizioni stazionarie sia in carica che in scarica. I dati sperimentali sono stati analizzati e messi a confronto con quelli del primo prototipo, ricavati nella campagna sperimentale della LA2.2. A valle della sperimentazione, è stata effettuata una progettazione preliminare di un modulo di accumulo termico contenente più elementi di accumulo ed è stata implementata un'analisi dei costi per l'elemento e per il modulo. A differenza di quanto ricavato in LA2.7, in questa LA, l'analisi dei costi si è avvalsa anche delle prove sperimentali, ove l'output di LA2.7 disponeva delle sole analisi numeriche previsionali, oltre ovviamente dei dati sperimentali ottenuti nella LA2.2.

LA2.18: è stata svolta un'analisi comparativa tra il sistema reattivo per l'accumulo termochimico sintetizzato, costituito da CaO-mayenite in rapporto ponderale 75/25, e un secondo materiale, ottenuto caricando una frazione maggiore di CaO sul supporto, per identificare il contenuto di fase attiva ottimale che possa garantire al contempo una elevata densità di accumulo di energia e una buona stabilità chimica sotto cicli di scarica/carica termica. Il nuovo materiale è stato preparato seguendo la procedura di sintesi consolidata nelle precedenti annualità, con un caricamento di CaO su supporto inerte pari a 91.5/8.5. I due materiali, denominati B75/25 e C91.5/8.5, sono stati preparati sotto forma di pellets e sono stati sottoposti a cicli di carbonatazione/calcinazione sia in termobilancia, sia in un reattore a letto fisso su scala di laboratorio appositamente realizzato allo scopo. L'analisi sperimentale è stata focalizzata sulla valutazione della resa della reazione di carbonatazione in diverse condizioni operative di temperatura e pressione (fino a 3 bar) e sul calcolo della effettiva densità di energia termica accumulata, oltre che sulla rilevazione della stabilità dei due materiali. Riguardo alle prove svolte sul reattore a letto fisso appositamente realizzato, le condizioni operative sono state variate per investigare l'effetto della temperatura (600-700°C), della pressione parziale della CO₂ (0.15-3 atm) e della pressione totale (1-3 atm) sulla conversione del CaO e sulla temperatura del gas in uscita. Per entrambi i campioni, l'aumento della temperatura di carbonatazione, da 600°C a 700°C, porta ad un incremento della conversione e ad un aumento della velocità di reazione. In particolare, per entrambi i materiali, a 600°C il valore della conversione si attesta mediamente tra 12 e 16 (% mol/mol), mentre a 700°C si riscontrano valori superiori al 20%.

LA2.21: sono state svolte attività di informazione, diffusione ed interazione che hanno dovuto affrontare i ricercatori per riunioni tecniche con i co-beneficiari, per workshop o congressi di interesse in modo da poter rendere il lavoro efficace ed omogeneo e poter divulgare il più possibile i risultati raggiunti, con un'effettiva partecipazione ed interazione con le parti accademiche ed industriali interessate. La presente attività ha incluso anche: pubblicazione di 3 articoli su rivista internazionale con IF di circa 3; partecipare al Congresso internazionale Solar Paces 2021 con 1 presentazione orale e sottomissione del contributo alla rivista internazionale AIP Conference Proceedings (Impact Factor: 0.4); lezione/seminario di 3 ore in lingua inglese (in modalità ibrida: contemporaneamente in "presenza" e trasmesso "in remoto", secondo regole vigenti) nell'ambito del corso Advanced Energy Conversion Systems, corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica, presso la Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale, Università La Sapienza di Roma, introducendo le tematiche dell'accumulo termico trattate in questo WP; partecipazione all' ExCO meeting della International Energy Agency Energy Storage Technology Collaboration Programme, anche con la descrizione delle tematiche qui trattate nelle loro newsletter dedicate all'argomento.

WP3

LA3.3 (Power-To-Gas/Liquid): è stata svolta un'analisi economica, andando a valutare il costo specifico di produzione del prodotto finale LCOX. Sono state considerate più configurazioni impiantistiche: un impianto PtG che alimenta con un blending al

20% H_2 /GN una caldaia industriale da 10 MW termici; un impianto PtM (Power To Methane) che produce metano sintetico da H_2 elettrolitico e da CO_2 proveniente dall'upgrading del biogas a bio CH_4 . Il costo specifico del gas prodotto con la tecnologia Power To Gas (PtG) è al momento ancora elevato poiché devono ancora essere affrontate barriere di tipo tecnologico ed economico.

LA3.5 (Power-To-Gas/Liquid): si è dato avvio alla procedura di acquisizione di un sistema Power to Gas costituito da un elettrolizzatore e da un metanatore, alloggiati all'interno di due container metallici ISO20, facilmente movimentabili e adatti al trasporto su diverse tipologie di mezzi. È stata altresì effettuata l'attività di analisi del rischio, l'inquadramento territoriale e le necessarie autorizzazioni all'installazione. È stata effettuata la progettazione definitiva ed esecutiva con il design delle apparecchiature e la verifica della loro integrazione dal punto di vista meccanico, elettrico, strumentale e di processo. Sono stati effettuati dei test sperimentali presso il costruttore con l'obiettivo di validare la reattività del catalizzatore e la progettazione eseguita. A causa della situazione legata alla crisi pandemica e al conseguente ritardo nelle forniture di componentistica elettronica non è stato possibile finalizzare la consegna della sezione prototipale e la sperimentazione del processo integrato.

LA3.11 (Power-to-Gas): metanazione biologica in-situ - ottimizzazione del processo. L'attività sperimentale di "Biometanazione in situ" nel corso del II semestre 2021 è stata finalizzata alla valutazione complessiva dei risultati del processo di biometanazione prodotti nel periodo 2020-2021. Una prima importante considerazione ha evidenziato che la configurazione sperimentale adottata (GSTR) non consente di solubilizzare nella fase liquida tutto l'idrogeno iniettato per ridurre a CH_4 la CO_2 prodotta durante il processo di digestione anaerobica, anche con l'utilizzo del ricircolo gassoso alla velocità di 8L/min. Si è quindi proceduto ad una ulteriore sperimentazione di ottimizzazione del processo allo scopo di produrre una miscela di $H_2:CH_4$ priva di CO_2 , individuando nel carico organico della scotta il parametro chiave. È stato ottenuto un biogas con un contenuto massimo di CH_4 compreso tra 80%-82%, e con valori di CO_2 prossimi allo 0, utilizzando una velocità di ricircolo gassoso di 6L/min. Inoltre, è stata completata l'analisi NGS della comunità microbiologica coinvolta nella sperimentazione precedente e i cui risultati sono stati riportati nella precedente sintesi di attività. Il risultato più significativo ha riguardato lo shift strutturale della comunità metanogena idrogenotrofa dal genere *Methanoculleus* al *Methanothermobacter*.

LA3.14 (Power-To-Gas/Liquid): nella parte finale della terza annualità è stato acquisito il sistema catalitico per la sintesi in pressione del DME da miscele gassose H_2/CO_2 . Il nuovo impianto è stato alloggiato nella Hall dell'edificio F40 e sono state avviate le procedure per l'esercizio in sicurezza dello stesso. In particolare, sono stati assegnati i lavori per l'allestimento delle linee dei gas e per la costruzione di una cappa che insista sull'intera superficie occupata dall'impianto, sì da creare una sorta di compartimentazione dell'area di lavoro. Sull'impianto sono state apportate alcune modifiche per poter effettuare prelievi, a scopi analitici, in diversi punti del processo, ovvero immediatamente all'uscita del reattore e dopo il condensatore del metanolo e DME. L'impianto è stato positivamente collaudato per il lavoro fino alla pressione di 50 bar e alla temperatura di 320 °C. Sono state effettuate le prime prove di sintesi del metanolo a tre diverse temperature ed a pressione variabile da 20 a 40 bar; il catalizzatore usato è stato un catalizzatore commerciale. In queste condizioni, come atteso, vi è stata produzione di metanolo. Per verificare la sintesi di DME è stato utilizzato un catalizzatore costituito dalla miscelazione meccanica di quello commerciale per metanolo e di uno di quelli usati per la sua disidratazione. Anche in questo caso sono state effettuate prove a tre diverse temperature ed a pressione fino a 40 bar.

LA3.27 (Integrazione P2G/Sistemi Generazione Elettrica Innovativi): fuel-flexibility – studi sperimentali e numerici AGATUR/ROMULUS. Relativamente alle attività sull'impianto AGATUR, il sistema di accumulo e alimentazione idrogeno è stato installato ed è stato effettuato il collaudo statico. I sistemi di analisi gas installati nelle sezioni di aspirazione e scarico della microturbina sono stati collaudati e messi in marcia. Il sistema di controllo dell'impianto è stato avviato e reso operativo nelle sue componenti hardware e software. Con riferimento alla parte software del sistema di controllo, tutti i sottosistemi dell'impianto AGATUR, (i) microturbina, (ii) sistema analisi gas inlet, (iii) sistema di analisi gas outlet, (iv) rampa gas naturale e (v) rampa idrogeno, sono stati integrati in un'unica piattaforma software realizzata dall'ENEA in ambiente LabView. È stata completata l'attività di manutenzione e ripristino del combustore Turbec della microturbina. È stato assemblato e installato sulla microturbina il combustore sperimentale ARI100 e sono attualmente in corso i test di accensione a gas naturale. Sono stati fatti test della microturbina con un contenuto di idrogeno fino al 48%, anche in condizioni di fluttuazione sinusoidale forzata.

Relativamente alle attività su ROMULUS, sono state effettuate simulazioni LES del bruciatore alimentato ad idrogeno in una condizione caratterizzata da una dominante acustica; in particolare, sono stati simulati due diversi livelli di turbolenza in ingresso, essendo questa non stata caratterizzata sperimentalmente.

LA3.33 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi): cicli a sCO₂ ibridizzati con sistemi di accumulo – analisi off-design e controllo. In seguito alla ridefinizione del layout di sistema e degli stati dimensionali (LA 3.31) e alla conseguente revisione del dimensionamento dei turbo-gruppi (LA 3.33), le curve caratteristiche delle turbomacchine fornite da Roma Tre sono state integrate nel simulatore numerico realizzato in ambiente ChemCAD mediante l'implementazione di specifici moduli software specificamente programmati in linguaggio VBA. Sono state quindi eseguite simulazioni di processo nelle quattro configurazioni operative rilevanti, denominate rispettivamente NOMINAL-POINT, PEAK-POINT, MINIMUM-LOAD e HEAT-PUMP (simulazioni a punto fisso) con l'obiettivo di calcolare le corrispondenti performance di sistema. I risultati di queste simulazioni, unitamente ai layout operativi dei turbo-gruppi e ai data-sheet dei principali componenti d'impianto, sono stati condivisi con Roma Tre come dati input per l'analisi tecnico-economica. A partire dalle simulazioni a punto fisso delle quattro condizioni operative sopra indicate, è stata definita la strategia di controllo per gestire la transizione tra i corrispondenti stati dimensionali, validandola successivamente con l'ausilio di simulazioni tempo-varianti effettuate in ambiente ChemCAD.

LA 3.51 Sono state ultimate le prove di lunga durata (migliaia di ore) eseguite sulla cella elettrolitica sviluppata nel presente progetto allo scopo di valutare la degradazione della capacità elettrocatalitica e della membrana in condizioni operative per utilizzo prolungato. Tale cella integra anodi prodotti attraverso rivestimento EPD con membrane anioniche commerciali.

LA3.52 Sono stati completati i test di lunga durata (1000 h) eseguiti in condizioni operative ottimizzate in monocelle MCFC operanti ad alta temperatura (650°C). Parallelamente, è stata svolta la campagna di testing della cella di elettrolisi Sviluppata per i test di elettrolisi a bassa temperatura (500 °C) volta alla raccolta di dati per la calibrazione dei modelli sviluppati nella parallela LA 3.56.

LA3.53 Nell'ultimo semestre del progetto le attività sono state concentrate sulla ripetizione di alcune prove sperimentali che hanno confermato i risultati ottenuti e le

	scelte dei materiali effettuate nel semestre precedente; inoltre, è stata completata l'analisi di processo e tecnico-economica del processo con riferimento al flow-sheet selezionato precedentemente. LA 3.54 È stato realizzato l'impianto progettato nel precedente periodo e testato sperimentalmente il reattore prototipale a geometria planare per il reforming del biogas a bassa temperatura (500-560 °C). Il reattore è stato testato con successo alimentando biogas simulato (miscela CH₄-CO₂ 50% v/v) e vapore con portate totali da 0,5 a 3,0 NL/min in modalità "sola reazione", ovvero sostituendo la membrana con un diaframma di acciaio impermeabile e focalizzando lo studio sulla caratterizzazione dell'elemento catalitico appositamente sviluppato per il reattore. È stata inoltre effettuata un'analisi tecnico economica preliminare per valutare il costo di produzione di idrogeno verde ottenibile utilizzando la tecnologia proposta in combinazione con impianti solari termici a concentrazione per la fornitura del calore di processo. LA 3.60 Per quanto riguarda le attività di disseminazione e comunicazione connesse ai processi di produzione di idrogeno rinnovabile svolte nell'ultimo periodo del progetto, sono di rilievo la partecipazione alle attività del programma di collaborazione tecnologica IEA Hydrogen, dell'Agenzia Internazionale per l'Energia, in particolare per l'avvio di un task sui processi di produzione di idrogeno rinnovabile, e alla European Fuel Cells and Hydrogen Conference (EFC21), nell'ambito della quale sono stati presentati alcuni lavori relativi al reforming a membrana del biogas e ai cicli termochimici.
UNIROMA1 WP1	LA1.68: Durante l'ultimo semestre è stato approfondito lo studio elettrochimico di celle al Li costituite dai materiali catodici sviluppati negli anni precedenti (spinelli LNMO Metal-doped e Li-rich) ed elettrolita commerciale LP30. I metalli di transizione (Fe, Cr o entrambi), in funzione della loro natura, conferiscono caratteristiche differenti al catodo senza però apportare vantaggi significativi rispetto allo spinello non drogato LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. Lo studio elettrochimico delle celle con i catodi arricchiti in Li ha mostrato in via definitiva una maggiore stabilità per ciclazioni prolungate. Infine, sono state considerate configurazioni innovative di celle al Litio costituite dai materiali catodici più promettenti in combinazione con gli elettroliti sviluppati nella linea di attività A.3, ovvero 0.3M [Pip_{1,201}][BOB] o 0.3M [Pip_{1,201}][DFOB] in LP71. A titolo di confronto, sono anche state studiate celle con gli stessi materiali elettrodici e miscele elettrolitiche addizionate del liquido ionico commerciale [Py_{1,4}][PF₆], già noto in letteratura. LA1.69: Durante l'ultimo semestre si è ottimizzato il processo di ottenimento in condizioni ambientali della membrana a base di PVDF-HFP che, in seguito a rigonfiamento in dry-box con l'elettrolita selezionato, porta all'ottenimento dell'elettrolita polimerico gelificato (GPE). Tale ottimizzazione ha riguardato la composizione della miscela EC/DMC usata per dissolvere il polimero fluorurato e l'aggiunta di uno step di lavaggio della membrana, che porta a percentuali maggiori di rigonfiamento. I gel preparati con la nuova procedura ottimizzata e rigonfiati con elettrolita commerciale LP30 hanno confermato valori di conducibilità ionica dell'ordine di 10⁻³ S/cm. Si è infine proceduto al rigonfiamento dei GPE con gli elettroliti innovativi (0.3M [Pip_{1,201}][BOB] e 0.3M [Pip_{1,201}][DFOB] in LP71) sviluppati negli anni precedenti e successiva caratterizzazione in celle al Li utilizzando materiali catodici ad elevato potenziale selezionati nella linea di attività A.1. LA1.72: Il secondo semestre del terzo anno è stato dedicato alla realizzazione di anodi a base di nanostrutture ibride silicio-carbonio utilizzando come fonte di carbonio materiali di scarto dell'agricoltura. In prima battuta si è scelto di lavorare sulle bucce di riso, già

	utilizzate in questo ambito, con la prospettiva di estendere lo studio ad altre matrici quali la trebbia della birra. Poiché la letteratura presenta risultati ampiamente variabili in base alla matrice naturale di partenza, si è partiti da una fonte commercialmente disponibile e si è affrontato uno studio sistematico dei possibili metodi di trattamento e purificazione. In particolare, ci si è focalizzati sull'effetto di diversi acidi e basi a concentrazioni crescenti, e sulla pirolisi diretta e successiva riduzione magnesiotermica senza solvente. Dopo una prima caratterizzazione chimico-fisica mediante RaggiX e SEM che ha mostrato che è possibile modulare finemente il rapporto C/Si, sono state eseguite misure elettrochimiche per validare il più efficiente processo di conversione di questa matrice naturale in materiale elettrodico. LA1.78: Le attività di ricerca su batterie al litio metallico protetto con chimiche elettropositive convenzionali o post litio si sono concentrate sull'analisi post mortem dei substrati metallici (rame e acciaio modificati superficialmente mediante la tecnica LIPSS e ricoperti di film polimerici compositi contenenti sali di litio) usati come elettrodi negativi lithium-less in batterie secondarie aprotiche al litio metallico. Tali elettrodi sono stati caratterizzati mediante tecniche di microscopia, spettroscopia e tecniche elettrochimiche per verificare le proprietà funzionali. Infine, sono state assemblate delle celle complete a litio metallico di tipo anode-less usando elettrodi commerciali a base NMA.
UNINA WP1	LA1.70: L'attività di ricerca svolta nell'ultimo semestre 2021 è stata incentrata sullo studio computazionale di due materiali catodici per applicazioni in batterie a ioni sodio. Partendo dai risultati ottenuti sul sistema $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.68}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, abbiamo modificato la composizione del sito del Ni con Fe e Ru, al fine di aumentare la covalenza del legame TM-O e quindi migliorare la capacità reversibile ad elevati voltaggi. Le proprietà strutturali ed elettroniche di $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$ e $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ru}_{0.125}\text{O}_2$ sono state descritte al livello di teoria DFT+U-D3(BJ), anche in presenza di vacanze di Mn. L'attività redox dell'ossigeno in questi ultimi sembra essere più marcata, in quanto è possibile formare complessi di diossigeno (superossido) nel sito della vacanza di Mn senza ulteriore ossidazione ad O_2. Le composizioni indagate sembrano quindi essere in grado di lavorare a voltaggi più elevati attraverso l'attivazione di meccanismi redox anionici e allo stesso tempo impedire il rilascio di ossigeno grazie all'aumentata forza di legame TM-O. Inoltre, sono stati caratterizzati i processi di adsorbimento e inserzione dello ione sodio all'elettrodo negativo. Anche in questo caso la superficie del TiO_2 anatase e' stata studiata con livello di teoria sempre DFT+U-D3(BJ). In particolare, e' stato valutato l'effetto del potenziale elettrostatico applicato sull'interazione sodio-TiO_2 e sulla inserzione del catione Na^+ nel reticolo dell'anatase, in funzione anche delle diverse terminazioni di superficie di nanostrutture di TiO_2 anatase.
UNITOV WP1	LA1.71: Gli elettroliti polimerici solidi (Solid polymer electrolytes, SPE) sono candidati promettenti per applicazioni di batterie basate sullo ione Sodio, ma l'interfaccia tra polimero ed elettrodo metallico è stata finora poco studiata. Una migliore comprensione dei fenomeni interfacciali, principalmente la degradazione dei polimeri, è essenziale per migliorare le prestazioni della batteria. Lo scopo di questo studio è di ottenere informazioni sull'interazione atomistica della superficie e sulle prime fasi della formazione dell'interfase di elettroliti solidi (solid electrolyte interphase, SEI) tra i polimeri ionicamente conduttivi e l'elettrodo metallico Na. Abbiamo studiato gli oligomeri di due polimeri candidati, considerati di maggiore interesse, ovvero polietere e poliesteri (poly(ethylene oxide) (PEO) e polyester poly(3-caprolactone) (PCL)). Abbiamo eseguito calcoli basati sulla teoria del funzionale densità (DFT) per studiare la stabilità e la struttura elettronica delle interfacce polimero/Na. L'adsorbimento è stato calcolato sia nel vuoto come caso limite che includendo l'effetto di solvatazione in acetonitrile. Diversi siti di adsorbimento sono stati testati per cercare le configurazioni

	del polimero sul metallo energeticamente favorite. Le energie di adsorbimento indicano che l'adesione al sodio metallico dei due polimeri sono comparabili. LA1.81: Nel secondo semestre 2021, si è proceduto alla valutazione dei benefici della gestione dei veicoli tramite algoritmi di ottimizzazione basati su metodologie MILP sia in termini di design (e.g. numero di colonnine da installare in funzione del numero di veicoli) che di emissioni di CO₂, anche considerando il confronto tra sistemi stazionari di batterie first-life e second-life. I risultati pongono in evidenza gli effetti positivi dell'adozione di batterie Second-Life in termini di emissioni di CO₂ secondo una diminuzione del 15% rispetto al caso base riferito al processo di ricarica senza alcun sistema di accumulo stazionario. I risultati confermano la centralità della valutazione a lungo termine dei parametri tecnico-ambientali per l'adozione di sistemi di accumulo stazionari in casi applicativi di interesse.
UNICAM WP1	LA1.73: Nell'ambito delle attività svolte nel secondo semestre del terzo anno sono stati ultimati i test di caratterizzazione interfacciale dei materiali in esame. Nello specifico, sia per il composito Si/CCDHC testato in semi-celle Li-ione, che per il composito Fe₃O₄/rGO testato in semi-celle Na-ione, è stato studiato in maniera approfondita il comportamento interfacciale tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica in funzione del potenziale, con successiva elaborazione dati e calcolo della funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento (DRT), al fine di valutare l'evoluzione e la reversibilità delle resistenze alle interfacce nell'arco di un singolo ciclo di carica/scarica. È inoltre stata effettuata un'analisi tramite spettroscopia Raman ex-situ su elettrodi a diversi stati di carica anche per il composito Si/CCDHC, al fine di valutare in maniera approfondita le variazioni strutturali durante un singolo ciclo di carica/scarica. I risultati di impedenza suggeriscono una reversibilità della cinetica di trasferimento di carica per il materiale Si/CCDHC, e un aumento della polarizzazione all'aumentare del grado di sodiazione per il materiale Fe₃O₄/rGO, a conferma dei dati ottenuti in precedenza. Sono inoltre stati effettuati test di compatibilità in cella completa per entrambi i compositi, nello specifico Si/CCDHC LFP per celle Li-ione e Fe₃O₄/rGO NFP. Infine, sono stati effettuati ulteriori test di compatibilità con elettroliti a base di liquidi ionici ed elettroliti polimerici (forniti da PoliTO) per il materiale Si/CCDHC, che hanno fornito dei primi risultati incoraggianti verso la transizione a sistemi solid-state.
POLITO WP1	LA1.74: Nel corso del secondo semestre del terzo anno di attività si è proceduto alla finalizzazione degli obiettivi di progetto. Nello specifico, l'unità di ricerca PoliTO-Gerbaldi si è focalizzata sulla definizione dei più opportuni protocolli di preparazione ed ottimizzazione dei film elettrodici a base di materiali carboniosi (mesoporosi e nanostrutturati) sintetizzati anche a partire da varie fonti di scarto e materiali catodici (sia prodotti a PoliTO che ricevuti dai partner di UniCAM ed ENEA), relativo bilanciamento del loading di materia attiva e studio di fattibilità tramite sviluppo di prototipi di celle litio e/o sodio ione/metallico su scala da laboratorio di dimensioni massime 10 cm². LA1.75: In questa linea di attività sono stati realizzati sistemi fotoreticolati a base polietilenossidi e metacrilati ad elevata conducibilità ed estesa finestra di stabilità elettrochimica. Queste proprietà sono state raggiunte tramite aggiunta di opportuni additivi e plasticizzanti per aumentare le prestazioni in termini di conducibilità, e test di validazione in celle su scala da laboratorio tramite tecnica di fotopolimerizzazione in situ direttamente sugli elettrodi. Nell'ultima parte dell'anno, a questa attività si è aggiunto lo sviluppo e relativa valutazione delle caratteristiche di sistemi elettrolitici completamente solidi a base di ceramici altamente conduzione ionica e sistemi ibridi polimero-ceramici, testati principalmente in celle a base litio. LA1.79: L'attività sperimentale del gruppo di Elettrochimica del Politecnico di Torino ha riguardato la caratterizzazione elettrochimica di un catalizzatore a base di diossido di

	stagno supportato su carbonio funzionalizzato C45 di tipo commerciale, per applicazioni catodiche nei sistemi litio-ossigeno. Le prove sperimentali hanno riguardato la determinazione della frazione di perossido di idrogeno attraverso misure effettuate in semicella attraverso l'utilizzo di un "ring electrode". Tali misure sono state effettuate in presenza e in assenza di catalizzatore ($\text{SnO}_2/\text{C45}$). L'analisi ha portato alla determinazione del numero di elettroni trasferiti durante la reazione di riduzione dell'ossigeno in presenza e in assenza di catalizzatore attraverso l'utilizzo della equazione di Koutecky-Levich. Inoltre, si è effettuata una caratterizzazione sempre in semicella attraverso misure di voltammetria ciclica e voltammetria a scansione lineare a diverse velocità di scansione e utilizzando un elettrodo rotante per determinare il meccanismo di reazione in presenza e in assenza di catalizzatore. Tale lavoro di ricerca è oggetto di una pubblicazione in fase di stesura che verrà sottomessa a breve.
UNIBO WP1	LA1.76: Nel corso del secondo semestre l'attività di ricerca si è concentrata sull'utilizzo del legante a base di chitosano in elettrodi a base di LiFePO_4 (LFP) operanti in mezzo acquoso per verificare se il calo di capacità osservato con il sodio titanio fosfato (NTP) fosse dovuto al legante o al materiale. Per confronto gli elettrodi di LFP con lo stesso legante sono stati testati anche in elettrolita organico. È stato completato il lavoro per la pubblicazione su Nanomaterials. LA1.77: Nel corso del secondo semestre l'attività di ricerca sulla linea LA77 è stata focalizzata sulla caratterizzazione elettrochimica di elettroliti contenenti sali di ammonio quaternari (NH_4PF_6, TMAPF_6, TEAPF_6 e TBAPF_6) come additivi per controllare la formazione delle dendriti. I mezzi elettrolitici studiati sono LP30, propilene carbonato e DOL/DME 1:1 w/w, questi ultimi due contenuti LiTFSI 1M. La reattività del litio non ha permesso caratterizzazioni ex situ per la valutazione dei diversi SEI formati all'interfase. E' stata tuttavia messa a punto la procedura per effettuare misure TEM in situ, possibili con uno strumento presente nel Laboratorio congiunto di Microscopia CNR-IMM e Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" di Bologna. Non è stato possibile effettuare tali misure entro la fine del progetto per motivi tecnici strumentali, ma sono in programmazione e verranno comunque effettuate e i risultati utilizzati per una pubblicazione. Sono stati inoltre condotti studi relativi alla modifica di separatori commerciali, sempre allo scopo di migliorare l'interfase con il litio metallico. LA1.80: Durante il secondo semestre 2021, nell'ambito della LA80- Prestazioni di componenti di batterie Li/O_2 a base di biochar e polimeri naturali, è proseguito lo studio dell'utilizzo di polimeri processabili in acqua come componenti di batterie Li/O_2. In particolare, per la sua intrinseca proprietà di barriera verso l'ossigeno, è stato valutato l'effetto della modifica del separatore con pullulano, per ridurre il cross-over dell'ossigeno dal reparto catodico al litio metallico. Inoltre sono stati realizzati e caratterizzati per via elettrochimica prototipi di celle Li/aria con catodi basati su biochar derivata da lignina e legante a base di leganti acquosi, come il pullulano e il polimero conduttore elettronico poli(3,4-etilenediosstiofene) polistirene solfonato (PEDOT:PSS).
UNIFI WP1	LA1.82: Nel secondo semestre 2021 sono state portate a compimento le attività di progettazione del BMS, rispettando le specifiche definite in collaborazione con ENEA nei precedenti semestri. Sono state fatte realizzare le schede stampate per il supporto delle celle e per la sezione di potenza e controllo da inserire nel rack a 19 pollici precedentemente acquisito, secondo l'architettura concordata con l'unità di ENEA, coordinata dall'ing. Pasquali. Dopo il montaggio, è stato quindi completato il prototipo di modulo batteria a 48 V composto con le celle EEG in "second life" ricevute e sono stati eseguiti tutti i test di validazione al banco dell'hardware e della prima versione di firmware. Sono attualmente in corso test funzionali sulla batteria completa, che

	dimostrano il corretto funzionamento del sistema, su cui è possibile implementare e verificare algoritmi evoluti di stima dello stato di carica e di salute.
UNIPG WP2	LA2.13: è stata terminata la progettazione preliminare di un modulo di accumulo termico con aggiunta di materiale a cambiamento di fase stabilizzato in forma (SS-CPCM) contenente più elementi base. Si è partiti dalla progettazione e verifica strutturale di un singolo elemento del nucleo completo attivo (il modulo) proposto da ENEA. Ciò ha riguardato la fase di design di singoli componenti metallici, così come quella di assemblaggio del singolo elemento del nucleo. La verifica oggetto del supporto ha contemplato la tenuta strutturale di un singolo elemento per azioni e forze agenti durante la manipolazione (zcarico e scarico) e quella legata alla fase di utilizzo dello stesso, quando è accoppiato ad altri elementi e al materiale di coibentazione all'interno del modulo completo. È stato osservato come la tenuta strutturale sia garantita anche con fattori di sicurezza molto significativi da un punto di vista numerico. Durante la fase di progettazione dell'elemento base e del modulo sono stati anche analizzati i possibili materiali da utilizzare per la coibentazione (soluzioni presenti nel mercato), per l'appoggio e l'isolamento termico del nucleo completo (pavimentazione resistente e isolante/refrattaria). Sono state inoltre illustrate le metodologie per lo sviluppo di uno studio LCA dell'intero modulo attivo, considerando prima gli elementi di base (calcestruzzo attivo a base dei Sali PCM), fino ai sotto-assemblaggi, ossia il singolo elemento attivo (basato sul suddetto calcestruzzo, sul tubo per lo scambio termico e sulla struttura di rinforzo in carpenteria metallica), per finire con il modulo completo di coibente e pavimento. Nel caso del calcestruzzo attivo è stato notato come i flussi di maggiore criticità ambientale sono legati all'uso della fibra di acciaio e quello del cemento, mentre i Sali PCM forniscono complessivamente un contributo inferiore al 20%. Per il modulo totale, i maggiori contributi sono dati dalle parti strutturali e dal coibente.
UNIPD WP2	LA2.14: lo scopo del presente lavoro è stato quello di realizzare un codice di calcolo, opportunamente semplificato, in modo da ottenere informazioni in tempo reale sull'elemento di accumulo termico in calcestruzzo, con la possibilità di integrare anche una certa percentuale di PCM. È stato quindi sviluppato un codice di calcolo a parametri concentrati in grado di effettuare l'analisi termica ed energetica del sistema di accumulo cementizio, al variare del tempo e delle condizioni di ingresso, al fine di valutare l'integrabilità di questa soluzione di accumulo con una potenziale utenza industriale. Il codice di calcolo è stato confrontato con i rilievi sperimentali disponibili per rendere anche possibile la stima dei parametri energetici e di gestione operativa. Il codice open-source in Fortran potrà essere utilizzato per la simulazione dell'impianto solare nel suo complesso. L'accordo del codice di simulazione con le prove sperimentali disponibili risulta molto buono, anche se occorrerebbe ulteriormente ampliare la base di riferimento sperimentale. I tempi di calcolo sono estremamente ridotti (dell'ordine di qualche secondo), il codice arriva a convergenza in modo molto rapido e questo rende possibile l'uso del codice di calcolo anche per applicazioni "in linea". In seguito al confronto con le prove sperimentali, il codice è stato opportunamente modificato, sulla base di una nuova geometria e di una nuova miscela di calcestruzzo. Il codice consente l'analisi dello stesso blocco di calcestruzzo, in cui sia stata aggiunta direttamente nella miscela una prefissata percentuale di materiale a cambiamento di fase (PCM). È stato riportato il confronto tra miscela base, con integrazione del 5% e del 10% di PCM, mostrandone le differenze. L'aumento della percentuale di PCM ha corrisposto ad un miglioramento delle prestazioni termiche, in particolare, a un aumento dell'energia termica scambiata.

POLIBA WP2	LA2.16: il presente lavoro ha riguardato lo studio modellistico di sistemi di accumulo termico a cambiamento di fase con l'analisi dei parametri fisici propri del problema partendo dal caso studio relativo al sistema di accumulo proposto da ENEA. In particolare, il sistema studiato consiste in un accumulo termico a sali solari dotato di uno scambiatore a fascio tubiero a serpentina nel quale il fluido termovettore scorre cedendo calore al materiale di accumulo. Il sistema è caratterizzato da due fasi distinte relative alla fase di carica energetica del sistema, ed alla fase di scarica. Scegliendo opportunamente il materiale di accumulo in relazione alle temperature operative dell'impianto/utenza è possibile sfruttare oltre al calore sensibile anche il calore associato al passaggio di fase del materiale, il calore latente. Durante la fase di carica il fluido termovettore cede calore al materiale di accumulo, il quale incrementa il suo contenuto energetico sia sotto forma di calore sensibile che di calore latente, subendo un passaggio di fase da solido a liquido. Viceversa, durante la fase di scarica il materiale di accumulo si trova ad una temperatura maggiore rispetto a quella del fluido termovettore cedendo calore. Anche in quest'ultimo caso, oltre al calore sensibile è presente una quota di calore relativa al passaggio di fase. Il presente work package è incentrato sullo sviluppo di un modello semplificato di predizione del comportamento del sistema includendo in esso la fenomenologia relativa allo scambio termico conduttivo, il passaggio di fase, e la presenza di effetti convettivi associati alla presenza di una fase liquida. Il modello è stato descritto nei suoi dettagli all'interno della presente relazione e successivamente validato. La natura del processo ha guidato la scelta di sviluppare due modelli distinti per la fase di carica e per quella di scarica, essendo il fenomeno non simmetrico.
UNIBA WP2	LA2.17: sono stati analizzati due casi reali, in cui viene utilizzato calore a bassa temperatura e con presenza di quantità significative di calore dissipato, in particolare da impianti di cogenerazione che potrebbero essere meglio eserciti se accoppiati ad impianti di accumulo termico. Sono stati considerati due stabilimenti lattiero caseari del Nord Italia, molto diversi tra loro sia per dimensione dell'impianto cogenerativo che per utilizzo del calore. I dati energetici disponibili nei due casi risultano essere piuttosto differenti, dando luogo ad una diversa impostazione delle analisi di fattibilità tecnico-economiche. In entrambi i casi si sono determinati gli intervalli temporali di richiesta termica non coperta dalla cogenerazione e si sono confrontati con durata degli intervalli temporali di calore dissipato e sulla relativa potenza termica istantanea dissipata, ottenendo così una potenzialità di accumulo termico utilizzabile. Attraverso una analisi dei costi di investimento dei sistemi di accumulo, e sulla base dei dati di domanda energetica, modalità di esercizio degli impianti di cogenerazione installati e relativi costi energetici (elettricità e gas naturale), è stata effettuata una analisi tecnico-economica per i sistemi di accumulo PCM proposti, con un confronto rispetto ad un classico accumulo sensibile, con serbatoio d'acqua. Infine, sono stati valutati i requisiti di partecipazione al mercato dei servizi di dispacciamento (MSD) attraverso l'abilitazione come UVAM, e le analisi di convenienza economica sono state affinate alla luce degli incentivi disponibili da un esercizio flessibile degli impianti di cogenerazione, anche combinato alla disponibilità di accumulo termico. È stato così possibile valutare il valore attuale netto (VAN) e il tasso interno di redditività (IRR) per un investimento in impianto di accumulo termico sfruttando il meccanismo di incentivazione dell'UVAM con e senza l'accumulo termico.
UNIROMA1 WP2	LA2.19: in questo periodo, la modellizzazione, precedentemente incentrata prevalentemente sulla fase di carbonatazione (fase di scarica), che costituisce lo step più lento del processo, è stata estesa alla fase di calcinazione (fase di carica), analizzando l'effetto delle principali variabili operative sulle performance di un'unità di accumulo di laboratorio. I risultati della modellazione sono stati confrontati con i primi risultati di una sperimentazione condotta da ENEA su un'unità di laboratorio. Nella seconda parte, la modellizzazione sia della fase di carica che della fase di scarica è stata applicata alla

	descrizione di un'unità full scala, dimensionata in modo da avere una capacità di accumulo dell'ordine di grandezza di 20-25 GJ.
UNIROMA1 WP3	LA3.7 (Power-to-Gas): le attività di ricerca nel secondo semestre del 2021 si sono focalizzate sullo sviluppo di un modello dinamico di un elettrolizzatore alcalino in ambiente Comsol Multiphysics, per ottenere un modello in grado di rappresentare non solo il processo di elettrolisi dal punto di vista elettrochimico ma che tenga anche conto dell'evoluzione della fase dispersa gassosa nelle due camere della cella elettrolitica. Il modello è stato quindi validato con i dati sperimentali raccolti in Casaccia, a valle dell'inizio delle relative attività sperimentali. Il modello è in grado di risolvere i 3 bilanci ed è in grado di analizzare l'influenza dei diversi parametri operativi (T, P, velocità di ingresso del reagente, geometria della cella, caratteristiche elettrochimiche, dimensione delle bolle di gas) sulla produttività della cella e sulla conversione del reagente acqua. Il modello sviluppato è basato su uno studio pregresso di letteratura, modificato sul caso ad hoc della cella dell'impianto pilota ubicato presso i laboratori di Enea Casaccia, e già validato in precedenza dagli autori che lo hanno sviluppato, su altri dati sperimentali di letteratura.
POLIMI WP3	LA3.9: Power-to-Gas: sperimentazione e modellazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione. Il Task 4 della linea di attività LA9 ha come obiettivo quello di verificare la possibilità di esercire il processo di metanazione in condizioni transienti. Sono stati quindi condotti dei test atti a esaminare la stabilità di un campione a base di rutenio e di uno a base di nichel dopo la diminuzione a gradino della velocità spaziale o dopo periodi di alimentazione di sola CO ₂ o di solo gas inerte, sia a caldo che a freddo. Da queste analisi non sono emerse criticità riguardanti la stabilità di entrambe le formulazioni catalitiche. Nel Task 5 è stata invece condotta una attività di modellazione preliminare di un reattore catalitico convenzionale raffreddato esternamente. L'analisi ha evidenziato la necessità di avere elevate capacità di scambio termico per gestire efficacemente l'esotermicità della reazione, garantendo al contempo l'instaurarsi di un profilo ottimale di temperatura lungo il tubo. Da ultimo, nel Task 6 sono stati preparati catalizzatori a base di Ru e Ni su supporti preformati idonei al caricamento in reattori strutturati, sulla base delle attività condotte nelle precedenti annualità.
UNICAGLIARI WP3	LA3.23 (Power-to-Gas/Liquid): studi modellistici delle tecnologie e progettazione degli esperimenti – validazione. In questa seconda fase della linea di attività LA-23 sono stati applicati i modelli numerici di simulazione per l'analisi delle prestazioni energetiche delle tecnologie P2G/L, sviluppati e validati nella precedente linea di attività LA-22, ai processi di sintesi del metanolo mediante idrogenazione catalitica della CO ₂ , con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da RES, integrati con differenti sistemi energetici per la produzione di energia elettrica con ridotte emissioni di CO ₂ . In questo contesto, sono stati sviluppati e validati diversi modelli numerici per la simulazione e l'analisi delle prestazioni dei sistemi di produzione dell'energia elettrica e della loro integrazione con il sistema power-to-power nel suo complesso. Si è proceduto inoltre ad individuare, attraverso il Design of Experiments, le relazioni fra le prestazioni dei processi di sintesi del metanolo ed i parametri operativi caratteristici del prototipo P2G/L in corso di installazione presso il centro ricerche Sotacarbo. Infine, è stata effettuata una analisi LCA preliminare dei processi power-to-power studiati.
UNIROMA3 WP3	LA3.32 (Integrazione P2G e sistemi di generazione elettrica innovativi): cicli a sCO ₂ ibridizzati con sistemi di accumulo – analisi off-design e tecnico-economica. Sulla base del nuovo schema d'impianto fornito da ENEA (attività LA3.31), si è proceduto alla sostanziale modifica di tutte le turbomacchine rispetto a quanto preliminarmente fornito con il rapporto tecnico relativo all'attività LA3.29. In particolare, sono stati nuovamente dimensionati e caratterizzati i compressori transcritico e supercritico e l'espansore, tenendo conto delle richieste d'impianto a carico nominale, di picco, di minimo tecnico

	e di accumulo. Come per la fase preliminare, si è proceduto al dimensionamento delle macchine utilizzando metodologie e modelli 1D e 2D sviluppati ad-hoc per turbomacchine radiali e assiali a CO₂ trans-critica e supercritica. Le migliori configurazioni sono state, poi, ottimizzate ed analizzate in condizioni nominali e fuori-progetto tramite metodi numerici tridimensionali ai volumi finiti. Le curve caratteristiche delle macchine sono state implementate da ENEA nel simulatore di impianto per poter fornire una più realistica analisi del sistema nelle condizioni fuori-progetto (LA3.31). Inoltre, sulla base dello schema di impianto e le ipotesi di esercizio forniti da ENEA (attività LA3.31), è stata effettuata l'analisi tecno-economica dell'intero sistema.
UNIPISA WP3	LA 3.55 Realizzazione degli ultimi campioni di membrane basate su polichetone funzionalizzato mediante reazione di Paal-Knorr con 1-(3-amminopropil)-imidazolo. Tutti i set di membrane realizzati sono stati consegnati a ENEA per i test prestazionali di conducibilità anionica e elettrochimica, allo scopo inoltre di valutare la riproducibilità del metodo di produzione messo a punto presso i laboratori del dipartimento di chimica e chimica industriale.
UNIROMA1 WP3	LA 3.56 Oltre a completare le attività di validazione dei modelli sviluppati nei precedenti semestri sulla base dei dati sperimentali raccolti da ENEA nella parallela LA 3.52, è stata svolta un'analisi di processo e tecnico economica per stimare il costo di produzione dell'idrogeno con il processo dell'elettrolisi del vapore in carbonati fusi.
UNISALERNO WP3	LA 3.57 È stato preparato l'elemento catalitico da alloggiare nel reattore pilota testato nella LA 3.54. Data la peculiarità del reattore progettato da ENEA, caratterizzato da una geometria piana molto sottile, la scelta del carrier è caduta su schiume in Ni-Fe, mentre la specie attiva è il Ni. Sono stati realizzati sia elementi effettivamente catalizzati, sia elementi costituiti dal solo carrier, in modo da consentire anche prove in assenza di reazione chimica volte alla caratterizzazione di aspetti fluidodinamici e di permeazione attraverso la membrana.
SOTACARBO WP3	A causa dei ritardi nell'assegnazione dell'affidamento della realizzazione dell'impianto prototipale presso SOTACARBO, il termine delle LA3.18 e 3.19 del 2020 è stato posticipato a fine 2021; dunque, esse si aggiungono alle LA inizialmente previste per il 2021. Si riportano comunque le attività svolte in queste LA nel quarto semestre del progetto. LA3.18 (Power-to-Gas/Liquid): progettazione dell'impianto pilota. Le attività della linea sono state completate entro il primo semestre 2021. LA3.19 (Power-to-Gas/Liquid): ottenimento delle autorizzazioni e adeguamento del sito e dei sistemi ausiliari per l'impianto pilota. Nel periodo di riferimento sono stati affidati i lavori per la realizzazione e l'adeguamento dei sistemi ausiliari e per l'esecuzione delle opere necessarie per l'installazione del prototipo: modifica del box compressori, impianto di adduzione gas all'impianto P2G/L, adeguamento dell'impianto elettrico. Le relative attività di realizzazione sono state eseguite nell'ambito della linea di attività 3.20. Nello stesso, si sono concluse le attività per l'ottenimento delle autorizzazioni, quali: presentazione della pratica SUAPE al Comune di Carbonia, che comprende la richiesta di modifica del Certificato di Prevenzione Incendi, adeguamento della classificazione delle zone a rischio esplosione e della valutazione dei rischi di fulminazione. Infine, dopo l'approfondimento effettuato sulla normativa ambientale, a livello nazionale e regionale, si è ritenuto opportuno interpellare gli organi competenti per una conferma sulla non assoggettabilità alle procedure di valutazione ambientale e di comunicazione di emissioni in atmosfera. LA3.20 (Power-to-Gas/Liquid): realizzazione dell'impianto pilota e sperimentazione. Nel periodo considerato, dopo aver concluso la fase di progettazione dell'impianto si è dato avvio alla fase di realizzazione dell'impianto prototipale e di tutte le opere accessorie necessarie al suo funzionamento. L'impianto, dotato di tutta la strumentazione avanzata per la caratterizzazione del processo è stato realizzato e installato nell'area della

piattaforma pilota. Sono stati realizzati, testati e collaudati tutti i sistemi ausiliari, quali: sistema di alimentazione gas, adeguamento impianto elettrico; piping di collegamento ai limiti di batteria stabiliti, modifica box compressori. Sono stati eseguiti i test sulle principali apparecchiature e strumentazioni dell'impianto prototipale che hanno dato esito positivo. Completata la fase di installazione dell'impianto prototipale è stata eseguita l'attività di commissioning sull'impianto e sugli impianti ausiliari.

Per quanto riguarda le autorizzazioni, sono stati ottenuti i pareri positivi sull'adeguamento del Certificato di Prevenzione Incendi (CPI) da parte dei vigili del fuoco e sull'autorizzazione ambientale. Inoltre, sono stati acquisiti i sistemi di sicurezza prescritti dagli organi competenti. In parallelo sono state concluse le prove di appoggio a supporto della sperimentazione prevista nell'impianto P2G/L: prove sull'impianto da banco XtL, il cui obiettivo è stato verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo; test di appoggio sull'impianto di cattura della CO₂, necessari per completare l'analisi globale del processo.

LA3.21 (Power-to-Gas/Liquid): analisi tecnico-economica nel contesto della Sardegna. Nella prima fase dello studio è stata svolta una accurata analisi del sistema di generazione elettrica della Sardegna, per caratterizzare in dettaglio la struttura, la consistenza e l'incidenza delle diverse tecnologie di generazione elettrica da combustibili fossili e da fonti rinnovabili. È stata analizzata la struttura e la consistenza degli impianti termoelettrici, con specifica attenzione ai principali poli di Fiume Santo, Portovesme e Sarroch, nonché degli impianti idroelettrici, degli impianti a bioenergie e degli impianti eolici e fotovoltaici. Sulla base di quanto emerso dall'analisi, è stata quantificata l'energia potenzialmente disponibile per la produzione di idrogeno e di combustibili verdi. Nel periodo di riferimento, a partire dai risultati dell'analisi del sistema regionale di generazione elettrica, è stata valutata la redditività di un impianto per la produzione di metanolo attraverso l'idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica in grado di utilizzare il surplus di produzione elettrica. Definita la taglia e tutti i parametri tecnici dell'impianto, sono stati valutati tutti i parametri economici e finanziari, grazie ai quali è stata quindi svolta l'analisi tecnico-economica, con la determinazione del flusso di cassa associato all'esercizio dell'impianto e la sua redditività nel corso della vita operativa. I parametri considerati nell'analisi di sensitività sono: il prezzo di vendita del metanolo, il prezzo di vendita dell'ossigeno, il prezzo di acquisto dell'energia elettrica, il valore dei crediti sulle emissioni di CO₂, i costi capitali totali, i costi operativi fissi e il fattore di utilizzo dell'impianto. Il prezzo di vendita del metanolo, il costo dell'energia elettrica e il fattore di utilizzo dell'impianto stesso sono i parametri che hanno il maggiore impatto sulla redditività dell'investimento che, affinché risulti sostenibile, necessita di un adeguato quadro normativo di sostegno della tecnologia.

LA3.39 (Power-to-Gas/Liquid): comunicazione, diffusione dei risultati e coordinamento attività SOTACARBO III Anno. Le attività di comunicazione e diffusione dei risultati svolte nel secondo semestre del 2021 sono state caratterizzate dalla ripresa di alcuni eventi in presenza. Nello specifico le principali attività hanno riguardato:

- la partecipazione alla International Pittsburgh Coal Conference il 20-23 settembre (online);
- la partecipazione al 17th Carbon Dioxide Utilisation Summit a Bruxelles il 27 - 28 ottobre (in presenza);
- la partecipazione alla Settimana della Scienza, conclusa con la Notte Europea dei Ricercatori nelle date 20-22-24 settembre, con seminari e laboratori svolti dai ricercatori Sotacarbo nelle scuole;
- l'organizzazione del workshop "Contributi per una roadmap per la transizione energetica della Sardegna" 28 - 29 settembre (in presenza);
- la partecipazione all'evento "Open Your Mine - Miniere aperte 2021" il 18

	dicembre (in presenza); • la pubblicazione di n. 13 articoli sulla rivista digitale Onlynaturalenergy.com; • la pubblicazione di n. 6 articoli su Sotacarbo.it; • la pubblicazione su Sotacarbo.it di n. 5 sintesi dei rapporti dell'International Centre for Sustainable Carbon; • la realizzazione di laboratori ad hoc nel programma Sotacarbo per le scuole. Nel periodo sono proseguite tutte le attività di coordinamento e di gestione tecnico scientifica del progetto.
--	--