

**PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2022-24 - RICERCA DI SISTEMA
ELETTRICO NAZIONALE**
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO ENEA

Tema - Titolo del progetto: 1.2 Progetto Integrato Tecnologie di Accumulo elettrochimico e termico.

Durata: 36 mesi

Semestre n. 1 – Periodo attività: 01/01/2022 – 30/06/2022

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

Il progetto è organizzato in 5 diversi WP (**WP1 Accumulo elettrochimico: materiali avanzati; WP2 Accumulo elettrochimico: sistemi innovativi; WP3 Accumulo elettrochimico: aspetti ambientali economici e sociali; WP4 Accumulo termico: materiali e sistemi innovativi; WP5 Diffusione dei risultati**): i primi 3 coprono diversi aspetti della catena del valore delle batterie, il WP4 riguarda l'accumulo termico e il WP5 le attività di coordinamento e disseminazione.

L'attività condotta all'interno del WP1 è rivolta verso la sintesi e la caratterizzazione di materiali sostenibili nonché verso studi di processo a ridotto impatto ambientale per sistemi di accumulo elettrochimico sia più maturi o innovativi (es. Li-ione, Li-metallico, Na-ione e batterie redox a flusso) che di frontiera (es. Na-fuso, Metallo-aria). L'attività è finalizzata all'individuazione di soluzioni che siano migliorative della prestazione di cella sia a livello tecnologico che ambientale, nell'intento di contribuire a sviluppare la batteria sostenibile del futuro attraverso scelte più consapevoli nel rispetto di una economia circolare. Nell'ambito della tematica dello sviluppo delle batterie a ioni sodio i tre gruppi affidatari svolgeranno un'attività congiunta rivolta alla selezione dei materiali anodici e catodici più validi sviluppati all'interno delle rispettive LA e alla definizione di un protocollo condiviso di assemblaggio e test di detti materiali in semicelle. Nello specifico, i materiali condivisi sotto forma di polveri o stese saranno sottoposti a caratterizzazioni elettrochimiche presso i laboratori dei tre enti (Round Robin test).

I principali obiettivi delle attività proposte all'interno del WP2 riguardano attività sia di tipo sperimentale che di modeling per diversi scopi applicativi in ambito stazionario. In particolare, un primo obiettivo riguarda lo sviluppo di un database condiviso dai partner di progetto contenente diversi dataset sia di letteratura che sperimentali, provenienti da test di invecchiamento condotti su batterie litio in diverse condizioni operative / fattori di stress (C-rate, T ecc.) durante la first- e la second-life ed ancora, dataset provenienti da test rappresentativi dell'uso dei sistemi di accumulo in diversi servizi di rete. Un ulteriore obiettivo riguarda i sistemi energetici ibridi come la modellazione di soluzioni ibride di accumulo termico/elettrochimico per uso stazionario per l'integrazione efficiente di fonti rinnovabili.

Il WP3 tratta gli aspetti legati alla sostenibilità ambientale, economica e sociale dei sistemi di accumulo elettrochimico trattati nei due WP tecnici (WP1 e WP2) con analisi che rispondono ai

seguenti tre obiettivi generali: 1) analisi di Life Cycle Assessment (LCA) e Life Cycle Costing (LCC); 2) analisi di un approvvigionamento sostenibile di materiali critici per le tecnologie della transizione energetica, con focus sulla filiera delle batterie; 3) analisi socio-economica della filiera di produzione di batterie in Italia.

Il WP4 è dedicato all'accumulo termico. In questo primo semestre sono iniziate le attività di modellazione di un ciclo di potenza integrato con un sistema di accumulo a bassa temperatura (LA4.3), realizzazione del prototipo di un sistema di accumulo a bassa temperatura, della sua test facility e della campagna sperimentale per la caratterizzazione (LA4.4), l'analisi e progettazione di sistemi ibridi di accumulo con il dimensionamento, comprensivo di isolamento termico, dell'elemento di accumulo termo-elettrico (TEES) con la funzione di scambiare il calore tra mezzo di accumulo e fluido termovettore (HTF) sia in fase di carico che di scarico del sistema (LA4.5) e quella teorica preliminare delle prestazioni di sistemi termochimici ad alta temperatura basati su carbonati e ossidi misti (LA4.6).

Il WP5 ha due principali obiettivi:

1. Fornire supporto a istituzioni e stakeholder nazionali in tutte le iniziative internazionali, europee e nazionali che riguardano lo sviluppo tecnologico dei sistemi di accumulo elettrochimico e termico;
2. Sviluppare concreti strumenti di comunicazione per diffondere i risultati della ricerca e per coinvolgere stakeholder e istituzioni in possibili scelte decisionali del progetto sfruttando i canali di comunicazione di ciascun ente e di CSEA.

Per i primi sei mesi di progetto le attività si sono concentrate maggiormente sul primo punto, con la partecipazione attiva a meeting, discussioni e lavori delle numerose iniziative riguardanti i sistemi d'accumulo, tra cui: la piattaforma ETIP BatteRIES Europe, le partnership Batt4EU, il Joint Programme Energy Storage di EERA, il TCP Energy Storage di IEA, e l'iniziativa Battery 2030.

Sono state inoltre organizzate numerose riunioni di coordinamento, in forma virtuale, tre i tre enti per avviare le azioni comuni del progetto.

ATTIVITA' SVOLTE

<i>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</i>	<i>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO</i>
ENEA	<p>WP1</p> <p>LA1.11: Questa linea di attività riguarda lo studio e l'ottimizzazione di materiali avanzati per le batterie Li-ione. Nei primi sei mesi di attività sono stati fatti ulteriori test elettrochimici sulla serie dei materiali Li-rich dopati con il ferro, sintetizzati durante il precedente triennio di attività. Nello specifico, sono state eseguite misure di rate capability, voltammetrie cicliche ed è stato calcolato il coefficiente di diffusione del litio. Rispetto agli elettrodi compositi di grafene nanostrutturato con nanoparticelle</p>

elettrochimicamente attive (p.e anodi in Carbonio-Si) sono state effettuati dei test di deposizione del grafene, nanostrutturato ed in forma 3D, in spessori elevati (>5um) con il fine di aumentare il peso e la superficie disponibile per l'ancoraggio di particelle anodiche ed eventualmente catodiche, senza compromettere la nano-strutturazione del materiale. I depositi sono stati effettuati su substrati elettro-conduttivi di carbon paper e su substrati sacrificali di schiuma metallica.

È stata effettuata la crescita CVD di nanofili di silicio e copertura CVD di carbonio da acetilene, nelle condizioni messe a punto precedentemente per la copertura di wafer di silicio. I campioni sono stati caratterizzati mediante XPS ed è stata iniziata l'ottimizzazione dei parametri operativi per la copertura di nanofili.

Membrane a base di nanofibre di PAN-PCL, in miscela di tre diverse combinazioni, sono state preparate mediante metodo di elettrospinning a due differenti umidità relative (30% e 40%), per testare e validare la loro applicabilità come separatori LIB. Le membrane prodotte con uno spessore compreso tra 20-60 micron e dimensioni di circa 0.5 metri quadrati sono state caratterizzate morfologicamente mediante studio al microscopio elettronico (SEM).

Per quanto riguarda la produzione di elettrodi mediante D-Blade il primo semestre è stato dedicato alla individuazione delle polveri catodiche commerciali più idonee alla realizzazione di elettrodi in ambiente acquoso. Attraverso la stampa rotocalco sono stati realizzati elettrodi a base di LFP e CMC a larga area (circa 20 cm²) sui quali sono stati fatti studi statistici per verificare la scalabilità delle ricette. Tali elettrodi saranno poi ottimizzati e testati elettrochimicamente nel prossimo semestre.

LA1.14: Questa linea di attività riguarda lo studio e l'ottimizzazione di materiali avanzati per le Na-ione. Nei primi sei mesi sono stati acquistati dei materiali carboniosi commerciali come riferimento e sono state messe a punto le condizioni preliminari per la pirolisi di hard carbon. Per quanto riguarda i materiali catodici sono stati condotti studi sulla sintesi di nuovi ossidi lamellari con minor contenuto di materie prime critiche. L'attività di manufacturing è iniziata a partire dallo studio dei materiali commerciali, per stabilire quali fossero più adatti ad essere lavorati in ambienti non controllati, procedendo al loro acquisto. Per quanto riguarda la stampa rotocalco è stato iniziato lo studio di un ossido misto di sodio, NaLiNiMnO₂, il materiale scelto è stato caratterizzato attraverso misure di microscopia a scansione elettronica (SEM) per meglio comprenderne la struttura e le dimensioni, al fine di effettuare una opportuna dispersione delle polveri e preparare un inchiostro idoneo alla stampa rotocalco, di cui sono state fatte prove preliminari.

LA1.16: Questa attività riguarda la messa a sistema dei metodi di caratterizzazione per i materiali del progetto. In questa prima fase, in particolare, si è effettuata la ricognizione della strumentazione disponibile per fornire le caratterizzazioni necessarie allo svolgimento del Progetto ed è stato preparato un inventario della strumentazione disponibile. È stato quindi definito un flusso di campioni all'interno dei laboratori coinvolti nelle attività per garantire le caratterizzazioni dei singoli materiali e componenti.

LA1.18: Questa attività riguarda l'indagine attraverso calcoli a primi principi dell'effetto dell'incapsulamento di atomi nell'interazione delle

nanocapsule di endofullerene BN con il catione magnesio. Nella prima fase è stato eseguito uno studio sistematico della letteratura, sono stati eseguiti i test di convergenza dei calcoli, e sono stati eseguiti ed esaminati i calcoli per i fullereni BN. Il nostro obiettivo è predire se gli endofullereni BN possono essere usati come anodi per le batterie agli ioni di magnesio, considerate un sostituto economico, sostenibile e sicuro alle batterie al litio.

WP3

LA3.4: Questa linea di attività è dedicata alla costruzione di un modello di unit commitment and economic dispatch (UED) del sistema elettrico italiano, con una elevata granularità temporale (oraria e infraoraria), in grado di ricostruire le necessità di flessibilità richieste dal sistema elettrico per bilanciare istantaneamente domanda e offerta e quindi poter individuare il potenziale ruolo che possono svolgere le tecnologie di accumulo. Un altro aspetto rilevante, al fine di valutare il potenziale tecnico-economico degli stoccaggi in un'ottica di sistema energetico, per tener conto sia della competizione tra accumuli e altre opzioni di flessibilità nel sistema elettrico sia degli effetti sugli accumuli di evoluzioni diverse del sistema in termini di livelli elettrificazione e di integrazione fra settori (sector coupling), riguarda l'integrazione (mediante soft-link) tra il modello del dispacciamento e un modello dell'intero sistema energetico italiano sviluppato da ENEA (TIMES-Italia). Inoltre, la stessa LA si pone l'obiettivo di fare una valutazione di massima della sostenibilità ambientale, in termini di carbon footprint, delle stesse tecnologie di accumulo prese in considerazione nella suite modellistica sopra citata. Nei primi sei mesi sono stati individuati i modelli di interesse e gli operatori economici da cui acquisire i tool modellistici.

WP4

LA4.3: sulla base delle lezioni apprese nello scorso piano triennale è stato avviato il processo di verifica delle condizioni operative del ciclo di potenza, mediante la schematizzazione delle condizioni operative rilevanti e la definizione dei corrispondenti stati dimensionali.

LA4.4: sono stati individuati i fornitori dei componenti principali del prototipo di sistema di accumulo, nello specifico, scambiatori di calore e valvola di espansione trans-critica. Per ciascuno dei componenti in oggetto sono state identificate le condizioni operative rilevanti che sono state successivamente sottoposte ai fornitori per l'individuazione o la realizzazione dei componenti.

LA4.5: è iniziato il dimensionamento, comprensivo di isolamento termico, dell'elemento di accumulo termo-elettrico (TEES) con la funzione di scambiare il calore tra mezzo di accumulo e fluido termovettore (HTF) sia in fase di carico che di scarico del sistema. Il concetto base che è stato portato avanti in questo studio è quello di realizzare un sistema "integrato" Power to Heat (P2H) funzionante a media temperatura (150-350°C) in cui la conversione elettro-termica è realizzata per effetto Joule tramite una corrente che scorre attraverso il tubo metallico (elemento resistivo) che funge da scambiatore termico tra un fluido termovettore ed il mezzo di accumulo termico. Il tubo metallico avrà quindi una duplice funzione: scambiare il calore tra mezzo di accumulo e fluido termovettore sia in fase

di carica che di scarica del sistema, e generare calore per effetto Joule, convertendo l'energia elettrica dal generatore, da fornire al mezzo di accumulo nella fase di carica elettrica.

LA4.6: È stato svolto uno studio preliminare di fattibilità per valutare la possibilità di modificare/adattare i due sistemi termochimici basati sia su carbonati che su ossidi misti, precedentemente sviluppati nel PTR 2019-2021, per renderli compatibili con il loro utilizzo su reattori a letto fluidizzato. È stata messa a punto una metodica di sintesi semplificata e potenzialmente scalabile per applicazioni a più alto TRL per la preparazione di una quantità significativa di polveri di carbonato di calcio supportato su Mayenite, pari a 10 grammi (KPI1). Su tale materiale, usato come riferimento, sono stati effettuati dei test preliminari di fluidizzazione a temperatura ambiente. Sono state fatte considerazioni sulle diverse modalità di fluidizzazione: il regime di letto bollente è risultato il più efficace in termini di gestione ed efficacia del trasferimento di calore/materia. Mediante i suddetti tests è stato individuato il diametro medio ottimale delle polveri, tale da consentire un'efficace fluidizzazione senza incorrere in problemi di trascinamento o di frantumazione del materiale. Le frazioni di polveri con diametro medio compreso tra 180-250 e 250-500 μm sono state selezionate e ritenute idonee, mentre le polveri con diametro compreso 100-250 μm non sono state ritenute idonee perché almeno il 20% del materiale veniva trascinato fuori dal reattore. È stata effettuata una caratterizzazione in termobilancia della resa di reazione eseguendo 10 cicli di carica/scarica.

È stato, inoltre, pubblicato in open access: “Mayenite-supported CaO for thermochemical storage applications: ageing time effect over conversion. AIP conference proceedings 2445, 160009 (Maggio 2022)”

WP5

LA5.2: Durante i primi sei mesi di attività di progetto le azioni si sono concentrate sulla partecipazione attiva a meeting, discussioni e lavori delle numerose iniziative riguardanti i sistemi d'accumulo, tra cui: la piattaforma ETIP BatteRIES Europe, le partnership Batt4EU, il Joint Programme Energy Storage di EERA, il TCP Energy Storage di IEA, e l'iniziativa Battery 2030.

Sono state organizzate e/o si è partecipato a numerose riunioni di coordinamento, in forma virtuale, tra i tre enti e i co-beneficiari universitari per avviare le azioni comuni del progetto e formalizzare le collaborazioni e le interazioni.