

**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. 2 – Periodo attività: 01/07/2022 – 31/12/2022

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. Nel secondo semestre sono andate avanti le attività delle linee 1.11, 1.14, 1.16 e 1.18. Tali linee riguardano le attività sui materiali dei componenti per le Li-ione e Na-ione, nonché attività di supporto sia computazionale che di caratterizzazione.

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. Nel secondo semestre, per la LA 3.4, sono state acquisite le competenze necessarie per l'espletamento degli obiettivi primari.

Nel WP4, dedicato all'accumulo termico, sono stati identificati e progettati i componenti da acquistare per effettuare l'upgrading degli impianti a media temperatura Solteca3 ed ATES per le prove sperimentali, rispettivamente per l'accumulo di energia termica mediante moduli in cascata di tipo cementizio e a cambiamento di fase, e per l'accumulo ibrido termico/elettrico in fase di caricamento. Riguardo alla bassa temperatura, è proseguita l'attività di schematizzazione delle condizioni operative rilevanti e la quantificazione dei corrispondenti stati dimensionali del ciclo di

potenza; inoltre, è stata identificata e verificata la valvola di laminazione trans-critica del prototipo di sistema di accumulo ed è iniziata la definizione della MTO (Material Take Off) di dettaglio per il commissioning. Per l'alta temperatura, invece è stata effettuata una stima preliminare della densità energetica dei sistemi di accumulo termochimico basati sulle coppie reattive CaO/CaCO₃ e MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-δ} per letti fluidizzati (KPI2), e inoltre, sono stati posti vincoli riguardanti il grado di vuoto, la velocità di fluidizzazione, e il diametro delle particelle.

Il WP5 ha due principali obiettivi che si esplicano durante tutta la durata del progetto attraverso la LA5.2:

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.

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.</p> <p>Per quanto riguarda l'attività sui materiali catodici del tipo Li-rich dopati con il ferro, sono state effettuate delle analisi post-mortem mediante spettroscopia Raman al sincrotrone Soleil di Parigi. Nello specifico, sono stati valutati gli effetti sulla struttura dei materiali, dopo 1 e 50 cicli di carica/scarica.</p> <p>Rispetto l'attività sugli elettrodi compositi di grafene, sono stati ampliati i test di deposizione del carbonio in forma di Grafene 3D, in spessori elevati e sono state valutate deposizioni multiple di Si e Grafene per l'applicazione come anodo (Grafene-Silicio-Grafene).</p> <p>Riguardo l'attività sulla crescita CVD di nanofili di silicio sono stati ottimizzati i parametri operativi per la copertura CVD con carbonio di nanofili di silicio ed è stata effettuata la caratterizzazione XPS.</p> <p>Nell'ambito dell'attività sui separatori è stata dimostrata la fattibilità di una strategia valida per poter sviluppare una metodica di preparazione di separatori per LIB fatti di PAN-PCL prodotti per electrospinning, utilizzando il PAN per stabilizzare la microstruttura del PCL, al contempo controllando l'umidità relativa che è risultato essere il parametro di processo fondamentale – accanto alla composizione del blend - per questo sistema materiale. Sono stati effettuati test elettrochimici per valutare le</p>

proprietà di tali membrane come separatori in semicella.

Per quanto riguarda la produzione degli elettrodi l'attività si è focalizzata sull'ottimizzazione delle stese con LiMn_2O_4 realizzate in solvente acquoso e testando l'effetto degli additivi come diversi disperdenti e due tipi di binder, CMC e SBR, in vari rapporti relativi o ordine di inserimento dei componenti della miscela. Per quanto concerne la stampa rotocalco, è stato effettuato lo studio di inchiostri a base di ossido misto di litio (Litio Nichel Manganese Cobalto Ossido) ad elevate prestazioni. Le dispersioni sono state preparate in combinazione con carbone super P e legante CMC; le prove di preparazione degli inchiostri sono state fatte a diverso contenuto secco, a vari rapporti tra componenti, usando acqua e isopropanolo come solvente, a diversi rapporti. Con lo studio reologico degli inchiostri e attraverso la metodologia del Capillary Number (Ca) sono state fatte prove di stampa a diversi parametri.

LA1.14: Questa linea di attività riguarda lo studio e l'ottimizzazione di materiali avanzati per le Na-ione. Per i materiali anodici: sono stati caratterizzati i materiali carboniosi commerciali, Hard Carbon e sono stati sintetizzati 4 diversi campioni di Hard Carbon con pirolisi sottovuoto. Per i materiali catodici sono stati sintetizzati e caratterizzati ossidi lamellari di stechiometria $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ in cui il litio viene sostituito dal magnesio. Le caratterizzazioni includono analisi morfologiche tramite SEM, analisi strutturali tramite XRD, caratterizzazioni elettrochimiche tramite ciclazioni galvanostatiche. Manufacturing: per quanto concerne la stampa rotocalco, sono stati studiati e realizzati inchiostri adatti alla stampa rotocalco usando come materiale attivo NaLiNiMnO_2 . Per la formulazione degli inchiostri, al fine di aumentare la sostenibilità del prodotto finale sono stati usati come legante carbossimetil cellulosa e come conduttore elettrico carbone Super P. Per la tecnica del Doctro Blade, sono stati realizzate stese anodiche con diversi Hard Carbon di natura commerciale utilizzando solvente acquoso e diverse formulazioni di binder. Le stese sono state testate con cicli galvanostatici.

LA1.16: Questa attività riguarda la messa a sistema di tutti i metodi di caratterizzazione per i materiali del progetto. L'attività è proseguita con la definizione delle necessità di aggiornamento della strumentazione e delle relative priorità. Si sono iniziate le attività di caratterizzazione di materiali benchmark ovvero commerciali e per le varie tecniche si sono definiti i format delle schede di caratterizzazione contenenti i parametri sperimentali e i principali risultati della misura.

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. Nel secondo semestre abbiamo investigato con calcoli basati sulla teoria della funzionale della densità l'effetto dell'incapsulamento di alogeni (Cl, Br) nelle nanocapsule $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ con il catione Magnesio. I risultati della ricerca indicano che l'incapsulamento di alogeni potrebbe produrre potenziali di cella inferiori ai 3 V utilizzando le nanocapsule $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ come anodi per le batterie agli ioni di magnesio. Pertanto, l'indagine proseguirà investigando l'incapsulamento di calcogeni per migliorare le prestazioni.

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, per 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, 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. Da M6 a M12 in particolare sono state acquisite le competenze e gli strumenti necessari per l'applicazione del software SAINT (Scenario Analysis Interface for Energy Systems), una piattaforma software progettata per modellare reti e mercati energetici integrati (<https://www.encoord.com/solutions/saint>) al fine di valutare il ruolo dei sistemi di stoccaggio dell'energia all'interno del sistema elettrico nazionale. **WP4**

LA4.3: è proseguita l'attività di schematizzazione delle condizioni operative rilevanti e la quantificazione corrispondenti stati dimensionali del ciclo di potenza. Nello specifico sono state individuate quattro condizioni operative rilevanti per le quali è stato eseguito il calcolo di primo tentativo degli stati dimensionali con la quantificazione delle pressioni e delle temperature del fluido di lavoro. Sono in corso di definizione i bilanci massa-energia per le quattro condizioni operative individuate.

LA4.4: la valvola di laminazione trans-critica è stata identificata e verificata rispetto alle condizioni operative rilevanti del prototipo di sistema di accumulo; la verifica è stata condotta mediante confronto diretto con lo staff tecnico del costruttore (BRONKHORST) che ha eseguito una verifica diretta mediante un processo di ingegneria inversa eseguito con l'ausilio dei software di simulazione utilizzato per il design dei componenti commerciali. È iniziata la definizione della MTO (Material Take Off) di dettaglio per il commissioning di tubing e raccorderia per la realizzazione del prototipo e della test-facility.

LA4.5: Sono stati identificati e progettati (ove non commerciali) i componenti da acquistare per effettuare l'upgrading degli impianti Solteca3 ed ATES per le prove sperimentali.

Gli aggiornamenti di Solteca 3 riguardano:

- realizzazione di uno scambiatore (S1) in acciaio a pressione massima di 1.45 ata da integrarsi con l'impianto di circolazione già esistente. S1 sarà coibentato con materiale e spessore adatti alla temperatura di esercizio (320 °C) con finitura in lamierino di alluminio.
- fornitura di un sistema di raffreddamento ad aria (S2), in sostituzione di quello esistente. Tale sistema dovrà consentire il raffreddamento dell'olio diatermico che circolerà con portata fino ad 800 kg/h sotto i 320 °C, con potenza massima di 25 kW. La portata dell'aria dovrà essere regolabile per consentire, una potenza di raffreddamento regolabile da 0 a 25 kW, variabile mediante controllo della temperatura uscente da detto sistema di raffreddamento. Il controllo è già esistente, per cui è solo richiesto che il sistema di regolazione del sistema di raffreddamento vi si interfacci. Il raffreddatore sarà posto all'esterno e

collegato mediante apposita tubazione di circa 1.5 m con l'impianto Solteca 3, posto all'interno di un edificio.

S1 sarà dedicato al riscaldamento, che sarà effettuato per effetto Joule, essendo l'olio diatermico un materiale dielettrico, applicando un'opportuna tensione di corrente elettrica (max 40V) tramite un alimentatore, e dovrà avere le seguenti caratteristiche: diametro interno tubo: 12.5 mm; spessore tubo: 2.3 mm; ampiezza spire: 300 mm; numero di spire: 18.5; passo tra le spire: 34.2 mm.

Tali caratteristiche sono state ricavate per avere una superficie di scambio adeguata allo scambio termico di 25 kW con una differenza di temperatura tra ingresso e uscita di circa 75°C.

Riguardo ad ATES, dopo la rimozione del modulo di accumulo con PCM nanostrutturati, testati per il precedente PTR19-21, dovrà essere installato il modulo TEES. L'accoppiamento dovrà tenere in considerazione il diverso diametro e spessore delle tubature: rispettivamente di 16 e 1mm per il circuito, e 21.3 e 2.1 mm per il TEES. L'alimentatore in cc dovrà avere comandi a bordo in contenitore industriale e la possibilità di interfacciamento con il SW National Instruments LabView, con il quale si interfacerà, tramite schede di acquisizione dedicate, il sistema di misura delle temperature in aggiunta alla misura della portata. Esso, essendo integrato con un carrello e quindi avendo caratteristiche di facile mobilità, alimenterà sia Solteca 3 che ATES.

LA4.6 È stata effettuata una stima preliminare della densità energetica dei sistemi di accumulo termochimico basati sulle coppie reattive CaO/CaCO₃ e MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-δ} per letti fluidizzati (KPI2). La densità energetica volumetrica è stata stimata considerando sia il contributo derivante dal calore sensibile sia il contributo derivante dal calore di reazione, calcolati considerando il grado di vuoto del letto fluidizzato e la densità di bulk del materiale. I calori di reazione sono stati determinati in termobilancia mediante analisi TGA/DSC. Entrambi i sistemi suddetti (carbonati e ossidi) hanno dimostrato di avere prestazioni valide, con valori di densità energetica pari rispettivamente di 290 kWh/m³ e 170 kWh/m³. Sono state definite le specifiche del dispositivo sperimentale su scala di laboratorio (TRL3-4) rappresentativo del funzionamento di un reattore a letto fluidizzato operante in regime di letto bollente. Il reattore è stato progettato rispettando le seguenti specifiche (KPI3): diametro compreso tra 2 e 5 cm, idoneo per il processamento di almeno 10 grammi di polveri granulari per entrambi i sistemi termochimici. Per il dimensionamento sono stati posti vincoli riguardanti il grado di vuoto, la velocità di fluidizzazione, e il diametro delle particelle. È stato sviluppato un modello di calcolo per definire il diametro e l'altezza, pari a 4x52 cm.

WP5

LA5.2: Nel secondo semestre di progetto le attività riguardanti il supporto a istituzioni e stakeholder in tutte le iniziative del settore sono andate avanti, sempre attraverso la partecipazione attiva a riunioni, discussioni e lavori delle numerose iniziative riguardanti i sistemi d'accumulo (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).

Le riunioni di coordinamento, in forma virtuale, tra i tre enti sono

	<p>proseguite, e sono stati organizzati dei workshop tematici per la diffusione dei primi risultati durante Nanoinnovation 2022 anche in collaborazioni con altre iniziative come il progetto IEMAP e Battery 2030. Le attività e gli obiettivi del progetto 1.2 di RdS sono anche state presentate in un evento bilaterale Italia-Israele a Novembre 2022 a Tel-Aviv.</p> <p>Sempre nel mese di novembre, è stata inoltre tenuta una lezione/seminario di 3 ore in lingua inglese (in modalità “ibrida”) 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.</p>
--	---