



Consiglio Nazionale delle Ricerche

# **Piano Annuale della Ricerca CNR PAR 2013-2014**

---

III Accordo di Programma MSE/CNR

**CONSUNTIVO DELLE ATTIVITÀ CNR**

**RELAZIONE TECNICA PROGETTO ACCUMULO**

Dipartimento di Ingegneria,  
ICT e Tecnologie per  
l'Energia e i Trasporti

1 Aprile 2014  
28 febbraio 2016

Il presente documento è stato creato dall'Unità di coordinamento del Dipartimento di Ingegneria, ICT e Tecnologie per l'Energia e i Trasporti con il contributo dei Coordinatori Scientifici di Progetto e dei Responsabili Amministrativi delle unità operative degli Istituti CNR e delle Università.

Si ringraziano tutti coloro che hanno attivamente e pazientemente collaborato . Un particolare ringraziamento va ai colleghi che operano negli uffici amministrativi degli Istituti CNR e delle Università.

Ideazione, realizzazione grafica e impaginazione a cura della sig.ra Silvia Presello.  
La costruzione del documento in PDF è a cura della sig.ra Silvia Presello  
Redazione finale delle tabelle amministrative riassuntive a cura della dott.ssa Valentina Cozza

# Progetto: Sistemi elettrochimici per la generazione e l'accumulo dell'energia

---

## Premessa

Al fine di sostenere i futuri requisiti in termini di efficienza, disponibilità e flessibilità di accesso, le reti di trasmissione elettrica europee subiranno nel prossimo futuro modifiche sostanziali che necessitano lo sviluppo di nuove architetture d'impianto e di dispositivi che ne incrementino la flessibilità e la capacità di gestire un numero crescente di generatori modificando l'attuale schema prettamente "distributivo" in "distribuito" con notevole riduzione delle taglie degli impianti di generazione e adeguamento delle tecnologie ad oggi esistenti.

## Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

In linea con il Piano Triennale 2012-2014, il programma di ricerca è stato focalizzato sullo sviluppo di sistemi elettrochimici di generazione ed accumulo elettrico.

Al fine di sfruttare appieno i vantaggi della micro-generazione distribuita (incluse le Fonti Energetiche Rinnovabili), sarà indispensabile seguire un approccio sistemico dove la Generazione Distribuita, sia che essa alimenti la rete in modalità stand alone che nel caso sia pienamente integrata nella rete di distribuzione fungendo da elemento attivo della stessa, dovrà garantire elevati standard qualitativi in termini di resilienza e di affidabilità. Ad esempio, l'intermittenza e l'imprevedibilità delle principali fonti energetiche rinnovabili quali l'eolico, il solare fotovoltaico o altre tecnologie, possono creare effetti considerevoli sull'intero sistema di generazione di potenza. Ciò può avere ricadute sulla qualità della fornitura e sui margini di sicurezza e conseguentemente sui costi operativi e di gestione.

Ciò richiede adeguati strumenti tecnologici per l'affermazione del nuovo modello decentralizzato. In tale contesto, lo sviluppo di dispositivi quali:

- sistemi di accumulo innovativi per la gestione ottimizzata dell'energia (peak load, power quality, penetrazione delle fonti energetiche rinnovabili) rivestono un ruolo centrale per l'operatività delle future reti di distribuzione.

Le attività condotte sullo studio di reti attive di distribuzione in presenza di sistemi di accumulo distribuito hanno confermato la necessità di sviluppare sistemi di accumulo avanzati per applicazioni stazionarie in quanto i benefici che l'adozione di tecnologie di micro-storage apportano al sistema elettrico nel suo complesso sono rilevanti sia in termini di affidabilità che di qualità del servizio. Tuttavia, sia carenze di carattere normativo che prestazioni energetiche ed economiche non ottimali delle tecnologie oggi disponibili ne ostacolano l'adozione.

In tale contesto assumono rilevante interesse i processi di conversione "Power to Gas". Si tratta di produrre idrogeno elettrolitico ( $H_2$ ) che, reagendo con anidride carbonica ( $CO_2$ ) o CO prodotto elettrochimicamente da  $CO_2$  in elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC), viene poi convertito in metano ( $CH_4$ ). Il metano prodotto è iniettato nella rete di gas naturale che diventa quindi il sistema di

stoccaggio e distribuzione. Al momento della combustione, il metano così prodotto restituisce all'ambiente la CO<sub>2</sub> assorbita nel processo dando luogo ad un ciclo neutro esente da emissioni di CO<sub>2</sub>. Il processo si basa su tecnologie disponibili o in uno stato avanzato di studio (>TRL2) quali l'elettrolisi in celle SOEC e il processo di metanazione catalitica.

La CO<sub>2</sub> proviene da processi industriali, quali cementerie, impianti chimici, impianti di gassificazione del carbone, o anche da impianti di separazione della CO<sub>2</sub> che saranno a breve termine installati in impianti termoelettrici. L'incremento in termini di costo rispetto alla produzione di idrogeno è moderato, ma nel contempo si riduce l'emissione di gas serra e si ottiene un combustibile (CH<sub>4</sub>) che ha una valenza economica attuale e facilmente distribuibile e non ha le limitazioni dell'idrogeno per l'accumulo energetico.

Per questo processo è ipotizzabile lo sviluppo di un sistema di accumulo energetico di taglia modulabile in base alle disponibilità di energia elettrica, idoneo per l'integrazione sia in piccoli sistemi di generazione distribuita che in grandi impianti come le cementerie ad esempio quando una parte del tetto dell'impianto è utilizzato per allocare un impianto fotovoltaico etc..

L'accumulo di metano permette anche di fornire energia elettrica quando richiesto dalla rete contribuendo a ridurre lo sfasamento temporale tra domanda ed offerta tipico delle fonti rinnovabili. Il processo ha in comune, con la produzione di idrogeno elettrolitico da fonti rinnovabili, alcune problematiche relative allo sviluppo di materiali ceramici per sistemi SOEC, ma rispetto alla semplice produzione di idrogeno garantisce un prodotto finale più facilmente utilizzabile con maggiori vantaggi economici nell'immediato a parità di riduzione di emissioni.

### Obiettivo generale del Progetto

L'attività è stata concentrata sull'accumulo di energia elettrica per applicazioni stazionarie dove la potenza elettrica viene prodotta ed accumulata in forme dirette o indirette e pronta ad essere utilizzata a richiesta. Nello specifico l'attività è stata condotta sullo sviluppo di nuovi materiali e componenti per dispositivi di accumulo.

Principali obiettivi della ricerca sono stati:

- sviluppo di batterie ad alta temperatura (**sodio-nickel cloruro** a geometria planare e ottimizzate per applicazioni con fonti rinnovabili);
- sviluppo di componentistica innovativa per **Flow Redox Batteries**;
- sviluppo di componentistica innovativa per **batterie a Litio ione**;
- sviluppo di un processo innovativo di **metanazione della CO<sub>2</sub>** attraverso l'utilizzo di SOE (Solide Oxide Electrolyzer) per l'accumulo di energia elettrica da fonti rinnovabili in forma di SNG (Substitute Natural Gas);
- sviluppo di materiali e componentistica per **batterie metallo-aria**.

A fronte dei risultati ottenuti nelle precedenti attività e in linea con quanto indicato nel **Piano triennale 2012-2014** è stato programmato il piano delle nuove attività volte allo sviluppo di materiali e componentistica, all'ingegnerizzazione di dispositivi di accumulo avanzati e all'identificazione di processi innovativi.

## Elenco dei Partecipanti al Progetto

Unità di Ricerca
CNR- Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR-ITAE)
CNR- Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali (CNR-ISTEC)
Università di Reggio Calabria – Dipartimento di Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali (UNIRC) – prof. P. Antonucci
Università di Palermo-Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici (UNIPA)- Prof. M. Cellura
Università di Bologna-Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia (UNIBO)- prof. A. De Pascale

## Partecipazione a progetti su tematiche affini

- NECOBAUT - New concept of metal air battery for automotive application  
Comunità Europea (FP7-2012-GC-Nanomaterials)  
Tecnalia (Coord.) - CNR-ITAE, TimCal, University of Warwick, SAFT  
Inizio progetto: 01.10.2012, conclusione 30.09.2015  
Tema: Il progetto Necobaut riguarda lo sviluppo di inibitori di idrogeno per batterie Ferro-aria.  
Obiettivo: Evitare la formazione di miscele esplosive e quindi ampliare i margini di sicurezza. A ciò si accompagna un incremento dell'efficienza di utilizzo della materia catodica e quindi un incremento della densità di energia.

*Le attività del CNR in tale progetto sono state focalizzate su:*

- caratterizzazione chimico-fisica di base dei materiali come studi di morfologia e strutturali.

**L'attività, seppur volta allo sviluppo di batterie innovativa, non è prevista nel PAR 2013-2014.**

## Coordinamento tra le attività del presente PAR e le attività condotte dagli altri due beneficiari (ENEA ed RSE spa) nell'ambito dei rispettivi AdP

Per lo sviluppo delle attività è in atto un Piano Operativo di Coordinamento con RSE ed ENEA.

A seguito della emanazione da parte del MiSE delle "Linee Guida dei Gruppi di Lavoro per il Coordinamento", e dei successivi incontri con gli altri affidatari della RdS, RSE ed ENEA, sono state individuate le attività comuni, per le quali è opportuno prevedere un'azione di coordinamento nell'ambito del progetto "Reti attive".

Le attività di coordinamento concordate riguardano:

- a) Definizione di procedure di prova comuni per sistemi di accumulo;
- b) Caratterizzazione di batterie al litio per uso stazionario e veicolare;
- c) Sviluppo di sistemi di accumulo avanzati: materiali e componentistica innovativi per batterie.

Relativamente al piano triennale in corso (2012-2104) specificare quali linee di attività (o sottolinee), si concluderanno e quali si intendono proseguire nel prossimo piano triennale (2015-2017)

Tutte le attività della Linea 2 continueranno nel triennale PAR 2015-2017.

#### **Costi**

Costo totale del progetto € 1.600.000,00

Il dettaglio dei costi è riportato nelle tabelle di rendicontazione.

## Linea progettuale 2: Sviluppo di Accumulatori Elettrochimici

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Wp o sottolinea
CNR- Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR-ITAE)	L 2.1.1, L 2.4.5, L 2.4.6, L 2.5.7, L 2.6.1, L 2.6.3, L2.7.1, L 2.7.2
CNR- Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali (CNR-ISTEC)	L 2.1.1
Università di Reggio Calabria – Dipartimento di Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali (UNIRC) – prof. P. Antonucci	L 2.6.2
Università di Palermo-Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici (UNIPA)- Prof. M. Cellura	L 2.4.6, L 2.5.8, L 2.7.3
Università di Bologna-Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia (UNIBO)- prof. A. De Pascale	L 2.6.3

### Stato dell'arte

I sistemi di accumulo sono divenuti un elemento imprescindibile per le future reti di trasmissione con crescente interesse e realizzazione di impianti pilota anche in Italia. L'analisi, il monitoraggio dell'evoluzione e lo sviluppo di sistemi di accumulo sempre più performanti, sia sotto l'aspetto prettamente energetico che economico, risulta di particolare interesse per il sistema elettrico nazionale nel suo complesso. Performance ed economicità della tecnologia sono alla base dell'interesse per l'avvio di una attività di ricerca finalizzata alla commercializzazione nel breve-medio termine. In quest'ottica, il continuo studio su materiali ed ingegneria di processo, sempre più innovati ed a basso costo, motivano l'attività proposta all'interno della linea progettuale. Nello specifico, tra i dispositivi di accumulo elettrochimico le batterie ad alta temperatura basate su elettroliti solidi costituiti da  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  come le batterie Zebra o le batterie Na-S rivestito un ruolo di grande interesse in quanto sono dispositivi promettenti per diverse applicazioni, sia stazionarie che per i trasporti o anche come dispositivi "load-leveling" in combinazione con fonti rinnovabili. Infatti, oltre alle elevate densità di energia e densità di potenza, tali batterie sono caratterizzate da una elevata ciclabilità; di contro presentano ancora problematiche legate sia ai materiali che al costo della tecnologia, tali da renderla non ancora disponibili per la produzione su larga scala. Infatti, la geometria tubolare richiede necessariamente metodologie di laser welding, alto vuoto e comporta perdite di potenza a causa dell'incremento di resistenza in serie dovuta all'interconnessione. La configurazione planare con interconnessione bipolare permetterebbe di realizzare un dispositivo più economico, più robusto un approccio più semplice per il sealing e di ridurre la resistenza in serie permettendo il raggiungimento di elevate potenze, con capacità di operare a rate più elevate e migliore flessibilità per le applicazioni di grid balancing service e per l'interfacciamento con le rinnovabili. Analogamente, analizzando lo stato dell'arte inerente i materiali, il processo ceramico necessario alla produzione del sistema elettrolitico a base di  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  risulta di fondamentale importanza per potere incrementare le prestazioni delle batterie ed adeguarle alle richieste relative all'uso in regime stazionario. Ogni minimo scostamento in termini composizionali o di processo modifica infatti

fortemente le proprietà finali del manufatto. Attualmente gli studi riportati sulla produzione di membrane planari a base di Na- $\beta$ "-allumina sono focalizzati sulla sintesi di polveri mediante processi chimici per massimizzare la quantità di fase desiderata [1-4] o su processi di post-macinazione delle polveri per incrementarne la densità [5]. Riguardo il rinforzo meccanico di questi sistemi sono riportati numerosi studi degli anni '80 [6-10] e solo recentemente uno studio del composito Na- $\beta$ "-allumina-YSZ additivato con promotori di sinterizzazione [11]. Non esistendo studi puntuali relativi alla riproducibilità del processo ceramico nella produzione di membrane elettrolitiche a base di Na- $\beta$ "-allumina, con o senza fase rinforzante, né sulla produzione di elettroliti a larga area (con  $\varnothing > 2.5$  cm) con spessori inferiori ai 2 mm, tale indagine è oggetto di studio all'interno della linea di progetto.

Nella stessa ottica, allo scopo di ridurre i costi legati alla componentistica di una batteria redox a flusso di vanadio (VRFB), la ricerca è rivolta allo sviluppo di materiali elettrodi ad elevata reversibilità cinetica puntando all'ottimizzazione della densità di potenza di ogni singola cella costituente la batteria. Contrariamente alle usuali batterie secondarie, che impiegano materiali solidi attivi, le VRFB si basano sull'utilizzo di elettroliti liquidi che rappresentano le due semicoppie redox. Tale tipologia di batteria impiega le medesime semicoppie redox, sia al compartimento anodico che catodico; sfruttando l'elevato numero di ossidazione che il vanadio presenta, è possibile utilizzare lo stesso elettrolita all'interno della cella, minimizzando un aspetto importante legato alla contaminazione tra i compartimenti di reazione [12-14], quest'ultimo causa del fenomeno di auto scarica [15]. Questo fenomeno è sensibilmente responsabile delle performance nonché del tempo di vita della batteria stessa. In tale settore, lo sviluppo di membrane a partire da polimeri a basso costo, economicamente vantaggiose per l'inserimento sul mercato, rappresentano un continuo motivo di interesse e ricerca. Le membrane a scambio protonico, usualmente impiegate come separatori tra i compartimenti di cella, sono membrane perfluorosulfoniche (PFSA), quali la Nafion, Daramic ect [16]. Lo sviluppo di membrane a basso costo ed a bassa permeabilità ionica è dunque finalizzata alla riduzione dell'effetto del crossover degli ioni vanadio, tra i compartimenti di reazione. Analogamente, i materiali elettrodi commercialmente in uso, quali carbon cloth (CC), carbon felt (CF) e graphite felt (GF), sono caratterizzati da una bassa attività elettrocatalitica tale da comportare l'individuazione di materiali diversi ed altamente performanti al fine ottimizzare le prestazioni e rendere la tecnologia di interesse su larga scale [17-23].

Tra i sistemi di accumulo elettrochimico più avanzati ricadono le batterie al Litio [24]. A causa dell'elevata intermittenza delle fonti rinnovabili la chimica delle diverse tipologie di batterie al litio può essere differentemente compromessa in termini di durata nel tempo. Per cui è necessario individuare i meccanismi di degradazione per sistemi che sono stati ciclati in condizioni operative realistiche. La caratterizzazione di batterie litio-ioni con diverso chimismo finalizzata all'individuazione delle condizioni più adatte ed alle caratteristiche migliori per servizi di bilanciamento della rete elettrica a l'accoppiamento con le rinnovabili rappresenta qualcosa ad oggi non presente in letteratura.

Una ulteriore soluzione innovativa di accumulo ma ancora non implementata a livello di grande taglia, è quella dei sistemi di tipo SOEC [25], pensati per funzionare ad alta temperatura. In particolare, si ritiene interessante investigare un Sistema Integrato di Accumulo e Restituzione di tipo "Power-to-Gas", costituito da diversi componenti, tra cui un elettrolizzatore SOEC, interposto tra il generatore di potenza elettrica FRNP la rete del metano e le utenze elettriche finali. L'efficienza di conversione degli elettrolizzatori di tipo SOEC sembra più promettente di quella dei sistemi a bassa temperatura [26], come documentato da studi sperimentali di laboratorio e di tipo modellistico [27]. Non è tuttavia al momento disponibile una adeguata conoscenza sulla effettiva integrabilità dei sistemi di produzione dell'idrogeno di tipo SOEC ad alta temperatura con gli ulteriori componenti dei sistemi "Power-to-Gas". In particolare il processo di metanazione [28] è ben noto a livello di chimica

di base e a livello di produzione industriale, ma non è stato sufficientemente indagato il caso di produzione di metano a partire da idrogeno di origine rinnovabile e più precisamente nel caso dell'integrazione con un SOEC. Inoltre, non è stato adeguatamente investigato il possibile assetto integrato del sistema completo, includendo una analisi dettagliata degli scambi termici tra i diversi sotto-componenti e valutando le prestazioni complessive dal punto di vista energetico ed exergetico. In tale contesto si colloca pertanto lo studio condotto, volto ad offrire un quadro delle performance del sistema di accumulo in oggetto, anche in relazione ad altre tecnologie di accumulo concorrenti nell'ambito della grande scala.

Infine, una ulteriore tipologia di sistema di accumulo è rappresentato dalle batterie metallo-aria a basso costo, ad esempio Ferro-aria, che garantiscono anche ottime prospettive in termini di capacità specifica (nominale fino a 960 Ah/kg), elevate densità di energia (fino a 400 Wh/kg), costi ridotti e superiori requisiti di sicurezza. Anche per tale dispositivi la ricerca è rivolta principalmente allo sviluppo di tecnologie innovative, materiali nanostrutturati e nuove architetture di cella in grado di produrre un aumento delle prestazioni, la riduzione dei costi e un parallelo aumento del ciclo di vita e della ciclabilità. La realizzazione di prototipi di accumulatori di nuova generazione per applicazioni nel campo dell'energia rinnovabile passa quindi attraverso l'implementazione di tecnologie e materiali innovativi, tali da consentire un incremento delle prestazioni in termini di energia volumetrica e ponderale fino al 50%, ed una riduzione del 30% del decadimento, rispetto ai dispositivi disponibili attualmente. Per le batterie di nuova generazione, l'ottimizzazione delle caratteristiche dei materiali in termini sia di chimismo che di morfologia insieme ad una appropriata configurazione di cella e del sistema inclusa l'elettronica di regolazione della batteria può consentire una significativa riduzione dei costi, un aumento della cosiddetta "reliability", un miglioramento delle prestazioni e della ciclabilità e della densità di energia specifica. Queste sono condizioni necessarie per favorire una larga diffusione di mercato e ciò su cui l'attività si concentra.

#### *Reference*

- [1] R. Subasri et al., Solid State Ionics 158 (2003) 199.
- [2] N. Li et al., J. Alloys Compd. 479 (2009) 648.
- [3] J. Wang et al., J. Alloys Compd. 497 (2010) 295.
- [4] La Rosa et al., ChemSusChem; 3 (2010) 1390.
- [5] S. Barison et al J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2099.
- [6] F.F. Lange, B.I. Davis, D.O. Raleigh, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) C50.
- [7] D.J. Green, J. Mater. Sci. 20 (1985) 2639.
- [8] S.N. Heavens, J. Mater. Sci. 23 (1988) 3515.
- [9] F. F. Lange, B.I. Davis and D.O.Raleigh, J. Amer. Ceram. Soc. 66 (1983) 50.
- [10] D. J. Green and M. G. Metcalf, Bull. Amer.Ceram. Soc. 63 (1983) 803.
- [11] X. Lu et al., Journal of Power Sources 295 (2015) 167.
- [12] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 137-145.
- [13] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, J.of Membrane Science 222 (2003) 249-264.
- [14] T. Mohammadi, S.C. Chieng, M. Skyllas Kazacos, J.of Membrane Science 133 (1997) 151-159.

- [15] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, Journal of Power sources 195 (2010) 2089-2095.
- [16] M. Skyllas Kazacos, M-H. Chakrabarti, S.A. Hajimolana, F.S. Mjalli and M. Saleem, J. of the Electrochem. Society, 158 (8) R55-R79 (2011).
- [17] Y.M. Zhang, Q.M. Huang, W.S. Li, H.Y. Peng, S.J. Hu, J. Inorg. Mater. 22 (2007) 1051-1055.
- [18] G.J.W. Radford, J. Cox, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, J. Power Sources 185 (2008) 1499-1504.
- [19] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Electrochim. Acta 37 (1992) 37.
- [20] F.Q. Xue, Y.L. Wang, W.H. Wang, X.D. Wang, Electrochim. Acta 53 (2008) 6636–6642.
- [21] B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, Electrochim. Acta 47 (2002) 3971–3976.
- [22] W.H. Wang, X.D. Wang, Electrochim. Acta 52 (2007) 6755–6762.
- [23] Y.Y. Shao, M. Engelhard, Y.H. Lin, Electrochem. Commun. 11 (2009) 2064–2067.
- [24] Boucar Diouf, Ramchandra Pode, Potential of lithium-ion batteries in renewable energy, Renewable Energy 76 (2015) 375e380
- [25] W. Dönitz, E. Erdle, R. Streicher, High temperature electrochemical technology for hydrogen production, in Electrochemical Hydrogen Technologies, Elsevier 1990
- [26] Summary of Electrolytic Hydrogen Production. NREL/MP-560-36734
- [27] F. Petipas, A. Brisse, C. Bouallou. Model-based behavior of a high temperature electrolyser system operated at various load. J Power Sources 239 (2013) 584-595. Chemical Engineering Science 62 (2007) 1161 – 1170

### Obiettivi della linea

Le attività interne alla **Linea Progettuale 2** sono state indirizzate verso lo sviluppo di materiali e componenti per dispositivi di accumulo di nuova generazione con attività volte a sviluppare:

- componentistica avanzata per Batterie **sodio-nickel cloruro** a geometria planare (incluso proof-of-concept di una cella singola a scala significativa con caratteristiche evolute per applicazioni in accoppiamento con fonti energetiche rinnovabili, es. elevata ciclabilità). L'attività è volta a sviluppare, oltre al prototipo, anche il chimismo della materia catodica tramite l'utilizzo di più coppie redox per migliorare sia la capacità che la cinetica di reazione ovvero la potenza del dispositivo. Il vantaggio di questo approccio sta nella capacità di operare in condizioni che corrispondono a una variazione significativa rispetto alle caratteristiche nominali e per tempi prolungati;
- componentistica innovativa per **Flow Redox Batteries**, dai materiali elettrodi e membrane fino alla componentistica di stack, incluso proof-of-concept di una batteria a scala significativa;
- procedure di prova e metodologie di diagnostica per lo studio della degradazione di **batterie a Litio ione** aventi un diverso chimismo, al fine di definire insieme ad RSE ed ENEA un database delle prestazioni di tale tecnologia;
- un innovativo processo di **metanazione della CO<sub>2</sub>** attraverso l'utilizzo di SOE (Solid Oxide Electrolyzer) per l'accumulo in SNG (Substitute Natural Gas) attraverso lo studio dettagliato dei vari stadi di processo (endotermico elettrochimico e esotermico)

catalitico) al fine di individuare le condizioni migliori di temperatura e di rapporto vapore/CO<sub>2</sub> nello stream di ingresso e lo studio dettagliato dei vari stadi in relazione alle caratteristiche termodinamiche e cinetiche;

- materiali compositi e fibrosi con elevata area superficiale e appropriata conducibilità per **batterie metallo-aria** (ad alta e bassa temperatura) ottimizzate per applicazione di storage di energia elettrica da rinnovabili.

La linea progettuale 2 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

#### L 2.1 – Sviluppo di componenti innovativi per batterie alta temperatura

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR -ITAE
- CNR-ISTEC

#### L 2.4.– Sviluppo di componenti innovativi per batterie redox

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR –ITAE
- Università di Palermo – Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici

#### L 2.5.– Sviluppo di componenti innovativi per batterie a Litio-ione

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR –ITAE
- Università di Palermo – Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici

#### L 2.6.– Sviluppo di un innovativo processo di accumulo di energia elettrica attraverso per la riduzione di CO<sub>2</sub> a combustibili organici attraverso l'utilizzo di SOEC (Solide Oxide Electrolyzer Cell)

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR –ITAE
- Università di Reggio Calabria – Dipartimento di Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali
- Università di Bologna- Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia

#### L 2.7.– Sviluppo di componenti innovativi e nuove configurazioni di cella per batterie metallo-aria

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR –ITAE
- Università di Palermo – Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici

## Attività L 2.1 – Sviluppo di componenti innovativi per batterie alta temperatura (CNR-ITAE, CNR-ISTEC)

---

### Obiettivi

Gli obiettivi dell'attività L2.1 e relativa sottoattività L 2.1.1. sono di seguito riportate:

- Realizzazione di un dispositivo planare di batteria Na/NiCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub> economicamente vantaggioso e performante, in grado di soddisfare i seguenti requisiti:
- Mantenimento di materiali a basso costo (CNR-ITAE)
- > 1000 cicli di carica/scarica e ottimo rapporto peso/potenza (CNR-ITAE)
- Densità d'energia elettrica volumica e massiva 180 Wh/l, 120 Wh/kg, rispettivamente. (CNR-ITAE)
- Round trip efficiency 80% . (CNR-ITAE)
- Formatura di un numero appropriato (>15) elettroliti ceramici planari a base di Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su larga area ( diametro 2, 5 e 10 cm) con conducibilità ioniche superiori a 0.1 S cm<sup>-1</sup> a 270 °C; spessori variabili tra 0.4 e 2 mm. (CNR-ISTEC);
- Realizzazione di 10 campioni di dimensioni 20 mm e 6 di dimensioni 50 mm. (CNR-ISTEC);
- Caratterizzati da un'omogeneità di microstruttura e dimensioni, con densità non inferiori al 98% e purezza fasica (Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) non inferiore al 85%. (CNR-ISTEC);
- Sistemi avanzati basati su coppie redox che operano in sinergismo e materiali nanostrutturati. (CNR-ISTEC).

### Risultati conseguiti

Le attività svolte dal CNR-ISTEC hanno permesso lo scale up del processo di produzione di membrane ceramiche planari a base di Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per batterie ad alta temperatura e l'ottenimento di diverse membrane di spessore 1.5 mm e diametro 20 e 50 mm (rispettivamente 10 e 6 campioni). Sono state inoltre prodotte membrane contenenti una fase rinforzante con implementata resistenza meccanica.

Le principali criticità sono state riscontrate nella produzione di membrane ceramiche di diametro 50 mm. Per produrre membrane di questa dimensione con una buona riproducibilità è stato, infatti, necessario riadattare il protocollo di produzione dei campioni al fine di ottenere manufatti perfettamente integri e senza difetti. Sono stati prodotti e spediti ad ITAE per la caratterizzazione funzionale i campioni con le caratteristiche descritte in Tabella. Si rimanda alla specifica deliverable D. 2.1.3, la completezza dei risultati scientifici ottenuti.

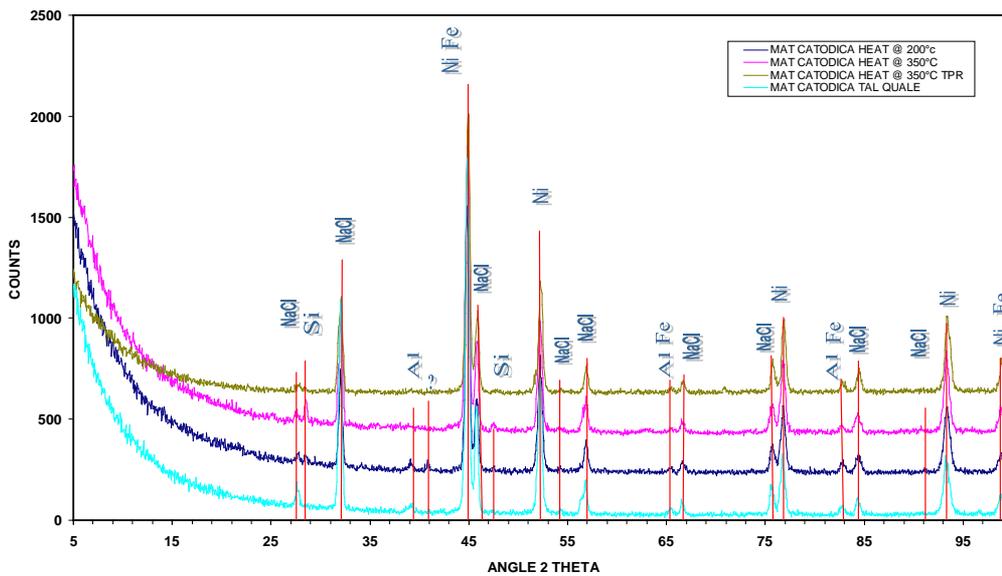
Tabella Campioni prodotti in ISTEK ed inviati ad ITAE per la caratterizzazione funzionale

Campioni	Diametro (mm)	Spessore (mm)	Densità relativa (%)
27	22.29	2.34	98.2
28	22.66	1.61	98.0
10	21.71	1.33	98.7
12	21.91	1.26	98.3
13	21.89	1.21	98.2
15	21.94	1.28	98.3
16	21.86	1.19	98.5
17	21.90	1.18	97.9
18	22.01	1.30	98.2
P1SD	21.81	1.25	98.6
P30	52.7	1.30	97.1
P'11	51.8	1.48	98.4
P'16	50.4	1.40	98.5
P'20	50.6	1.42	98.7
P'21	50.6	1.34	97.2
P'22	50.2	1.27	98.5

L'attività condotta dal CNR-ITAE è proseguita con la validazione in cella di elettroliti planari e dell'interfaccia elettrolita-materia catodica, elettrolita-sodio e la prototipazione di una cella planare. Gli elettroliti planari di  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sono stati forniti da CNR-ISTEC.

La materia catodica è stata formulata includendo Ni e Fe per avere due coppie redox con caratteristiche complementari. A questi è stato miscelato NaCl, Al come oxygen getter ed altri additivi. L'elettrolita  $\text{NaAlCl}_4$  ottenuto dalla miscela eutettica NaCl e  $\text{AlCl}_3$  è stato aggiunto successivamente. L'analisi strutturale e morfologica è di seguito riportata.

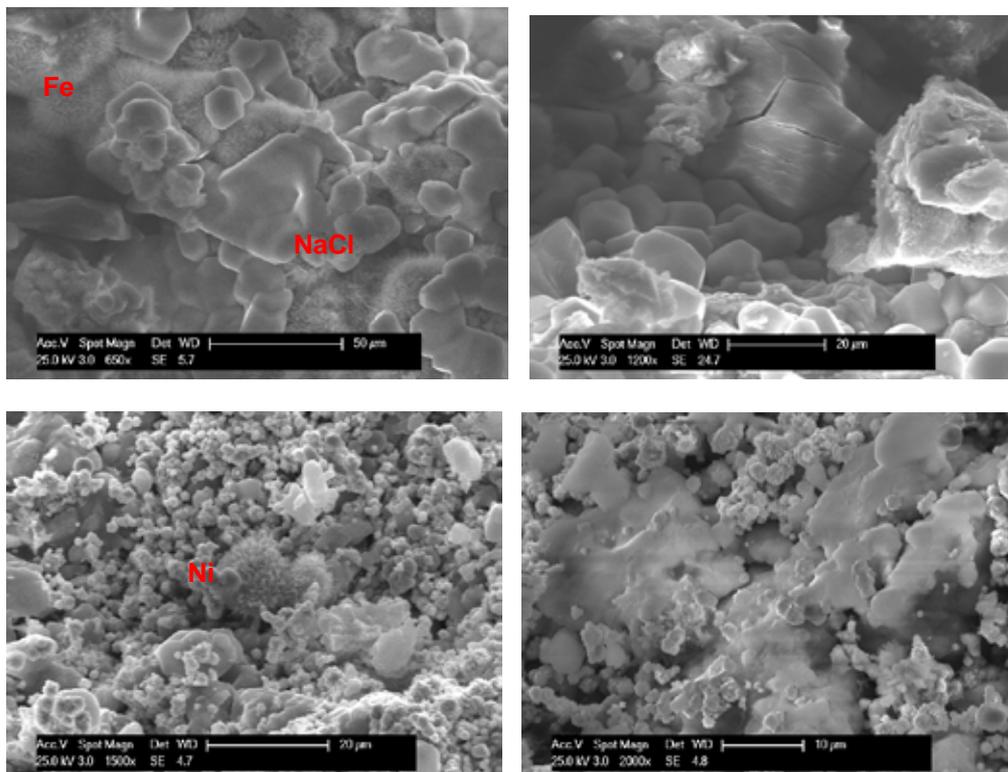
CONFRONTO MATERIA CATODICA

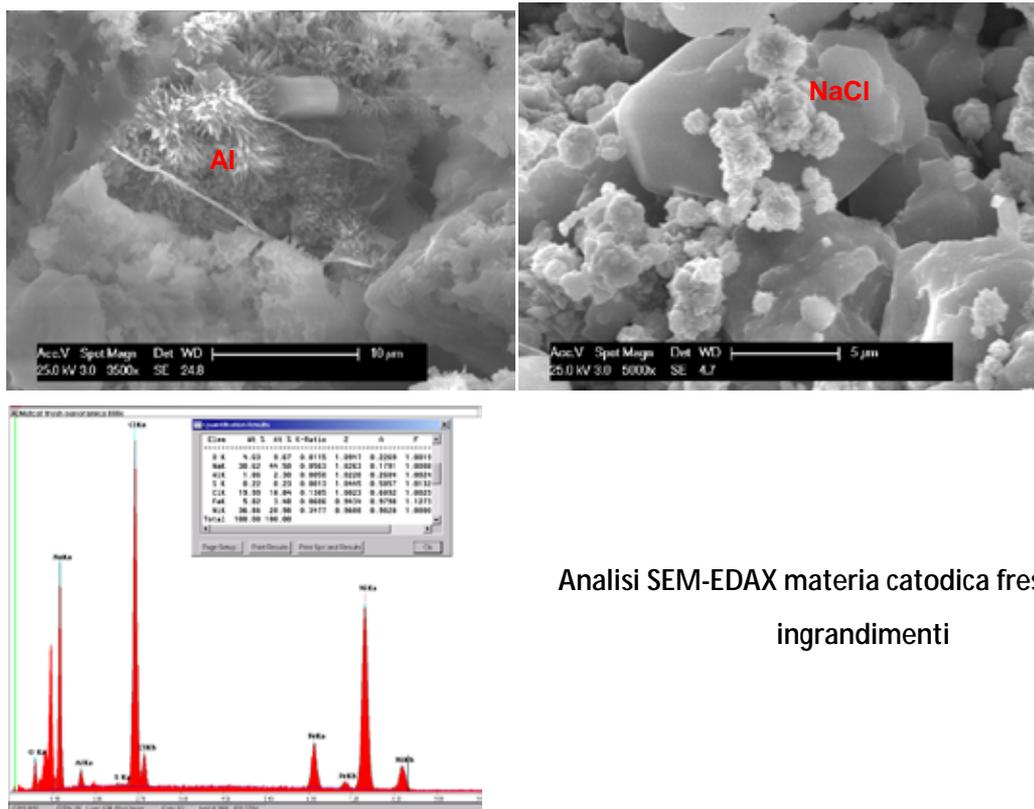


Confronto XRD materia catodica dopo diversi trattamenti termici.

Inoltre la materia catodica tal quale è stata analizzata anche con tecnica SEM/EDAX, al fine di avere un quadro completo sul granulato.

Un quadro completo della morfologia dei vari componenti della materia catodica e del relativo chimismo è fornito in Figura.



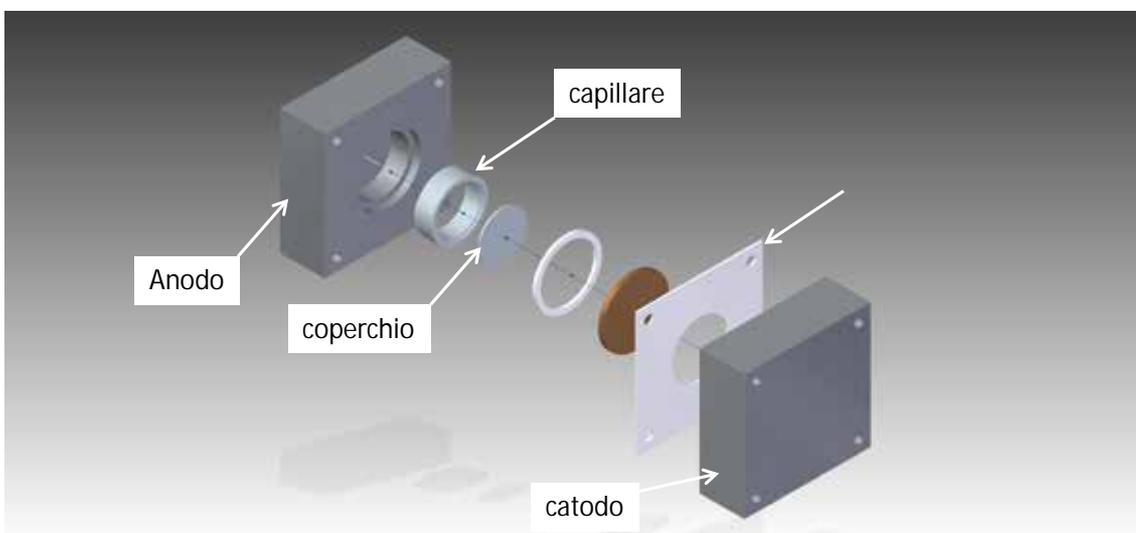


Analisi SEM-EDAX materia catodica fresh a diversi ingrandimenti

Le caratterizzazioni XRD e EDAX non evidenziano fasi estranee o particolari impurezze.

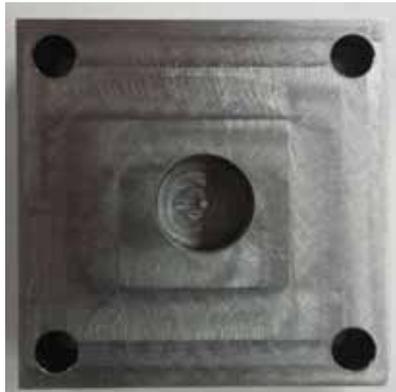
L'attività condotta dal CNR-ITAE ha visto altresì la realizzazione di diversi prototipi di batteria ZEBRA planare, aventi tutti lo stesso principio di montaggio, differenti per dimensioni e alcune caratteristiche relativamente al sistema capillare.

Di seguito la descrizione grafica della progettazione dei prototipi e successiva realizzazione. Nella descrizione per BASE è inteso l'elettrolita ceramico planare  $\text{Na-}\beta\text{'-Al}_2\text{O}_3$



Esploso batteria Zebra

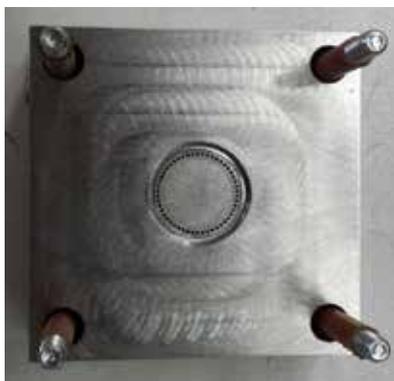
Nell'elettrolita utilizzato nell'assembly della batteria ZEBRA planare, dal lato anodico, è stato fatto un coating di carbon black Vulcan XC72R per favorire la bagnabilità del Na liquido. Sono riportate sotto le caratteristiche del prototipo planare:



**CAPILLARE**

**COMPONENTI INTERNI**

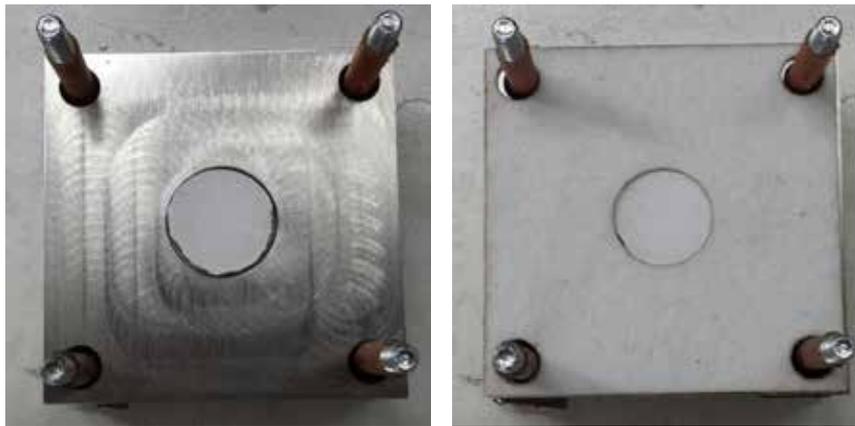
**CATODO**



**ANODO**

**ANODO + CAPILLARE**

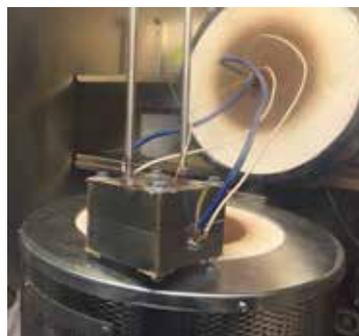
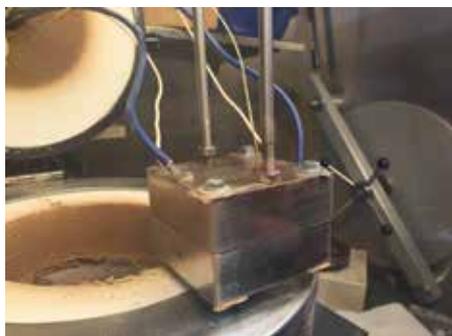
**ANODO + CAPILLARE + Ni SPONGE**



ELETTROLITA

ELETTROLITA + GASKET

HOUSING COMPLETO

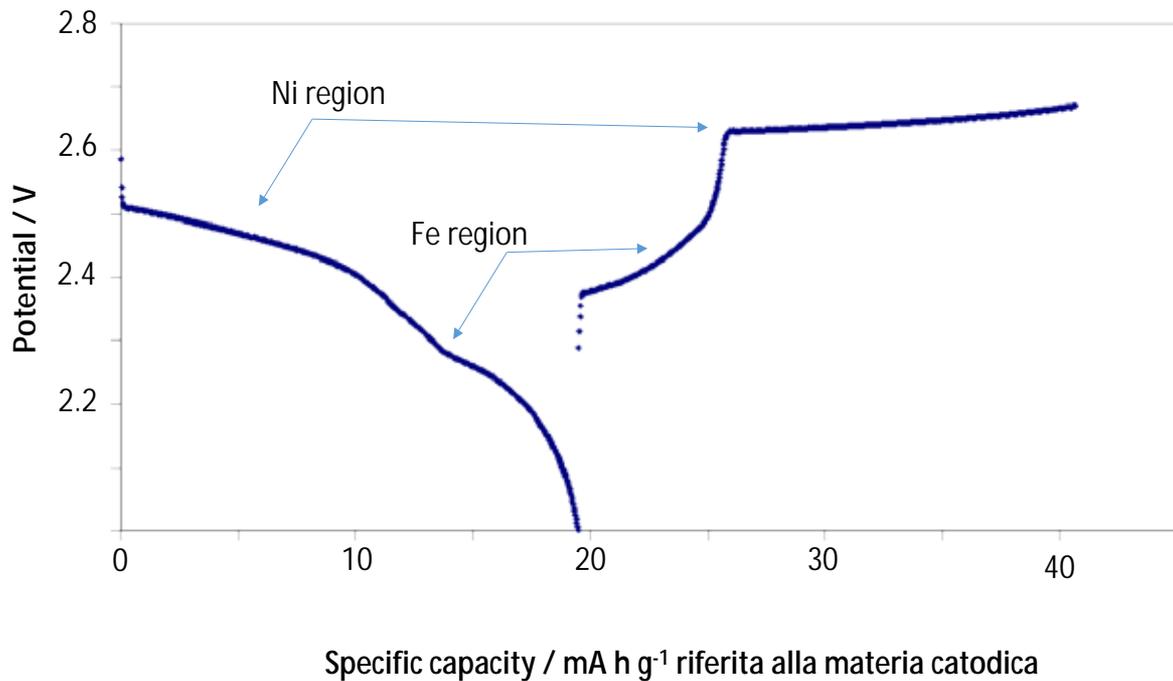


HOUSING COMPLETO DI CONNESSIONI ELETTRICHE PRONTO PER ESSERE INSERITO IN FORNO TUBOLARE VERTICALE

### Particolari assemblaggio batteria Zebra

L'assembly della batteria planare è stato fatto in glove box. Il protocollo prevedeva una prima procedura di carica graduale seguita da carica-scarica galvanostatica. Prima carica: incremento della corrente di carica su scala Log, partendo da 10  $\mu$ A, 100  $\mu$ A, 1 mA fino a 100 mA con intervalli regolari e cut-off voltage 2.67 V. Protocollo scarica-carica galvanostatica -100 mA A, 100 mA; Carica

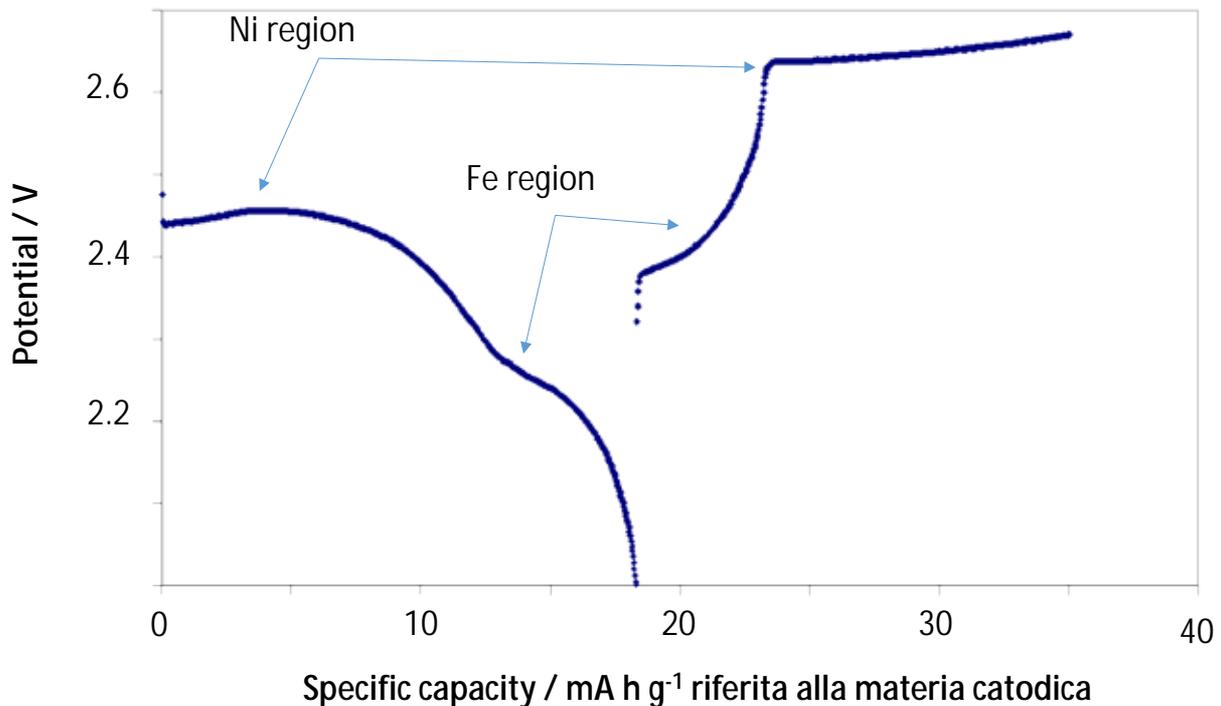
potenziostatica 2.67 V; cut off 10 mA; Temperatura 270 °C. Sono stati eseguiti i test elettrochimici e i valori sono stati normalizzati rispetto alla materia catodica. Il ciclo migliore è riportato in Figura.



Profilo di scarica-carica galvanostatica 100 mA @ 270 °C per la cella planare

I valori di capacità specifica registrati per la fase di scarica sono 19.5 mAh/g riferito alla materia catodica, potenziale medio registrato durante la scarica di 2.37 V, 46.2 Wh/g riferito alla materia catodica. Come riportato sopra i valori sono normalizzati rispetto alla materia catodica caricata nella celle e non sulla massa complessiva della batteria. In realtà questa rappresenta una cella di misura per ottimizzare materia catodica ed elettroliti a parità di condizioni.

Le prestazioni registrate in questa fase sono inferiori allo stato dell'arte. Tuttavia l'obiettivo era di validare il concetto della cella planare. Purtroppo dopo solo alcuni cicli si registrava un certo decadimento e la presenza di un coup de fouet. Nel primo tratto, la perdita iniziale di potenziale era di circa 50 mV. Ciò era evidente subito appena è stata fatta partire la scarica. Ciò comportava un decadimento delle prestazioni e una perdita del 6% nelle prestazioni capacitive e un 8% nelle prestazioni di densità di energia.



Profilo di scarica-carica galvanostatica 100 mA @ 270 °C  
per la cella planare dopo ciclazione.

Il prototipo è stato quindi smontato per procedere con analisi chimico-fisiche al fine di individuare le anomalie che hanno prodotto tali problematiche. Le analisi sono in corso e verranno riportate in un prossimo deliverable.

#### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati attesi prevedevano la realizzazione di prototipi planari con diametro variabile e prestazioni in linea con i dispositivi tradizionali. Tali sistemi dovevano essere sviluppati a partire da sistemi avanzati basati su almeno due coppie redox. L'attività condotta ha portato a risultati in linea con quelli attesi ma a prestazioni inferiori ai sistemi tubolari tradizionali a fenomeni di degradazione che intervengono dopo un numero limitato di cicli. Pertanto è necessaria una analisi chimico-fisica approfondita per comprendere meglio questi fenomeni ed avanzare ulteriormente in questa tecnologia (CNR-ITAE).

Le attività svolte hanno permesso lo scale up del processo di produzione di membrane ceramiche planari a base di Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per batterie ad alta temperatura e l'ottenimento di diverse membrane di spessore 1.5 mm e diametro 20 e 50 mm (rispettivamente 10 e 6 campioni). Sono state inoltre prodotte membrane contenenti una fase rinforzante con implementata resistenza meccanica (CNR-ISTEC).

#### Deliverables

D2.1.1 Report tecnico inerente la realizzazione di un dispositivo planare di batteria Na/NiCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub> economicamente vantaggioso e performante e relativi protocolli di carica per l'applicazione in

combinazione con fonti rinnovabili (CNR-ITAE) . *Risultati ottenuti: Realizzazione n° 3 prototipi batteria zebra planare.*

**D2.1.2** Report tecnico sull'utilizzo di sistemi redox sinergici e materiali nanostrutturati (CNR-ITAE). *Risultati ottenuti: 19.5 mAh/g potenziale medio registrato in scarica di 2.37 V (46.2Wh/g) riferito alla materia catodica.*

**D2.1.3** Report tecnico inerente lo sviluppo di membrane ceramiche di Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CNR-ISTEC); *Risultati ottenuti: Produzione di membrane ceramiche planari a base di Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per batterie ad alta temperatura e l'ottenimento di diverse membrane di spessore 1.5 mm e diametro 20 e 50 mm (rispettivamente 10 e 6 campioni).*

### Benefici per gli utenti finali

L'ottimizzazione dei materiali è finalizzata al miglioramento della tecnologia in termini prestazionali con ripercussioni sulla riduzione dei costi realizzativi. La metodologia LCA consente di valutare le prestazioni energetico – ambientali dei prodotti esaminati, di individuare le fasi del ciclo di vita responsabili dei maggiori impatti energetici ed ambientali e di definire dei processi di miglioramento dei suddetti impatti. I risultati di uno studio di LCA possono offrire benefici di tipo ambientale e conseguentemente di tipo economico per i produttori e gli utilizzatori dei prodotti in oggetto, in quanto consentono di identificare le criticità ambientali dei processi produttivi e del ciclo di vita dei prodotti stessi su cui risulta necessario intervenire. Inoltre i risultati possono essere utilizzati per avviare degli interventi di miglioramento delle prestazioni energetico – ambientali dei prodotti, mirati in particolare alla riduzione degli sprechi di materie prime e di energia, delle emissioni di sostanze inquinanti e della produzione di rifiuti (UNIPA).

L'Unione europea mira nei prossimi anni a incrementare il contributo energetico da generazione da fonti energetiche rinnovabili. Lo sviluppo e la produzione di sistemi ESS ad alte prestazioni e cost-effective è sicuramente una condizione essenziale per promuovere la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili a un livello ambizioso senza impatti negativi sul sistema elettrico europeo e nazionale.

D'altra parte il TSO (Transmission System Operator) italiano, Terna SPA, a partir dal Piano di Sviluppo 2011 ha inserito i sistemi di accumulo per compensare deficit di riserva terziaria in alcune zone di rete particolarmente critiche. Inoltre, sempre nel 2011, con Bando Europeo ha lanciato una preselezione per l'installazione di 130 MW di sistemi di accumulo elettrochimico. In previsione, anche i principali DSO (Distribution System Operator) stanno valutando la possibilità di bandire gare per i sistemi di accumulo. Già ENEL nel 2011 ha inaugurato l'impianto pilota di Isernia, con 700 kW di batterie agli Ioni di Litio. In questo caso l'applicazione tipicamente nell'ottica delle smart grid, contribuisce alla gestione ottimizzata dei flussi di potenza in presenza di un alto tasso di generazione distribuita da fonte rinnovabile.

Come indicato negli obiettivi del progetto, le ambizioni di SIRE sono, sostanzialmente, un più elevato livello di potenza e di energia, costo di capitale inferiore e finestre di sicurezza maggiore delle tecnologie attuali. Il raggiungimento di questi obiettivi permetterà certamente la promozione di un tasso di penetrazione più elevato delle fonti energetiche rinnovabili distribuite e / o intermittenti.

L'adozione di sistemi di accumulo capaci di erogare potenza attiva e reattiva in una rete elettrica, può favorire la regolazione f/V, sia su reti di trasmissione ad alta tensione, sia su reti di distribuzione a media e bassa tensione.

In questo modo possono essere garantiti servizi quali:

- ü Regolazione primaria e secondaria di frequenza
- ü Peak shaving
- ü Renewable generation smoothing
- ü Time shift

senza necessariamente ricorrere ad un ampliamento delle attuali infrastrutture di rete (T&D Deferral) o ad un repowering del parco di generazione. Questo è tanto più vero se si pensa ai freni posti alla diffusione dell'eolico e alle limitazioni della diffusione dei grandi impianti fotovoltaici nel nostro paese.

Oggi parte del potenziale eolico, e non solo, non può essere sfruttato causa un'arretratezza della rete elettrica, proprio nelle regioni dove il potenziale eolico è maggiore.

Sistemi cost effective, in grado di accumulare per brevi periodi i picchi della generazione eolica, per poterla poi rilasciare gradualmente sulla rete, devono tuttavia essere validati sia in termini di prestazioni energetiche che economiche valutando la capacità intrinseca dei sistemi oggi in commercio di potere soddisfare i requisiti dei TSO/DSO.

Con l'affacciarsi di nuovi soggetti operanti nel settore elettrico (distretti energetici, consorzi, Esco, produttori da rinnovabili), tenuto conto dell'ormai necessario rinnovo dei meccanismi di contrattazione dell'energia nella borsa elettrica, dove le quantità saranno inevitabilmente gestite in tempo reale e on demand, e dove persino la configurazione della rete potrà diventare mutevole (isole intenzionali, micro-grids,) diventerà sempre più importante dotare la rete elettrica (smart grid) di dispositivi flessibili, in grado di rispondere rapidamente, capaci di realizzare un vero energy management e, quindi, di favorire una vera liberalizzazione del mercato elettrico.

Il principale beneficio per gli utenti finali riguarda la possibilità di ampliamento dei soggetti coinvolti nel mercato elettrico e quindi la maggiore competizione che questo genera. Come è noto, in un mercato, una maggiore competizione nella formulazione dell'offerta determina inevitabilmente un calo del prezzo a parità di domanda.

Sistemi di accumulo sempre più performanti ed a basso costo potranno essere impiegati anche a livello di applicazione residenziale, determinando un migliore e più proficuo impiego dell'energia rinnovabile prodotta in loco (autoconsumo) e aprendo la possibilità anche ai piccoli end users, ormai "prosumers", di accedere all'opportunità di erogare servizi energetici remunerativi.

Tali prospettive aumentano in maniera esponenziale nel caso di energy communities (smart districts) o di consorzi energetici extra-territoriali e sono direttamente proporzionali alla flessibilità del sistema di accumulo. Infatti, come è noto, non esistono batterie in grado di essere eccellenti su tutto il paniere di applicazioni possibili, anche se possono risultare performanti in singole applicazioni specifiche. La ratio di questa proposta progettuale è proprio quella di superare i limiti delle singole tecnologie attraverso l'adozione di un sistema ibrido in grado di valicare i limiti dei singoli sistemi separati.

I sistemi elettrici necessitano oggi di sistemi avanzati sia per la gestione dei servizi ausiliari sia per la decongestione e l'ottimizzazione dei flussi di energia. In particolare si evidenziano congestioni in punti della rete particolarmente critici e la necessità di incrementare la capacità delle riserve. Con queste premesse il mercato dei sistemi di storage è in rapida espansione con trend crescenti che

pongono le Batterie Avanzate come le tecnologie con il più elevato interesse ai fini della commercializzazione nel medio termine. [fonte Boston Consulting].

Le analisi condotte da Boston Consulting restituiscono profili dei mercati potenziali estremamente rilevanti in termini di crescita e stabilità nel tempo, ma con una forte concorrenza tra differenti tecnologie (CNR-ITAE).

#### **Diffusione dei risultati** (indicare anche le modalità di diffusione)

- L'approccio innovativo non ha consentito in questa fase una diffusione dei risultati. Pubblicazioni su riviste internazionali sono previste appena saranno risolte le criticità indicate nella discussione dei risultati (CNR-ITAE).
- Presentazione di un poster: E.Mercadelli, P.Pinasco, A.Sanson "Production of Electrolyte Membranes for Sodium-beta Alumina Batteries" CIMTEC 2014, 6th Forum of New Materials, Montecatini Terme, Italia 15-19 Giugno 2014 (CNR-ISTEC).

#### **Apparecchiature disponibili e acquisite**

*CNR-ITAE, apparecchiature disponibili:*

- n°1 stazione di test per batterie comprensivo di forno ad alta temperatura e sistema di controllo.
- n°1 modulo per l'indagine elettrochimica di batterie costituito da Autolab PGSTAT completo di booster 20A
- n°1 forno alta temperatura
- n°1 glove box

*CNR-ISTEC, apparecchiature disponibili:*

- Mulini per la macinazione meccanica per reazioni allo stato solido;
- Pressa uniassiale;
- Pressa isostatica;
- Mini Spray Dryer;
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata);
- Diffrattometro a raggi X;
- Microscopio elettronico FE-SEM completo di sonda EDS;
- Bilancia di Archimede;
- Spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES)

### **Attività L 2.4 – Sviluppo di componenti innovativi per batterie redox (CNR-ITAE, UNIPA)**

---

#### **Obiettivi**

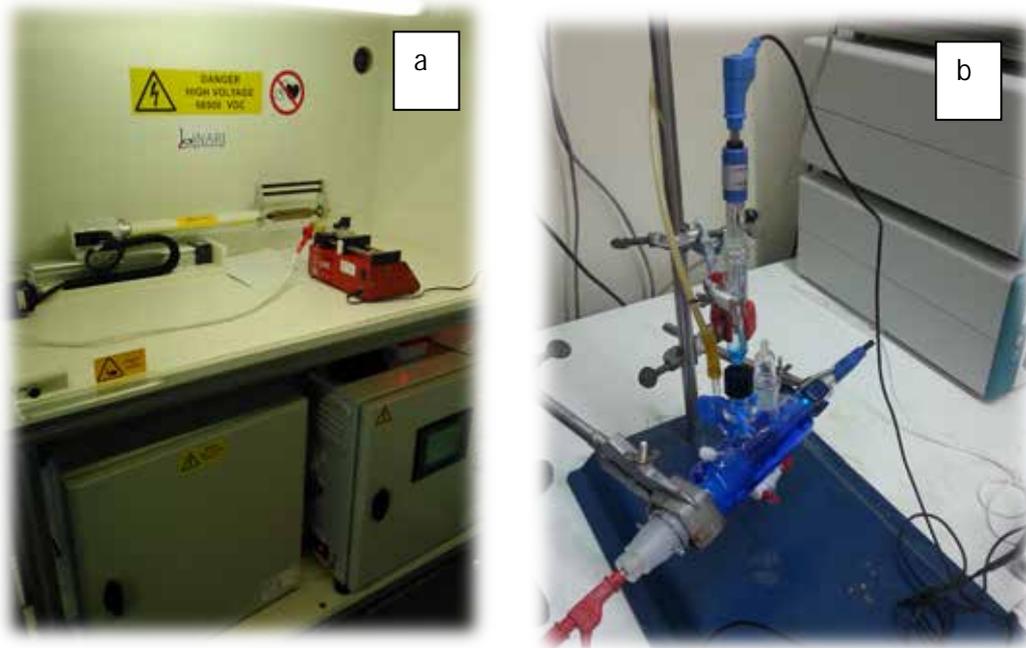
Gli obiettivi dell'attività L2.4 e relative sottoattività L 2.4.5 e L 2.4.6 sono di seguito riportate:

- Ottimizzazione della reversibilità elettrodica all'interfaccia di reazione nonché della power density di cella ( $> 100 \text{ mW/cm}^2$ ). (CNR-ITAE)
- Sviluppo di membrane composite a basso costo in grado di ridurre il crossover degli ioni vanadio tra i compartimenti di reazione ( $< 10^{-8} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ ). (CNR-ITAE)
- Individuazione dei principali parametri costruttivi della cella sulle performance elettrochimiche del dispositivo. (CNR-ITAE)
- Realizzazione di un prototipo di batteria VRFB completa di ausiliari e di sistema di controllo di gestione. (CNR-ITAE)
- Analisi di sensibilità e analisi degli scenari applicata nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie V-Redox (UNIPA, CNR-ITAE)
- Definizione degli hot-spot energetico-ambientali del ciclo di vita della batteria (UNIPA, CNR-ITAE)
- Analisi di dominanza per valutare le gerarchie prestazionali al variare dei parametri esaminati (UNIPA, CNR-ITAE)
- Analisi degli scenari applicata nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie V-Redox (UNIPA, CNR-ITAE)
- Analisi comparativa delle prestazioni energetico-ambientali della batteria V-Redox con altre tipologie di batterie (UNIPA, CNR-ITAE)

### Risultati conseguiti

L'attività condotta dal CNR-ITAE è stata rivolta all'individuazione di nuove configurazioni elettrodiche e di membrana, nonché allo sviluppo di un prototipo di batteria redox al vanadio (VRFB) da 1k We. La sintesi di elettrodi altamente reversibili hanno consentito il raggiungimento ed il superamento dei target prefissati nella linea di attività L2.4.5a., registrando valori di  $EE=80\%$  e  $VE=87\%$  nonché elevati valori di SOC e DoD, pari a circa 81% e 73% @  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  e densità di potenza di circa  $106 \text{ mW cm}^{-2}$  @  $80 \text{ mA cm}^{-2}$ . Analogamente membrane polimeriche a scambio protonico (L2.4.5b) e basso costo sono state sintetizzate mediante tecnica di electrospinning e testate in cella singola. I bassi valori di permeabilità mostrati nonché gli interessanti parametri elettrochimici registrati rientrano tra i target prefissati da progetto. Di seguito si riportano i risultati più performanti ottenuti su materiali e sul prototipo di stack VRFB da 1 kWe.

Materiali elettrodici flessibili costituiti da nanofibre di carbonio (CNF) decorati con il 20%pp di ossidi di metalli di transizione sono stati preparati mediante elettrofilatura. La caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita mediante test in semicella a tre elettrodi al fine di investigare la reversibilità elettrodica all'interfaccia di reazione elettrodo/elettrolita.



a) Sistema di electrospinning; b) Cella a tre elettrodi per l'esecuzione dei test di voltammetria ciclica ed impedenza complessa

La tecnica di electrospinning è stata applicata ad una soluzione ottenuta miscelando un precursore metallico ed il poliacrilonitrile (PAN) in N,N-Dimetilformammide (DMF). A seguito di successivi trattamenti termici sono state sintetizzate le CNF decorate con particelle di ossidi di metalli di transizione. Il primo trattamento, effettuato in aria, consente di ottenere l'ossidazione del precursore metallico mentre il secondo, a più alta temperatura ed in atmosfera inerte, garantisce la stabilità delle fibre. Tutti i test elettrochimici di seguito riportati sui campioni così sintetizzati sono stati comparati ai risultati conseguiti su campioni di CNF tal quale ottenuti a partire da PAN con medesimi trattamenti termici.

In totale sono stati preparati N°4 campioni ed alcuni di essi differiscono tra di loro per le procedure di sintesi, quest'ultime diverse in funzione della solubilità dei precursori nei differenti solventi in uso. Di seguito i campioni investigati:

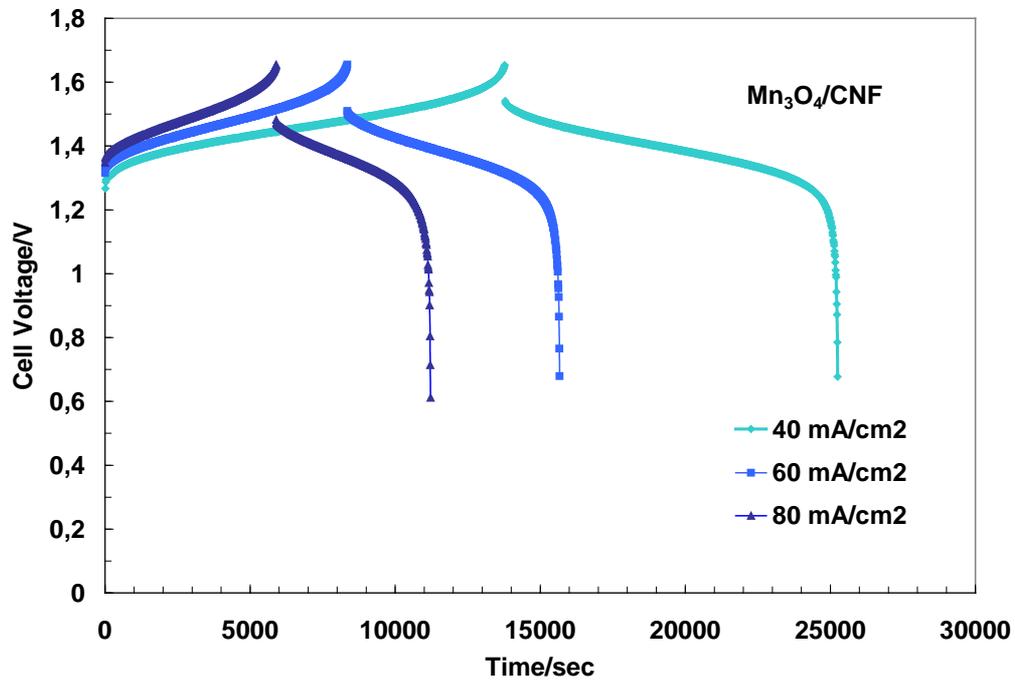
- 1) CNF;
- 2) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CNF ;
- 3) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CNF;
- 4) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNF.

Tab. Parametri elettrochimici (CV a 30 mV/sec)

Campioni	E <sub>a</sub> (V)	E <sub>c</sub> (V)	ΔE (V)
CNF	1.32	1.04	0.28
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CNF	1.30	1.01	0.29
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CNF	1.29	1.03	0.26
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CNF	1.25	1.10	0.15

Al fine di validare le prestazioni ottenute operando in semicella, test di caratterizzazione elettrochimica in cella singola da 5 cm<sup>2</sup> sono stati eseguiti a differenti densità di corrente, 40-60-80 mA cm<sup>-2</sup>. Tali test sono fondamentali per la determinazione dei parametri elettrochimici di una batteria, quali EE, CE, VE nonché i valori di stato di carica e di scarica. La stabilità della prestazione è di fondamentale importanza ed interesse soprattutto ad elevate correnti. Riuscire ad ottenere alti valori di EE mantenendo elevate profondità di scarica è determinante ai fini di una ottimizzazione in termini di power density (mW/cm<sup>2</sup>) in quanto tale dato si ripercuote sui costi dei materiali dell'intero apparato elettrochimico. Di seguito si riportano i risultati sperimentali ottenuti utilizzando i campioni sintetizzati accoppiandoli con una membrana commerciale a scambio protonico della Fumatech, avente spessore di 60 micronm. Un elettrodo commerciale di carbon felt (CF) è stato utilizzato per confrontare i risultati sperimentali e valutare la differenza di prestazione ottenuta.

I cicli di carica/scarica sono stati condotti flussando (50 mL/min) soluzioni 1M di VO<sup>2+</sup> e V<sup>3+</sup> (30 mL), al compartimento catodico ed anodico. I limiti in voltaggio sono stati 1,65V e 0,8 V, nelle fasi di carica e scarica, rispettivamente. Si riportano i confronti tra i cicli di carica/scarica eseguiti a diverse correnti. Tra i diversi elettrodi sintetizzati è possibile apprezzare la migliore performance della cella assemblata con l'elettrodo a base di Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNF. Per valori di densità di corrente crescente, quest'ultima mostra minori perdite di sovrapotenziale (1,33V @ 80mA cm<sup>-2</sup>) rispetto a tutti gli altri campioni a base di ossidi di metalli di transizione, la cui prestazione è paragonabile a quella di una cella assemblata con CF standard (Tab. 3). Si riporta il diretto confronto della cella con Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNF a 40-60-80 mA cm<sup>-2</sup>. Tali dati confermano l'elevata reversibilità elettrochimica delle nanofibre di carbonio decorate con Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, constatata preliminarmente mediante CV. E' interessante evidenziare, non solo la stabilità della prestazione elettrochimica ad elevate correnti, con valori di EE=80% e VE=87% ma soprattutto, gli elevati valori di SOC e DoD, pari a circa 81% e 73% @ 80mA cm<sup>-2</sup>. Grazie alle basse perdite di sovrapotenziale, si raggiunge una densità di potenza di circa 106 mW cm<sup>-2</sup> @ 80mA cm<sup>-2</sup>. I parametri elettrochimici di cella, di tutti i campioni, sono tabulati in Tabella. Le performance di cella raggiunte, grazie alla sintesi di elettrodi altamente reversibili, hanno consentito il raggiungimento ed il superamento dei target prefissati nella linea di attività L2.4.5a.



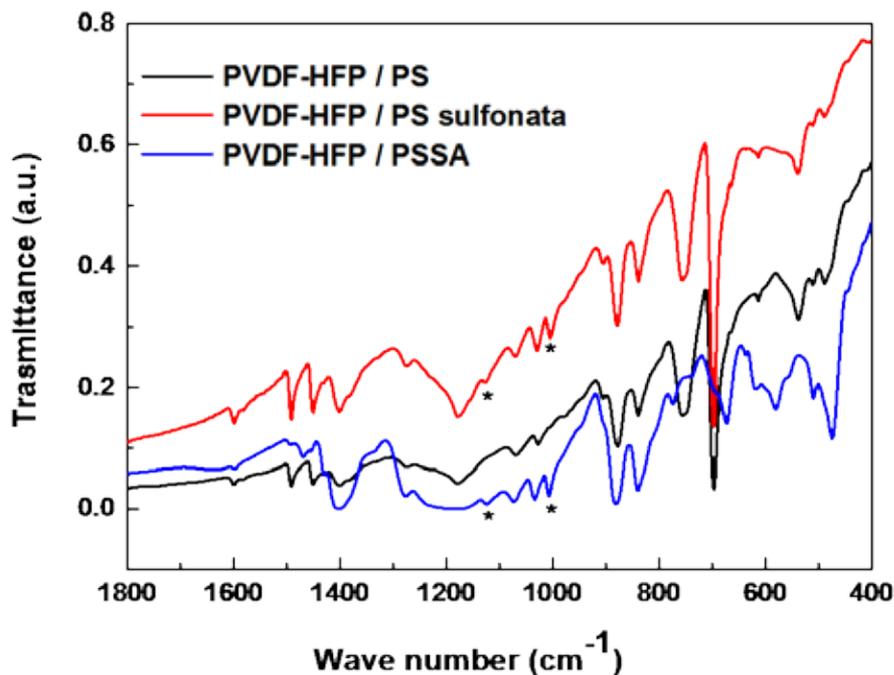
Cicli di carica/scarica di Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNF a 40-60-80 mA cm<sup>-2</sup>

Tabella: Parametri elettrochimici di cella a 40-60-80 mA cm<sup>-2</sup>

Campioni	Corrente di carica/scarica	EE (%)	CE (%)	VE (%)	SOC (%)	DOD (%)	mW/cm <sup>-2</sup>	V <sub>medio scar</sub>
CF SGL	40 mA cm <sup>-2</sup>	72	83	87	91	75	52	1,3
	60 mA cm <sup>-2</sup>	74	92	80	75	69	74	1,24
	80 mA cm <sup>-2</sup>	70	93	75	64	59	94	1,18
CNF	40 mA cm <sup>-2</sup>	80	85	94	85	72	55	1,37
	60 mA cm <sup>-2</sup>	80	88	91	75	69	80	1,34
	80 mA cm <sup>-2</sup>	80	91	88	72	66	105	1,31
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CNF	40 mA cm <sup>-2</sup>	77	89	86	86	77	52	1,3
	60 mA cm <sup>-2</sup>	71	87	82	80	70	74	1,24
	80 mA cm <sup>-2</sup>	67	88	76	69	61	95	1,19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CNF	40 mA cm <sup>-2</sup>	76	86	88	83	72	53	1,32
	60 mA cm <sup>-2</sup>	70	84	83	81	68	77	1,28
	80 mA cm <sup>-2</sup>	70	88	79	70	62	98	1,23
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CNF	40 mA cm <sup>-2</sup>	79	83	95	95	79	55	1,38
	60 mA cm <sup>-2</sup>	81	88	92	81	77	82	1,36
	80 mA cm <sup>-2</sup>	80	91	87	81	73	106	1,33

Un'ulteriore attività condotta dal CNR-ITAE è stata condotta sulla sintesi di membrane a scambio protonico tramite la tecnica di electrospinning. Nello specifico sono state preparate membrane perfluorosolfoniche impiegando come polimeri precursori polivinilidene fluoruro-co-esafluoropropilene (PVDF-HFP;  $M_w=$ ) e polistirene (PS;  $M_w=280.000$ ) ovvero polistirene solfonato (PSSA;  $M_w=75.000$ ), e membrane composite a base di grafene ossido ridotto (rGO) all'interno della matrice polimerica costituita da polisulfone solfonato (SPSf) e poliacrilonitrile (PAN;  $M_w=150.000$ ). Lo scopo dell'attività è stato quello di individuare un polimero che avesse caratteristiche di conducibilità, selettività e stabilità simili a quelli che compongono le membrane perfluorosolfoniche (PFSA) commerciali (es. Nafion) e che fosse soprattutto a basso costo.

La scelta della tecnica di electrospinning è giustificata dal fatto che è una tecnica semplice e versatile che consente di ottenere membrane costituite da fibre di dimensioni nanometriche. I polimeri che sono stati impiegati nella preparazione delle membrane (PVDF-HFP; PS; SPSf; PAN) sono tutti a basso costo, hanno una buona stabilità chimica e meccanica e sono facilmente processabili tramite la tecnica di electrospinning. In particolare, il PVDF-HFP è un polimero perfluorinato avente buone caratteristiche meccaniche ma, essendo idrofobico, è necessario formare una miscela con un polimero che garantisca l'idrofilicità e la conducibilità protonica come il polistirene (PS) oppure il polistirene solfonato (PSSA). A tale proposito sono state preparate due membrane costituite da PVDF-HFP, nello specifico: PVDF-HFP con polistirene (PS) e PVDF-HFP con polistirene solfonato (PSSA). Allo stesso modo, sono state realizzate membrane composite a base di polimeri solfonati (SPSf), contenenti poliacrilonitrile (PAN) e grafene (rGO). L'impiego del poliacrilonitrile e del grafene nella matrice polimerica hanno lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche della membrana e ridurre la permeabilità agli ioni vanadio.



Spettri FT-IR delle membrane sintetizzate tramite electrospinning

Test di caratterizzazione chimico-fisica delle membrane sono stati condotti al fine di valutarne l'applicabilità in batterie a flusso di vanadio. Si riportano i dati chimico-fisici delle membrane investigate:

	<i>Spessore</i> (micronm)	<i>Permeabilità</i> <i>ioni Vanadio</i> ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )	<i>Resistenza</i> ( $\text{ohmcm}^2$ )	<i>W<sub>upt</sub></i> (%)	<i>IEC</i> (mmol/gr)
<b>NAFION 117</b>	180	$1.38 * 10^{-6}$	0.55	30.0	0.9
<b>PVDF-HFP/PS</b>	100	$2.4 * 10^{-8}$	0.60	32.3	1.30
<b>PVDF-HFP/PSSA</b>	95	$1.6 * 10^{-8}$	0.65	33.0	1.37
<b>SPSf/PAN/rGO</b>	90	$3.7 * 10^{-8}$	0.58	31.5	1.28

Tabella: dati chimico-fisici delle membrane

Le membrane composite PVDF-HFP/PS e PVDF-HFP/PSSA presentano valori di water uptake simili fra loro anche se tale valore è leggermente superiore nel caso del PVDF-HFP/PSSA probabilmente a causa di una maggiore idrofilicità del PSSA rispetto al PS. Tali dati sono altresì in accordo con i valori di IEC. I più alti valori di resistenza ottenuti per le membrane PVDF-HFP/PS e PVDF-HFP/PSSA rispetto al Nafion 117 sono probabilmente attribuibili ad un differente meccanismo di trasporto degli ioni dovuto ad una più bassa acidità delle membrane a base di PVDF-HFP. I dati di permeabilità agli ioni vanadio mostrano invece una migliore selettività da parte delle membrane a base di PVDF-HFP rispetto al Nafion 117. La formazione dei blend PVDF-HFP/PS e PVDF-HFP/PSSA potrebbe essere responsabile di una struttura più ingombrata che crea una barriera al crossover degli ioni vanadio.

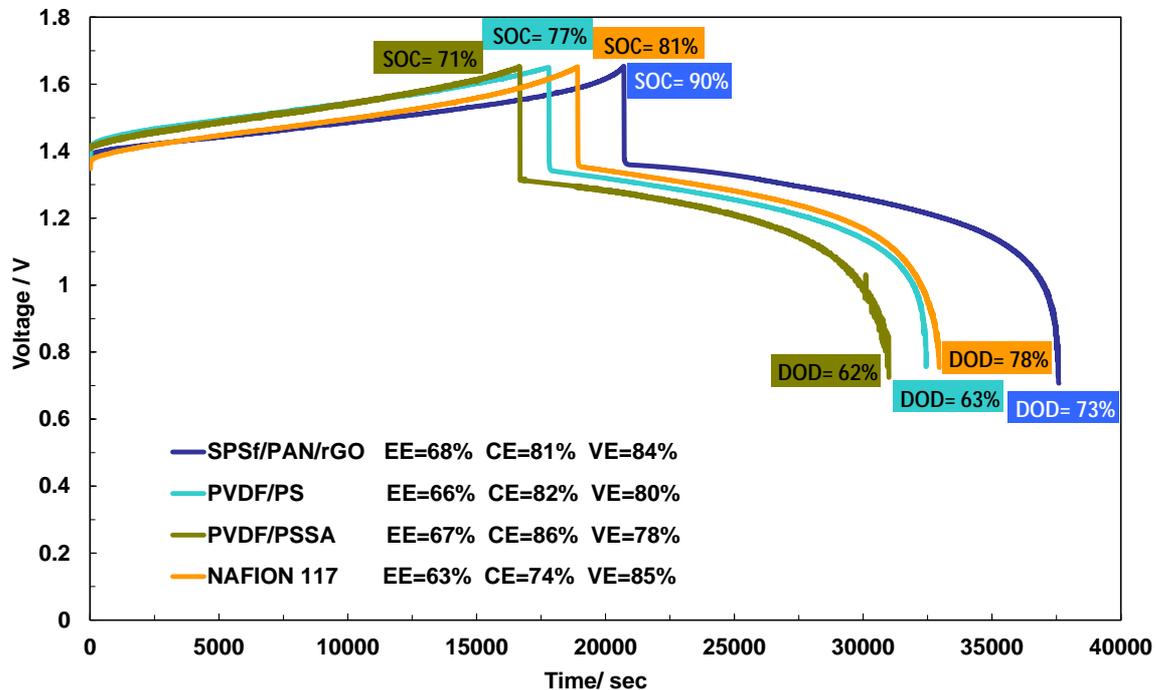
La membrana SPSf/PAN/rGO presenta i migliori dati chimico-fisici fra le membrane investigate sia in termini di water uptake ed IEC che in termini di conducibilità e selettività agli ioni vanadio. La presenza del PAN e del grafene nella membrana riduce il fenomeno di water uptake grazie alla forte interazione acido-base fra SPSf e PAN e la diminuzione delle zone di idrofilicità nella membrana.

Il valore di IEC della membrana SPSf/PAN/rGO è più elevato del Nafion 117 ma più basso delle altre due membrane investigate confermando così i dati di water uptake. Osservando inoltre i valori di permeabilità agli ioni vanadio, è evidente la migliore selettività della membrana composta a base di polisulfone. La presenza del grafene nella matrice polimerica riduce notevolmente la permeazione degli ioni  $\text{VO}^{2+}$  provocando la deviazione del loro percorso di diffusione attraverso la membrana.

I dati chimico-fisici ottenuti sono talmente incoraggianti, soprattutto quelli relativi alla permeabilità, da far ben sperare per un'applicazione in VRFB.

I test di caratterizzazione elettrochimica sulle membrane sono stati eseguiti in cella singola da  $5 \text{ cm}^2$  impiegando elettrodi a base di carbon felt (CF). Una quantità pari a 50 mL di soluzione di vanadio  $1\text{M}+4\text{M H}_2\text{SO}_4$  è stata flussata mediante una pompa peristaltica ad una velocità di flusso di 30 ml/min.

Le curve di carica/scarica sono state eseguite ad una corrente pari a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ . I valori di coulomb efficiency (CE), voltage efficiency (VE) ed energy efficiency (EE) delle celle assemblate con le diverse membrane sono riportati in tabella.



Curve di carica/scarica della cella assemblata con: SPSf/PAN/rGO; PVDF/PS; PVDF/PSSA;  
Nafion 117 ( $40 \text{ mAcm}^{-2}$ )

I valori di energy efficiency (EE) di tutte le membrane testate, compreso la Nafion 117, sono simili fra loro; la SPSf/PAN/rGO presenta valori di EE e CE superiori, pari a 68% e 81%, rispettivamente. Tali dati sono in gran parte attribuibili alla riduzione dei fenomeni di autoscarica, imputabili alla più bassa permeabilità della membrana composita, a vantaggio dell'efficienza globale di cella. Anche i valori di SOC e DoD (tab.4), relativi alle membrane testate, sono indicativi di una maggiore efficienza della cella assemblata con la membrana SPSf/PAN/rGO rispetto a quella assemblata con Nafion 117 e le membrane a base di PVDF-HFP. Allo stesso modo, la membrana a base polisulfonica così come le membrane a base di PVDF-HFP presentano un più alto valore di CE rispetto alla membrana Nafion 117, tale dato è da attribuire ai più bassi valori di permeabilità agli ioni  $\text{VO}^{2+}$  delle membrane preparate per electrospinning rispetto alla membrana Nafion commerciale. I valori di VE seguono lo stesso trend dei valori di resistenza e infatti la Nafion 117 ha il più alto valore di VE, seguita dalla SPSf/PAN/rGO e dalle membrane a base polisulfonica. Il fatto che le membrane composite abbiano valori di EE paragonabili, se non superiori, a quelli della Nafion 117 è indicativo nella prospettiva di un loro impiego come valida alternativa alle membrane Nafion commerciali più costose e più permeabili agli ioni vanadio.

Tabella dati di caratterizzazione elettrochimica delle membrane a  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ 

	<i>SOC (%)</i>	<i>DOD (%)</i>	<i>EE (%)</i>	<i>CE (%)</i>	<i>VE (%)</i>
<i>NAFION 117</i>	<b>81</b>	<b>78</b>	<b>63</b>	<b>74</b>	<b>85</b>
<i>PVDF-HFP/PS</i>	<b>71</b>	<b>62</b>	<b>66</b>	<b>82</b>	<b>80</b>
<i>PVDF-HFP/PSSA</i>	<b>77</b>	<b>63</b>	<b>67</b>	<b>86</b>	<b>78</b>
<i>SPSf/PAN/rGO</i>	<b>90</b>	<b>73</b>	<b>68</b>	<b>81</b>	<b>84</b>

Infine all'interno della sottoattività L 2.4.5c, test sperimentali sono stati eseguiti dal CNR-ITAE su un sistema composto da uno stack composto da 30 celle con un'area attiva di cella di  $300 \text{ cm}^2$ , pompe e serbatoi idonei ad alimentare correttamente la batteria. Il grafico mostra l'andamento delle tensioni durante le prove sullo stack imponendo una corrente di carica/scarica di 60; 80 e  $100 \text{ mA/cm}^2$ . La tensione massima di singola cella durante la fase di carica è stata impostata a 1.65 V e quella minima 0.8 V durante la scarica per ridurre i fenomeni di corrosione o danneggiamento degli elettrodi.

Nella seguente tabella sono riassunti i principali parametri della prova e il confronto delle prestazioni alle tre correnti di carica/scarica: 18A, 24A e 30A. E' riportata l'efficienza di voltaggio (VE), l'efficienza energetica (EE), l'efficienza faradica (CE), lo stato massimo di carica (SOC) e lo stato minimo di scarica (DOD). Le prove sono state eseguite utilizzando una soluzione  $1\text{M VOSO}_4$  in  $4\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

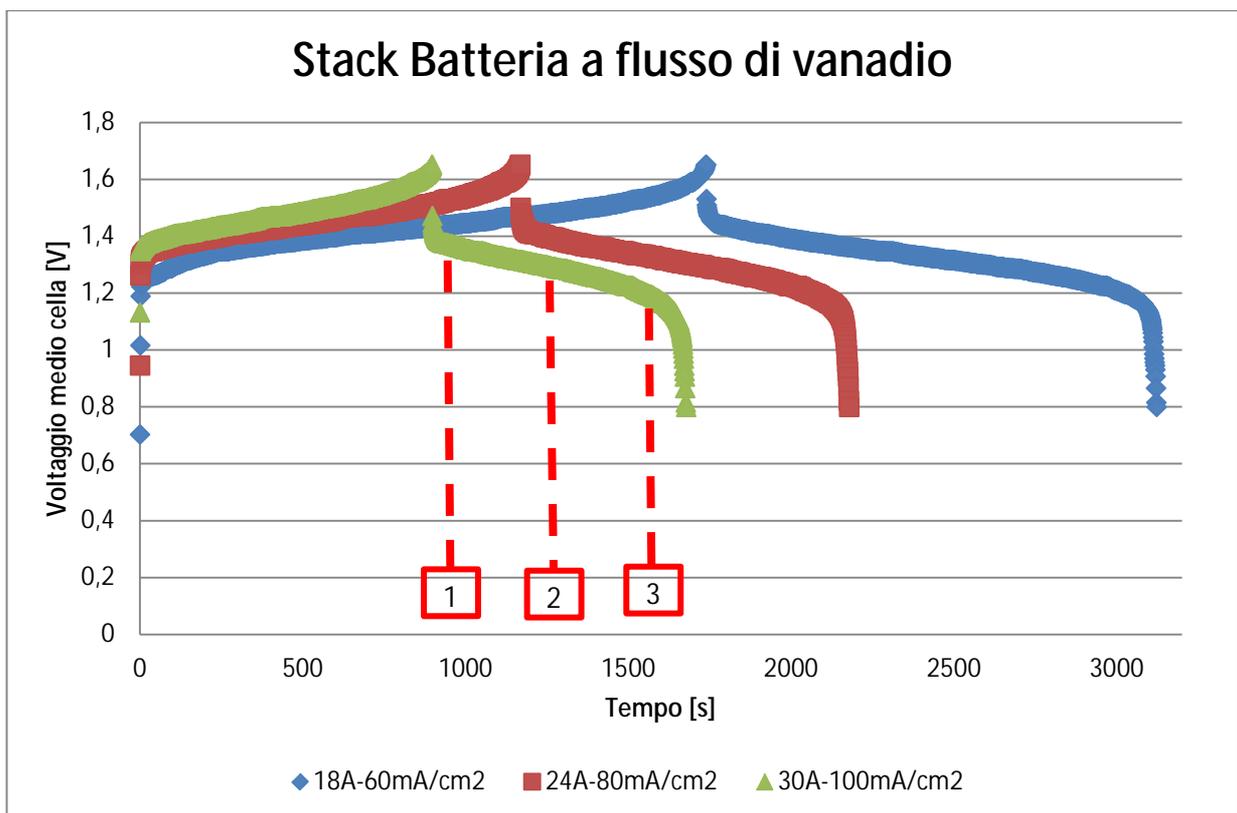
Tabella: Prestazione dello stack da  $300 \text{ cm}^2$ .

<b>Corrente carica/scarica [A]</b>	<b>18</b>	<b>24</b>	<b>30</b>
<b>VE%</b>	92	88	86
<b>EE%</b>	73.6	76.5	74.8
<b>CE%</b>	80	87	87
<b>SOC%</b>	98	87	84
<b>DOD %</b>	78	76	73
<b>Capacità teorica soluzioni [Ah]</b>	296.64	296.64	296.64

La potenze espresse dallo stack durante la fase di scarica sono riassunti i nella tabella sottostante. In particolare, i valori sono riferiti a tre punti della curva di scarica indicati sul grafico.

Tabella: Potenza stock calcolata in tre punti della curva di scarica a 30 A.

Punto	Tensione media [V]	Tensione stack [V]	Corrente [A]	Potenza W
1	1.41	42.3	30	1269
2	1.3	39	30	1170
3	1.18	35.4	30	1062



Curva carica/scarica stack correnti: di 30 A, 24 A, 18 A.

L'attività condotta dall'UNIPA ha prodotto quanto di seguito riportato:

Analisi di sensibilità e analisi degli scenari applicate nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie V-Redox.

L'attività è stata svolta al fine di stimare la variazione dei risultati relativi alle prestazioni energetico-ambientali della batteria V-Redox in funzione di differenti unità funzionali selezionate, metodi di valutazione degli impatti e scenari di fine vita.

Selezione di differenti unità funzionali

La necessità di valutare i risultati con riferimento a differenti unità funzionali deriva dal fatto che talvolta, ai fini della ricerca, può essere utile avere a disposizione dei risultati riferiti all'intero sistema e talvolta, soprattutto allo scopo di effettuare delle comparazioni, può risultare utile disporre di risultati riferiti all'unità di massa o all'unità di energia.

I risultati dell'analisi di sensibilità riguardante la selezione di differenti unità funzionali consentono pertanto di descrivere le prestazioni energetico-ambientali del sistema in esame in modo tale da rispondere a differenti esigenze di ricerca, con particolare riferimento alla possibilità di effettuare delle analisi comparative tra più sistemi che svolgono la stessa funzione.

Tali risultati possono consentire di comparare prodotti surrogabili, sulla base di differenti metriche e in relazione alla disponibilità di altri studi della letteratura scientifica. Ciò può consentire ai ricercatori di effettuare delle azioni di benchmarking utili a valutare preliminarmente il carico energetico-ambientale delle tecnologie esaminate.

I risultati dettagliati dell'attività 1 sono riportati nel Deliverable D 2.4.3.

Selezione di differenti metodi di valutazione degli impatti

La selezione del metodo di valutazione degli impatti può rappresentare una causa d'incertezza sui risultati di un'analisi LCA. Le variazioni tra i risultati ottenuti con metodi diversi sono dovute a differenze intrinseche ai modelli di caratterizzazione, dovute al fatto che sono utilizzati diversi fattori di caratterizzazione per una stessa sostanza o che le sostanze che contribuiscono ad una categoria di impatto possono essere differenti. Pertanto, vi è la necessità di stimare le variazioni dei risultati in funzione dei metodi di valutazione scelti. In dettaglio, nel presente lavoro, sono stati selezionati 5 metodi di valutazione degli impatti: EPD 2008 (caso base), CML-IA baseline, Recipe Midpoint, ILCD 2011 Midpoint, IMPACT 2002+. L'analisi è stata effettuata sui seguenti indicatori di impatto: effetto serra potenziale, distruzione dello strato di ozono, formazione di ossidanti fotochimici, acidificazione, eutrofizzazione.

L'analisi ha mostrato che, per alcuni indicatori, l'utilizzo di determinati metodi di valutazione non determina variazioni nei risultati finali, mentre in altri casi le differenze rilevate sono significative.

A titolo di esempio, con riferimento all'indicatore distruzione dello strato d'ozono, i metodi IMPACT 2002+, ILCD 2011 Midpoint, CML-IA baseline e ReCiPe Midpoint consentono di ottenere lo stesso risultato. Il valore ottenuto differisce rispetto allo scenario base (EPD 2008) di una percentuale pari a circa il -45%.

I risultati dell'analisi hanno mostrato che la scelta del metodo di valutazione degli impatti può talvolta rappresentare una causa di incertezza dei risultati di una LCA. Pertanto, si evidenzia l'importanza di effettuare un'accurata analisi di sensibilità soprattutto per quegli indicatori che risultano sensibilmente influenzati dalla scelta del metodo.

### Analisi degli scenari sul fine vita

Al fine di valutare l'incidenza del fine vita sulle prestazioni energetico – ambientali della batteria è stata effettuata un'analisi degli scenari, ipotizzando differenti alternative di smaltimento/riciclo.

In dettaglio, sono stati valutati i seguenti processi di trattamento a fine vita:

- Scenario A: rappresenta lo scenario base selezionato nella precedente annualità, sopra descritto, che include processi di riciclo e di smaltimento dei vari componenti della batteria;
- Scenario B: smaltimento delle batterie, tecnologia di processo mista (idrometallurgia e pirometallurgia);
- Scenario C: processo di trattamento misto di batterie agli ioni di litio e nichel metallo idruro.

L'analisi ha evidenziato che, al variare dello scenario di fine vita selezionato, le differenze tra i risultati ottenuti possono essere significative. Ad esempio, dal confronto dell'indicatore relativo alla distruzione dello strato d'ozono si evidenziano differenze percentuali rispetto allo Scenario A del -42% per lo Scenario B e del -37% per lo Scenario C.

I risultati dell'analisi hanno evidenziato l'importanza di esaminare differenti scenari di fine vita per le tecnologie in esame, poiché al variare delle scelte effettuate si possono avere variazioni significative dei risultati. L'analisi degli scenari risulta particolarmente importante per quelle tecnologie emergenti per le quali non sono disponibili informazioni affidabili e dettagliate sui processi di fine vita.

### Analisi comparativa delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie V-Redox con quelle di altre tipologie di batterie.

Gli impatti energetico-ambientali del processo di produzione della batteria V-redox sono stati confrontati con quelli di altre tipologie di batterie, con riferimento alle seguenti unità funzionali: 1 kg di massa della batteria; 1 kWh di energia erogata dalla batteria.

I risultati hanno mostrato un range di valori molto ampio al variare della tipologia di batteria. In dettaglio, con riferimento a 1 kg di batteria, il consumo di energia primaria e l'effetto serra potenziale variano, rispettivamente, da 17 MJ/kg (batteria piombo-acido) a circa 370 MJ/kg (batteria agli ioni di litio) e da 0,9 kgCO<sub>2eq</sub>/kg (batteria piombo-acido) a 24,21 kgCO<sub>2eq</sub>/kg (batteria agli ioni di litio che utilizza acqua come solvente).

Con riferimento a 1 kWh di energia della batteria, il consumo di energia primaria e l'effetto serra potenziale variano, rispettivamente, da 516,6 MJ/kWh (batteria sodio nickel cloruro) a circa 2490,4 MJ/kWh (batteria litio-ferro-fosfato) e da 20 kgCO<sub>2eq</sub>/kWh (batteria nickel metallo idruro) a 259,6 kgCO<sub>2eq</sub>/kWh (batteria agli ioni di litio che utilizza acqua come solvente).

Una sintesi degli impatti energetico-ambientali connessi alla produzione delle batterie esaminate è riportata nell'Allegato 2 (Tabelle 1 e 2).

Il report dettagliato dell'attività è denominato D 2.4.4.

### Analisi delle prestazioni energetico - ambientali di batterie Grafene Vanadio Redox, in un'ottica di ciclo di vita e tramite l'impiego della Life Cycle Assessment (LCA).

L'attività svolta ha avuto come obiettivo quello di valutare se l'utilizzo di uno strato di grafene sugli elettrodi in carbon felt può rappresentare un'opzione di ecodesign, che consente di migliorare le prestazioni energetico-ambientali durante l'intero ciclo di vita della batteria.

I risultati ottenuti hanno evidenziato migliori prestazioni energetico-ambientali della batteria grafene vanadio redox rispetto a quella vanadio redox. L'utilizzo di uno strato di grafene sugli elettrodi

rappresenta pertanto un'opzione di eco-design per il miglioramento delle prestazioni energetico-ambientali della batteria vanadio redox. Infatti, sebbene l'utilizzo del grafene determini un incremento degli impatti connessi alla fase di produzione della batteria, al contempo ne migliora l'efficienza in fase d'uso riducendo gli impatti connessi a tale fase.

Il report dettagliato dell'attività è denominato D 2.4.5.

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

La sintesi di elettrodi altamente reversibili hanno consentito il raggiungimento ed il superamento dei target prefissati nella linea di attività L2.4.5a., registrando valori di EE=80% e VE=87% nonché elevati valori di SOC e DoD, pari a circa 81% e 73% @ 80mA cm<sup>-2</sup> e densità di potenza di circa 106 mW cm<sup>-2</sup> @ 80mA cm<sup>-2</sup>. Analogamente membrane polimeriche a scambio protonico e basso costo. (CNR-ITAE)

L'obiettivo iniziale del 75% di CE è stato raggiunto ottenendo valori più elevati in tutte le condizioni operative analizzate. Il valore più alto è stato del 87 % ad una corrente di lavoro di 30A. (CNR-ITAE)

Tutte le attività sono state portate a compimento e tutti gli obiettivi sono stati conseguiti in pieno e dettagliati all'interno delle deliverable prodotte (UNIPA)

### Deliverables

- **D2.4.1** Report tecnico inerente lo sviluppo di materiali e componenti per l'ottimizzazione elettrochimica della batteria redox a flusso di vanadio (CNR-ITAE); Risultati ottenuti: Sviluppo di elettrodi a base di nanofibre di carbonio decorate con ossido di manganese. Performance raggiunte: EE=80% e VE=87% nonché elevati valori di SOC e DoD, pari a circa 81% e 73% @ 80mA cm<sup>-2</sup> e densità di potenza di circa 106 mW cm<sup>-2</sup> @ 80mA cm<sup>-2</sup>. Sviluppo di membrane composite bassa permeabilità agli ioni vanadio (SPSf/PAN/rGO 3.7\* 10<sup>-8</sup>);
- **D2.4.2** Report tecnico inerente la progettazione e realizzazione di un prototipo di batteria VRFB da 1 kW (CNR-ITAE). Risultati ottenuti: La massima corrente di lavoro è stata 30 A (100 mA/cm<sup>2</sup>). In particolare, è stata raggiunta la potenza di circa 1270 W ad inizio scarica e di 1150 W al 50% della fase di scarica;
- **D2.4.3** Report conclusivo su "Analisi di sensibilità e analisi degli scenari applicate nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie V-Redox " (UNIPA, CNR-ITAE); Risultati ottenuti: Il consumo di energia primaria si evidenzia che l'aliquota di energia proveniente da fonti non rinnovabili rappresenta circa il 96% del consumo totale di energia negli Scenari A e C e circa il 93% nello Scenario B.
- **D2.4.4** Report conclusivo su "Analisi comparativa delle prestazioni energetico-ambientali della batteria V-Redox con altre tipologie di batterie" (UNIPA, CNR-ITAE); Risultati ottenuti: Il consumo di energia primaria e l'effetto serra potenziale variano, rispettivamente, da 516,6 MJ/kWh (batteria sodio nickel cloruro) a circa 2490,4 MJ/kWh (batteria litio-ferro-fosfato) e da 20 kgCO<sub>2</sub>eq/kWh (batteria nickel metallo idruro) a 259,6 kgCO<sub>2</sub>eq/kWh (batteria agli ioni di litio che utilizza acqua come solvente).
- **D. 2.4.5** Relazione tecnico-scientifica sulla valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie Grafene Vanadio Redox (UNIPA, CNR-ITAE). Risultati ottenuti: Per tutte le categorie d'impatto in esame la batteria vanadio redox è più impattante, a causa della minore efficienza energetica stimata per quest'ultima (74%) rispetto a quella stimata per la batteria grafene vanadio redox (80%). La variazione percentuale del consumo di energia primaria non

rinnovabile della batteria grafene vanadio redox rispetto alla batteria vanadio redox è del -15,3% nello scenario A, del -16,4% nello scenario B e del -16,5% nello scenario C.

### Benefici per gli utenti finali

L'individuazione di nuovi materiali e componenti di stack, altamente performanti ed in grado di sopperire o, quanto meno migliorare, alcuni aspetti svantaggiosi offerti dalla tecnologia VRFB, è di fondamentale utilità nell'ottica di una conoscenza di quelli che possono essere i margini di miglioramento che la stessa tecnologia può offrire nel breve-medio termine (CNR-ITAE).

Allo stesso modo, la metodologia LCA consente di valutare le prestazioni energetico – ambientali dei prodotti esaminati, di individuare le fasi del ciclo di vita responsabili dei maggiori impatti energetici ed ambientali e di definire dei processi di miglioramento dei suddetti impatti.

I risultati di uno studio di LCA possono offrire benefici di tipo ambientale e conseguentemente di tipo economico per i produttori e gli utilizzatori dei prodotti in oggetto, in quanto consentono di identificare le criticità ambientali dei processi produttivi e del ciclo di vita dei prodotti stessi su cui risulta necessario intervenire. Inoltre i risultati possono essere utilizzati per avviare degli interventi di miglioramento delle prestazioni energetico – ambientali dei prodotti, mirati in particolare alla riduzione degli sprechi di materie prime e di energia, delle emissioni di sostanze inquinanti e della produzione di rifiuti (UNIPA).

L'Unione europea mira nei prossimi anni a incrementare il contributo energetico da generazione da fonti energetiche rinnovabili. Lo sviluppo e la produzione di sistemi ESS ad alte prestazioni e cost-effective è sicuramente una condizione essenziale per promuovere la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili a un livello ambizioso senza impatti negativi sul sistema elettrico europeo e nazionale.

D'altra parte il TSO (Transmission System Operator) italiano, Terna SPA, a partir dal Piano di Sviluppo 2011 ha inserito i sistemi di accumulo per compensare deficit di riserva terziaria in alcune zone di rete particolarmente critiche. Inoltre, sempre nel 2011, con Bando Europeo ha lanciato una preselezione per l'installazione di 130 MW di sistemi di accumulo elettrochimico. In previsione, anche i principali DSO (Distribution System Operator) stanno valutando la possibilità di bandire gare per i sistemi di accumulo. Già ENEL nel 2011 ha inaugurato l'impianto pilota di Isernia, con 700 kW di batterie agli Ioni di Litio. In questo caso l'applicazione tipicamente nell'ottica delle smart grid, contribuisce alla gestione ottimizzata dei flussi di potenza in presenza di un alto tasso di generazione distribuita da fonte rinnovabile.

Come indicato negli obiettivi del progetto, le ambizioni di SIRE sono, sostanzialmente, un più elevato livello di potenza e di energia, costo di capitale inferiore e finestre di sicurezza maggiore delle tecnologie attuali. Il raggiungimento di questi obiettivi permetterà certamente la promozione di un tasso di penetrazione più elevato delle fonti energetiche rinnovabili distribuite e / o intermittenti.

L'adozione di sistemi di accumulo capaci di erogare potenza attiva e reattiva in una rete elettrica, può favorire la regolazione f/V, sia su reti di trasmissione ad alta tensione, sia su reti di distribuzione a media e bassa tensione. In questo modo possono essere garantiti servizi quali:

- ü Regolazione primaria e secondaria di frequenza
- ü Peak shaving
- ü Renewable generation smoothing
- ü Time shift

senza necessariamente ricorrere ad un ampliamento delle attuali infrastrutture di rete (T&D Deferral) o ad un repowering del parco di generazione. Questo è tanto più vero se si pensa ai freni

posti alla diffusione dell'eolico e alle limitazioni della diffusione dei grandi impianti fotovoltaici nel nostro paese. Oggi parte del potenziale eolico, e non solo, non può essere sfruttato causa un'arretratezza della rete elettrica, proprio nelle regioni dove il potenziale eolico è maggiore.

Sistemi cost effective, in grado di accumulare per brevi periodi i picchi della generazione eolica, per poterla poi rilasciare gradualmente sulla rete, devono tuttavia essere validati sia in termini di prestazioni energetiche che economiche valutando la capacità intrinseca dei chimismi oggi in commercio di potere soddisfare i requisiti dei TSO/DSO. Con l'affacciarsi di nuovi soggetti operanti nel settore elettrico (distretti energetici, consorzi, Esco, produttori da rinnovabili), tenuto conto dell'ormai necessario rinnovo dei meccanismi di contrattazione dell'energia nella borsa elettrica, dove le quantità saranno inevitabilmente gestite in tempo reale e on demand, e dove persino la configurazione della rete potrà diventare mutevole (isole intenzionali, micro-grids,) diventerà sempre più importante dotare la rete elettrica (smart grid) di dispositivi flessibili, in grado di rispondere rapidamente, capaci di realizzare un vero energy management e, quindi, di favorire una vera liberalizzazione del mercato elettrico.

Il principale beneficio per gli utenti finali riguarda la possibilità di ampliamento dei soggetti coinvolti nel mercato elettrico e quindi la maggiore competizione che questo genera. Come è noto, in un mercato, una maggiore competizione nella formulazione dell'offerta determina inevitabilmente un calo del prezzo a parità di domanda.

Sistemi di accumulo sempre più performanti ed a basso costo potranno essere impiegati anche a livello di applicazione residenziale, determinando un migliore e più proficuo impiego dell'energia rinnovabile prodotta in loco (autoconsumo) e aprendo la possibilità anche ai piccoli end users, ormai "prosumers", di accedere all'opportunità di erogare servizi energetici remunerativi.

Tali prospettive aumentano in maniera esponenziale nel caso di energy communities (smart districts) o di consorzi energetici extra-territoriali e sono direttamente proporzionali alla flessibilità del sistema di accumulo. Infatti, come è noto, non esistono batterie in grado di essere eccellenti su tutto il paniere di applicazioni possibili, anche se possono risultare performanti in singole applicazioni specifiche. La ratio di questa proposta progettuale è proprio quella di superare i limiti delle singole tecnologie attraverso l'adozione di un sistema ibrido in grado di valicare i limiti dei singoli sistemi separati.

I sistemi elettrici necessitano oggi di sistemi avanzati sia per la gestione dei servizi ausiliari sia per la decongestione e l'ottimizzazione dei flussi di energia. In particolare si evidenziano congestioni in punti della rete particolarmente critici e la necessità di incrementare la capacità delle riserve. Con queste premesse il mercato dei sistemi di storage è in rapida espansione con trend crescenti che pongono le Batterie Avanzate come le tecnologie con il più elevato interesse ai fini della commercializzazione nel medio termine. [fonte Boston Consulting].

Le analisi condotte da Boston Consulting restituiscono profili dei mercati potenziali estremamente rilevanti in termini di crescita e stabilità nel tempo, ma con una forte concorrenza tra differenti tecnologie (CNR-ITAE).

### **Diffusione dei risultati**

Tale attività ha prodotto per il CNR ITAE n° 4 pubblicazione scientifica su rivista internazionale:

- A. Di Blasi, N. Briguglio, O. Di Blasi, V. Antonucci "Charge-discharge performance of Carbon fiber-based electrodes in single cell and short stack for Vanadium redox flow battery" Applied Energy, 125 (2014) 114-122.

- O. Blasi, N. Briguglio, C. Busacca, M. Ferraro, V. Antonucci, A. Di Blasi "Electrochemical investigation of thermally treated graphene oxides as electrode materials for vanadium redox flow battery" Applied Energy 147 (2015) 74-81
- A. Di Blasi, N. Briguglio, O. Di Blasi, V. Antonucci "Synthesis of Flexible electrode based on electrospun carbon nanofibers decorated with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for vanadium redox flow battery application" submitted to Applied Energy.

Di seguito le presentazioni a convegno effettuate:

- 1) 227th ECS Meeting 24 May-28 May 2015, Chicago, USA
- 2) 229<sup>th</sup> ECS Meeting 29 May- 3 June, 2016, San Diego, USA

### **Apparecchiature disponibili e acquisite**

Di seguito si riporta l'elenco delle apparecchiature disponibili del CNR-ITAE:

- Ciclatore Arbin 150 V- 200 A.

Apparecchiatura acquistata per la specifica attività dal CNR-ITAE:

- 857 Redox Flow Test Station by Scribner Inc., (quota di ammortamento)
- Potenziostato/galvanostato Autolab (Metrohm) con Booster fino a 20 A, (quota di ammortamento)
- Forno tubolare (Lenton LTF) (quota di ammortamento)
- Sistema di Electrospinnig by Linari s.r.l. (quota di ammortamento)

Elenco delle apparecchiature disponibili del UNIPA:

- Software SimaPro;
- Software Gabi4;
- Software Boustead Model;
- Database GEMIS;
- Database dell'European Platform on LCA;
- Database del progetto NEEDS;
- Database Ecoinvent.

## Attività L 2.5 Sviluppo di componenti innovativi per batterie a Litio ione (CNR-ITAE, UNIPA)

### Obiettivi

Gli obiettivi dell'attività L 2.5 e relative sottoattività L 2.5.7 e L 2.5.8 sono di seguito riportate:

- Individuazione di parametri caratteristici delle batterie al litio-ioni investigate in diverse condizioni operative (CNR-ITAE);
- Definizione delle criticità della tecnologia a seguito di cicli di lavoro tipici di bilanciamento della rete elettrica e per l'accoppiamento con le rinnovabili (CNR-ITAE);
- Analisi di sensibilità e analisi degli scenari applicata nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie Litio ione utilizzando LTO o grafene come anodo (UNIPA, CNR-ITAE).

### Risultati conseguiti

In linea con quanto previsto dall'attività L2.5.7, il CNR-ITAE ha condotto uno studio sull'invecchiamento di una delle tecnologie di accumulo più promettenti sul mercato in termini di prestazioni termiche, capacità specifica, numero di cicli di vita, C-rate di carica/scarica e caratteristiche di sicurezza. A tal fine si è scelto di operare i test su batterie a base di litio ferro fosfati in quanto la chimica  $\text{LiFePO}_4$  è attualmente una delle tecnologie di accumulo elettrochimico con le migliori performance in termini di densità di energia e potenza specifica. Le celle litio ferro fosfato sono caratterizzate da buona stabilità in condizioni di over-charge e cortocircuito ed inoltre presentano una uniforme distribuzione della temperatura con un piccolo gradiente tra la temperatura interna e la temperatura esterna. Le analisi di invecchiamento individuate e le metodologie di analisi adoperate hanno permesso di correlare il degrado delle batterie sottoposte a test di ciclaggio alla variazione di alcuni aspetti chimico-fisici.

Tutte le batterie sono state aperte in una glove box in ambiente inerte al fine di evitare il contatto con ossigeno ed umidità. I singoli componenti delle batterie sono stati separati e analizzati ex-situ tramite differenti tecniche di analisi chimico-fisiche. Oltre alle batterie sottoposte ai test di ciclaggio è stata analizzata una batteria tal quale al 100% di carica.

Con riguardo alle tecniche di analisi elettrochimica di invecchiamento presso i laboratori del CNR ITAE sono stati effettuati due tipologie di test al fine di verificare l'eventuale differente degrado delle performance delle celle, a parità di condizioni di temperatura ambiente. I test sono stati svolti con continuità e hanno avuto una durata complessiva di un mese. In letteratura, sono molteplici gli approcci scientifici esistenti al fine di ottenere modelli predittivi del comportamento dei sistemi di accumulo a base di litio che consentano di valutare la vita utile in determinate condizioni di funzionamento. L'influenza dei parametri quali la temperatura di esercizio, i valori dei C-Rate in carica e scarica (che possono essere simmetrici e asimmetrici) sul numero dei cicli di vita utili, varia significativamente e non sempre in maniera facilmente prevedibile. Tale dipendenza rende il tempo di vita utile delle batterie estremamente variabile con relazioni non facili da desumere, soprattutto con test accelerati.

Una cella è stata sottoposta ad un ciclo standard composto da una carica ed una scarica a corrente costante, intervallati da una fase di pausa a corrente zero della durata di un minuto. La seconda cella oggetto delle prove è stata sottoposta ad un ciclo riferito ad un servizio di regolazione di frequenza per la rete elettrica di distribuzione. Il ciclo è stato estrapolato dalla norma "IEC 61427-2 Ed.1.0".

I test sono stati eseguiti secondo la seguente procedura:

Fase	Descrizione
1	Ispezione iniziale
2	Cicli di pre-condizionamento
3	Capacity test iniziale
4	Fase di climatizzazione a 30°C
5	Effettuazione ciclo di riferimento
6	Capacity test periodico ogni 10 giorni

**Tabella: Procedura di test.**

Una volta terminata la fase di condizionamento, in fase preliminare è stato effettuato un capacity test al fine di determinare i parametri caratteristici di ogni cella, con particolare attenzione alla capacità scaricata. Ogni 10 giorni il ciclo di riferimento è stato interrotto per effettuare nuovamente il ciclo di valutazione della capacità residua (Capacity test). La procedura del capacity test è riportata nella tabella sovrastante.

La fase di climatizzazione è stata effettuata in camera di sicurezza monitorando la temperatura di cella attraverso due termoresistenze di tipologia Pt100. Per motivi di sicurezza, in caso di raggiungimento di una temperatura di cella pari a 45°C, è stata prevista l'interruzione automatica del ciclo, la riduzione forzata della temperatura in camera di sicurezza fino al raggiungimento di una temperatura di cella pari a 30°C. In tal modo la finestra termica di funzionamento della cella è stata mantenuta nel range 30°C - 45°C.

Step	Parametri	Stopping criteria	Tempo [s]	
1	Climatizzazione di cella a 25 °C	$T_{\text{ambiente}}=25\text{ °C}$	$T_{\text{finale\_cella}}=25\text{ °C}$	(*)
2	Scarica CC (DOD 100%)	$I=0,5\text{ A}$	$V_{\text{cut-off}} = 2\text{ V}$	Circa 7200
3	Climatizzazione di cella a 25 °C	$T_{\text{ambiente}}=25\text{ °C}$	$T_{\text{finale\_cella}}=25\text{ °C}$	(*)
4	Carica CC	$I=0,5\text{ A}$	$V_{\text{cut-off}} = 3,6\text{ V}$	Circa 7200
5	Scarica CC (DOD 100%)	$I=0,5\text{ A}$	$V_{\text{cut-off}} = 2\text{ V}$	Circa 7200

**Tabella: Ciclo per la determinazione della capacità residua**

(\*) Tempo dipendente dalla temperatura iniziale delle celle.

La cella è sottoposta a cicli di carica/scarica standard a corrente costante pari a C/2. Il C-rate è definito come il rapporto tra la corrente di scarica/carica e la capacità nominale della cella.

Le fasi della prova sono riportate di seguito:

- 1) Fase di climatizzazione della cella in cui viene monitorata la temperatura della stessa. Tale fase termina quando la temperatura di cella raggiunge i 30 °C;
- 2) Scarica a corrente costante (0,55 A) fino alla tensione di cut-off dichiarata dal costruttore (2 V);
- 3) Fase di pausa a corrente zero della durata di 1 minuto;
- 4) Carica a corrente costante (0,55 A) fino al raggiungimento della massima tensione di cella (3,6 V);
- 5) Ripetizione con continuità da punto 1) a punto 4).

Inoltre, test in regolazione di frequenza sono stati condotti facendo riferimento alla norma IEC 21/813/CD, finalizzandoli a verificare l'attitudine della batteria a fornire potenza, sia verso rete (in scarica) che da rete (in carica), al massimo valore richiesto per il servizio di regolazione della frequenza. Durante il servizio di regolazione il sistema di accumulo deve erogare almeno metà della

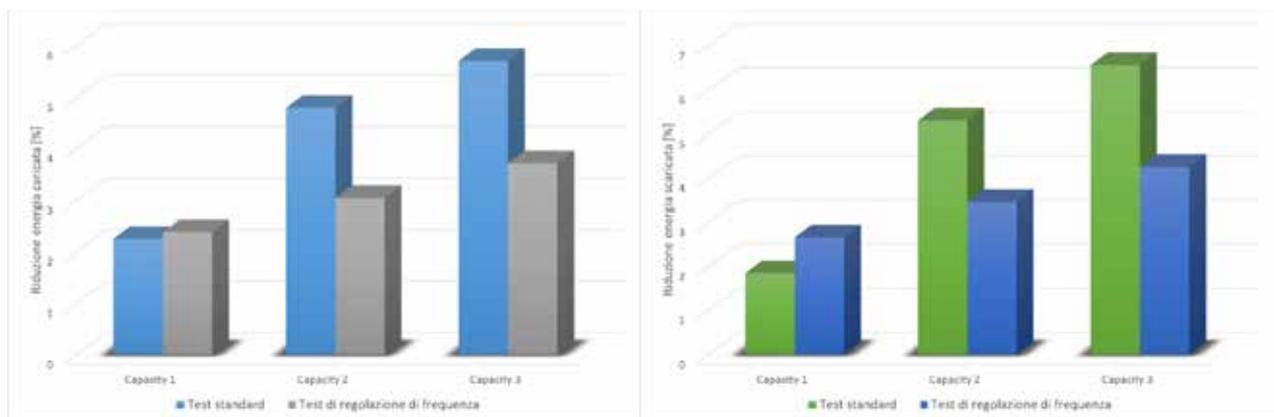
variazione di potenza richiesto dalla rete entro 15 secondi dall'inizio della variazione di frequenza e completamente entro 30 secondi, terminando il servizio entro 15 minuti.

Il test prende come riferimento un sistema di accumulo in grado di fornire in scarica e ricevere in carica valori di potenza continuativa di 500 kW e 1000 kW, con un range di tensione di 400-600 V, alla temperatura ambiente di 25°C.

Essendo un profilo in potenza e tenendo conto della massima potenza raccomandata dal costruttore in carica e scarica (C/2 in carica e 1C in scarica), è stato fissato un coefficiente  $i$  pari a 0,0714. In questo modo la massima corrente di carica, corrispondente a 3,6 V, risulta pari a 0,5 A e la massima corrente di scarica, corrispondente a 2 V, risulta pari a 0,9 A.

La cella sottoposta al test standard ha mostrato una maggiore capacità ed energia iniziali rispetto all'altra cella. Ciò, a parità di chimica e tipologia di tecnologia, è dovuto probabilmente a piccole differenze costruttive dovute ad una produzione industriale su larga scala. La cella sottoposta al test standard ha mostrato mediamente, durante il ciclo di riferimento, rendimenti amperometrici ed energetici superiori rispetto all'altra cella. Ciò si evince anche dall'andamento della temperatura media di cella nettamente inferiore per la cella sottoposta al ciclo standard.

Al termine di entrambi i test è stato riscontrato un deterioramento delle prestazioni delle celle. Di seguito si riportano gli istogrammi attraverso cui vengono esplicitate le riduzioni di capacità ed energia al termine di ogni capacity test periodico.



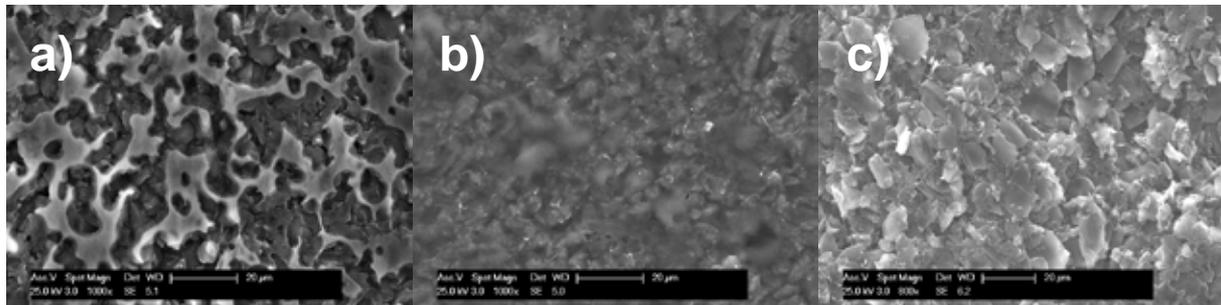
Riduzione energia in carica/scarica

La figura sopra riportata mostra una riduzione maggiore delle prestazioni dopo i primi 10 giorni di test, per la cella sottoposta al test di regolazione di frequenza. Successivamente, al termine dei test, la cella sottoposta al ciclo standard ha mostrato un deterioramento superiore con una riduzione dell'energia caricata pari al 5.7% ed una riduzione dell'energia scaricata pari al 6.6% dopo un totale di 130 cicli di carica/scarica. Per l'altra cella la riduzione dell'energia caricata è stata pari al 3.7% mentre la riduzione dell'energia scaricata è pari a 4.3% dopo un totale di 20 cicli di carica/scarica.

Normalizzando però per il numero di cicli, risulta più drastico il ciclo in regolazione di frequenza. Questo è probabilmente dovuto all'oscillazione continua del carico durante il test che comporta un più rapido deterioramento della cella.

I dati di letteratura, con cicli di carica/scarica a corrente costante simmetrici a 1C a 25°C, mostrano una riduzione media delle prestazioni dell'1% ogni 160 cicli. La cella sottoposta al test standard ha completato 130 cicli con una riduzione della energia scaricata del 6.7%. Tale decremento delle prestazioni della cella è dovuto probabilmente alla finestra termica operativa della stessa compresa mediamente tra 40 °C e 35°C che comporta un'accelerazione del deterioramento ed una riduzione della vita utile.

Le analisi SEM e EDX condotte sui materiali catodici delle batterie ciclatae confrontate con quella non ciclata non hanno evidenziato significative differenze al livello morfologico e di composizione. Al contrario, le immagini SEM del materiale anodico della batteria sottoposta al ciclo in regolazione di frequenza hanno mostrato una riduzione dello strato anodico associato alla presenza di elettrolita rispetto alla batteria tal quale. Tale strato anodico risulta invece del tutto assente nel materiale anodico della batteria sottoposta al ciclo standard. Tale evidenza è stata anche confermata dall'analisi EDX che ha registrato una diminuzione del contenuto di ossigeno, fluoro e fosforo in particolar modo per quella sottoposta al ciclo standard.

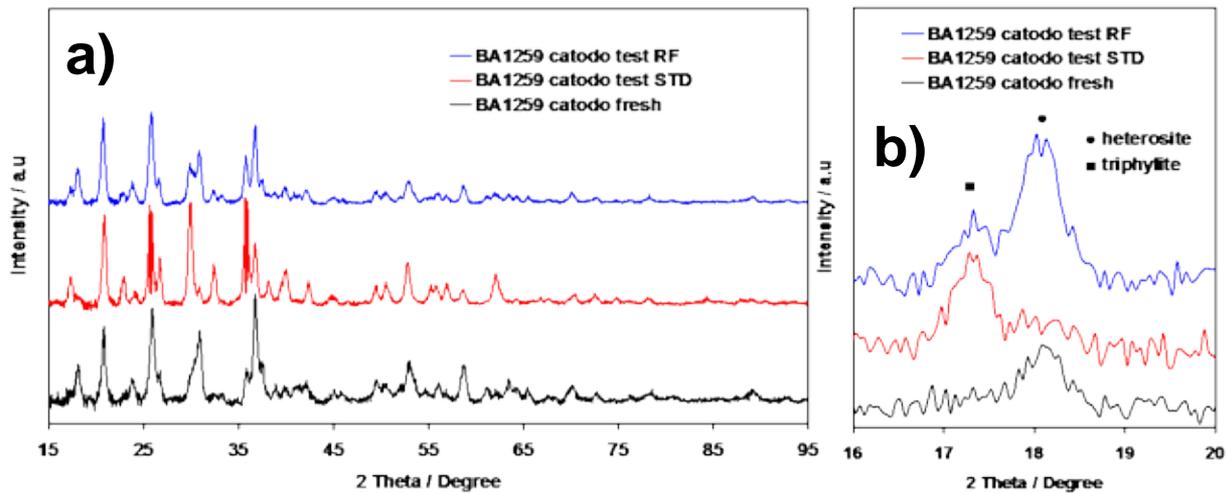


Immagini SEM dei materiali anodici: a) batteria tal quale; b) batteria sottoposta a test in regolazione di frequenza; c) batteria sottoposta al test standard.

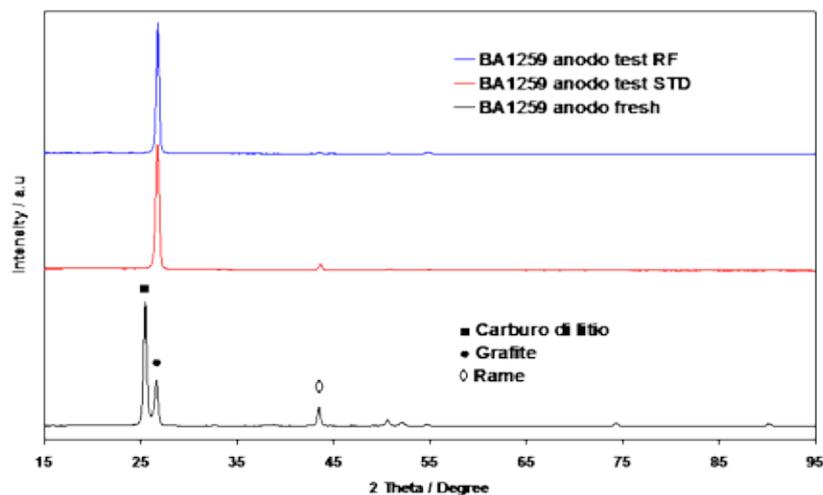
Le analisi XRD eseguite sul materiale catodico delle batterie sottoposte a ciclaggio evidenziano la presenza di due specifiche strutture di  $\text{LiFePO}_4$  (heterosite e triphylite. E' da notare che, come riportato in letteratura, la sola presenza della fase heterosite e della fase triphylite è attribuibile rispettivamente allo stato di fine carica e di fine scarica della batteria.

Comparando i picchi tra i  $16^\circ$  ed i  $20^\circ$  dei diffrattogrammi dei materiali catodici prima e dopo i test si nota in maniera più evidente la presenza di entrambe le fasi (picco a  $\sim 17.3^\circ$  triphylite; picco a  $\sim 18.1^\circ$  heterosite). Con riferimento alla batteria sottoposta al test di ciclaggio standard, analizzata dopo la fase di scarica al 5% dello state of charge (SOC), si nota la presenza del picco relativamente intenso di heterosite a  $\sim 18.1^\circ$ . Ne consegue che, una non totale trasformazione di heterosite in triphylite può comportare la perdita di efficienza della batteria. Allo stesso modo, analizzando la batteria sottoposta al test in regolazione di frequenza analizzata dopo la fase di carica al 45% del SOC, la presenza del picco di triphylite a  $\sim 17.3^\circ$  può giustificare la perdita di efficienza registrata dopo il test in regolazione di frequenza.

Sottoponendo ad analisi XRD il materiale anodico delle batterie ciclatae e comparandolo con l'analisi eseguita sulla batteria tal quale si nota la totale scomparsa del picco a  $25.45^\circ$  relativo alla presenza di carburo di litio ( $\text{LiC}_{12}$ ). E' da notare che mentre per la batteria sottoposta al test di ciclaggio standard la scomparsa della fase del carburo di litio può essere attribuita al basso stato di carica (5% SOC), la mancanza del picco di carburo di litio nell'anodo della batteria sottoposta al test in regolazione di frequenza è indice di una mancata re-intercalazione del litio nella struttura grafitica anodica con possibile perdita di efficienza anche in questo caso.



Analisi XRD materiale catodico delle diverse batterie; b) particolare dell'analisi XRD sul materiale catodico delle diverse batterie.



Analisi XRD del materiale anodico delle diverse batterie.

In conclusione, entrambe le celle oggetto dei test hanno mostrato durante i capacity test rendimenti energetici circa pari all'81%. Durante i test di riferimento (Ciclo standard e ciclo di regolazione di frequenza) i rendimenti energetici calcolati sono risultati mediamente superiori al 90%. I risultati riportati nel paragrafo hanno mostrato un decadimento rilevante per entrambe le celle con riduzioni delle performance circa pari al 6.6% dopo il ciclo standard e 4.3% dopo il ciclo in regolazione in frequenza rispettivamente per le due celle.

Il degrado riscontrato sembrerebbe essere confermato dalle analisi chimico-fisiche condotte sui materiali catodici ed anodici delle diverse batterie i quali hanno evidenziato una modifica soprattutto dal punto di vista strutturale sia nei materiali catodici che anodici. Queste modificazioni possono in parte giustificare la perdita di efficienza registrata dopo i due diversi test di ciclaggio delle batterie.

L'attività condotta dall'UNIPA, all'interno della L 2.5.2, ha permesso di stimare le prestazioni energetico-ambientali di 1 kg di grafite e di litio titanato ossido. Il consumo di energia primaria dei due materiali è risultato, rispettivamente, pari a circa 67,7 MJ e 90,1 MJ. L'impatto sull'effetto serra è pari a 1,48 kg CO<sub>2eq</sub> per il grafene e a 5,15 kg CO<sub>2eq</sub> per il litio titanato ossido. Le prestazioni del litio titanato ossido sono state confrontate con quelle dei seguenti materiali: ossido di litio e cobalto (LiCoO<sub>2</sub>), fosfato di litio e ferro (LiFePO<sub>4</sub>), ossido di litio e manganese (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Con riferimento ai risultati della comparazione, il litio titanato ossido presenta un impatto energetico inferiore di circa il 5,6% rispetto a quello dell'ossido di litio e cobalto e superiore del 56,1% e del 53,9% rispetto a quello del fosfato di litio e ferro e dell'ossido di litio e manganese, rispettivamente.

Dall'analisi comparativa relativa all'effetto serra potenziale è risultato che il maggior impatto è imputabile all'ossido di litio e cobalto, superiore di circa il 25,8% rispetto all'impatto indotto dal litio titanato ossido. Il fosfato di litio e ferro e l'ossido di litio e manganese hanno un impatto inferiore di circa il -26,5% e il -28,3% rispetto al litio titanato ossido. I metodi utilizzati per la stima degli impatti energetici e ambientali sono, rispettivamente, il Cumulative Energy Demand (Frischknecht et al., 2007b) e l'ILCD Midpoint 2011 (European Commission, 2011).

Di seguito si riportano i dati più interessanti, rimandando la trattazione esaustiva di tutti i dati elaborati alla deliverable D 2.5.2.

#### Consumo di energia primaria connesso alla produzione di 1 kg di Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

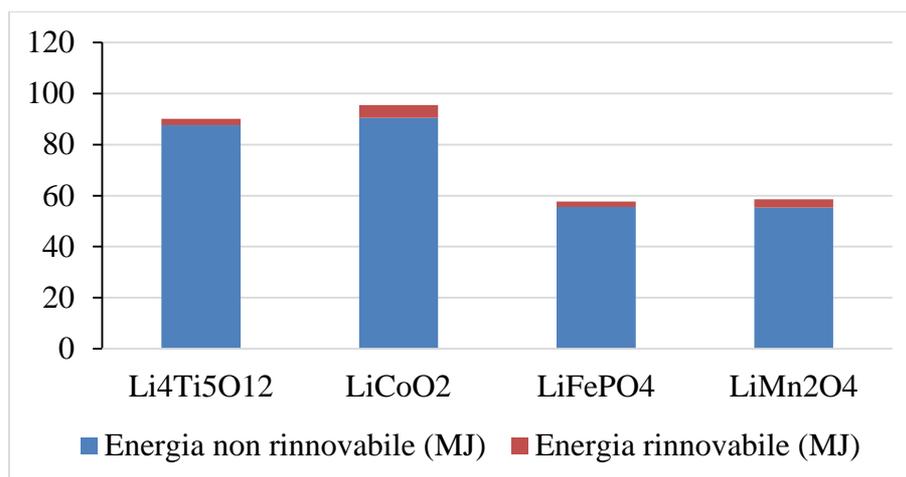
Categoria d'impatto	Quantità
Energia non rinnovabile (MJ)	87,65
Energia rinnovabile (MJ)	2,43
Totale (MJ)	90,08

**Impatti ambientali connessi alla produzione di 1 kg di  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$** 

Categoria d'impatto	Quantità
Effetto serra potenziale (kg $\text{CO}_{2\text{eq}}$ )	5,15E+00
Distruzione dello strato di ozono (kg $\text{CFC-11}_{\text{eq}}$ )	7,77E-07
Tossicità umana, effetto cancerogeno (CTUh)	3,41E-07
Tossicità umana, effetto non cancerogeno (CTUh)	1,39E-06
Emissioni di particolato (kg $\text{PM}_{2,5\text{eq}}$ )	2,67E-03
Radiazioni ionizzanti HH (kBq $\text{U}_{235\text{eq}}$ )	1,09E+00
Radiazioni ionizzanti E (CTUe)	3,37E-06
Formazione di ossidanti fotochimici (kg $\text{NMVOC}_{\text{eq}}$ )	1,88E-02
Acidificazione (molc $\text{H}^{+\text{eq}}$ )	4,55E-02
Eutrofizzazione terrestre (molc $\text{N}_{\text{eq}}$ )	7,35E-02
Eutrofizzazione d'acqua dolce (kg $\text{P}_{\text{eq}}$ )	2,16E-03
Eutrofizzazione marina (kg $\text{N}_{\text{eq}}$ )	7,69E-03
Ecotossicità d'acqua dolce (CTUe)	3,29E+01
Uso del suolo (kg C deficit)	6,82E+00
Esaurimento della risorsa acqua ( $\text{m}^3$ $\text{acqua}_{\text{eq}}$ )	2,03E+00

**Consumo di energia primaria: confronto tra differenti materiali (1 kg)**

Categoria d'impatto	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
Energia non rinnovabile (MJ)	87.65	90.46	55.61	55.36
Energia rinnovabile (MJ)	2.43	4.99	2.08	3.17
Totale (MJ)	90.08	95.45	57.69	58.53



Consumo di energia primaria: confronto tra differenti materiali (1 kg)

I risultati dell'analisi energetica mostrano che il LiFePO<sub>4</sub> ha le migliori prestazioni mentre il LiCoO<sub>2</sub> è il materiale caratterizzato dai maggiori impatti energetici.

Inoltre, il Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> presenta un impatto energetico inferiore di circa il 5,6% rispetto a quello del LiCoO<sub>2</sub> e superiore del 56,1% e del 53,9% rispetto a quello del LiFePO<sub>4</sub> e del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, rispettivamente.

#### Impatti ambientali: categorie di impatto per i differenti materiali (1kg)

Categoria d'impatto	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiFePO <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Effetto serra potenziale (kg CO <sub>2eq</sub> )	5.15E+00	6.47E+00	3.78E+00	3.69E+00
Distruzione dello strato di ozono (kg CFC-11 <sub>eq</sub> )	7.77E-07	4.98E-07	3.93E-07	2.28E-07
Tossicità umana, effetto cancerogeno (CTUh)	3.41E-07	5.12E-07	1.22E-06	3.16E-07
Tossicità umana, effetto non cancerogeno (CTUh)	1.39E-06	2.60E-06	1.57E-06	1.16E-06
Emissioni di particolato (kg PM <sub>2,5eq</sub> )	2.67E-03	4.85E-03	2.85E-03	1.45E-03
Radiazioni ionizzanti HH (kBq U <sub>235eq</sub> )	1.09E+00	1.93E+00	6.64E-01	1.64E+00
Radiazioni ionizzanti E (CTUe)	3.37E-06	5.96E-06	1.96E-06	5.09E-06
Formazione di ossidanti fotochimici (kg NMVOC <sub>eq</sub> )	1.88E-02	6.45E-02	1.12E-02	8.75E-03
Acidificazione (molc H <sub>+eq</sub> )	4.55E-02	8.04E-02	4.21E-02	1.87E-02
Eutrofizzazione terrestre (molc N <sub>eq</sub> )	7.35E-02	3.27E-01	4.16E-02	3.86E-02
Eutrofizzazione d'acqua dolce (kg P <sub>eq</sub> )	2.16E-03	3.42E-03	1.59E-02	2.56E-03
Eutrofizzazione marina (kg N <sub>eq</sub> )	7.69E-03	2.42E-02	4.49E-03	4.35E-03
Ecotossicità d'acqua dolce (CTUe)	3.29E+01	4.77E+01	5.15E+01	2.54E+01
Uso del suolo (kg C deficit)	6.82E+00	2.60E+01	7.74E+00	3.81E+00
Esaurimento della risorsa acqua (m <sup>3</sup> acqua <sub>eq</sub> )	2.03E+00	4.09E+00	1.65E+00	2.79E+00

### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

- I risultati attesi prevedevano l'individuazione di parametri caratteristici delle batterie al litio-ioni investigate in diverse condizioni operative; la definizione delle criticità della tecnologia a seguito di cicli di lavoro tipici. I risultati ottenuti sono in linea con quelli attesi sono state individuate le criticità e i meccanismi di degradazione. In particolare, le analisi di invecchiamento individuate e le metodologie di analisi adoperate hanno permesso di correlare il degrado delle batterie sottoposte a test di ciclaggio alla variazione di alcuni aspetti chimico-fisici. L'analisi del meccanismo di degradazione e la diagnostica elettrochimica è stata condotta su alcune tipologie di batterie che dopo una fase di pre-screening sono risultate le più performanti tra quelle inizialmente identificate. La tempistica non ha permesso di estendere tale caratterizzazione alle batterie meno performanti (CNR-ITAE)
- Tutte le attività sono state portate a compimento e tutti gli obiettivi sono stati conseguiti in pieno e dettagliati all'interno delle deliverable prodotte (UNIPA).

### Deliverables

**D2.5.1** Report tecnico sulle metodologie di diagnostica sulle batterie a Litio-ione. *Risultati ottenuti:* Individuazione cicli di riferimento: ciclo standard e ciclo di regolazione di frequenza. Rendimenti energetici superiori al 90%. Visibile decadimento con riduzioni delle performance pari al 6.6% dopo il ciclo standard e 4.3% dopo il ciclo in regolazione in frequenza (CNR-ITAE)

**D2.5.2** Relazione tecnico-scientifica sulla valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di due materiali anodici (grafene e  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) impiegate in batterie Litio ione. *Risultati ottenuti:* Per 1 kg di grafite e di litio titanato ossido, il consumo di energia primaria dei due materiali è risultato, rispettivamente, pari a circa 67,7 MJ e 90,1 MJ. (UNIPA, CNR-ITAE)

### Benefici per gli utenti finali

La messa a punto di procedure di prova e metodologie diagnostiche per la caratterizzazione di batterie litio-ioni con diverso chimismo rappresenta un approfondimento fondamentale al fine di individuare le condizioni più adatte e le caratteristiche migliori per servizi di bilanciamento della rete elettrica a l'accoppiamento con le rinnovabili. L'analisi energetico-ambientali identifica le criticità ambientali dei processi produttivi e del ciclo di vita dei prodotti stessi su cui risulta necessario intervenire. Conseguente avvio degli interventi di miglioramento delle prestazioni energetico.

L'Unione europea mira nei prossimi anni a incrementare il contributo energetico da generazione da fonti energetiche rinnovabili. Lo sviluppo e la produzione di sistemi ESS ad alte prestazioni e cost-effective è sicuramente una condizione essenziale per promuovere la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili a un livello ambizioso senza impatti negativi sul sistema elettrico europeo e nazionale.

D'altra parte il TSO (Transmission System Operator) italiano, Terna SPA, a partir dal Piano di Sviluppo 2011 ha inserito i sistemi di accumulo per compensare deficit di riserva terziaria in alcune zone di rete particolarmente critiche. Inoltre, sempre nel 2011, con Bando Europeo ha lanciato una preselezione per l'installazione di 130 MW di sistemi di accumulo elettrochimico. In previsione, anche i principali DSO (Distribution System Operator) stanno valutando la possibilità di bandire gare per i sistemi di accumulo. Già ENEL nel 2011 ha inaugurato l'impianto pilota di Isernia, con 700 kW di batterie agli Ioni di Litio. In questo caso l'applicazione tipicamente nell'ottica delle smart grid, contribuisce alla gestione ottimizzata dei flussi di potenza in presenza di un alto tasso di generazione distribuita da fonte rinnovabile.

Come indicato negli obiettivi del progetto, le ambizioni di SIRE sono, sostanzialmente, un più elevato livello di potenza e di energia, costo di capitale inferiore e finestre di sicurezza maggiore delle tecnologie attuali. Il raggiungimento di questi obiettivi permetterà certamente la promozione di un tasso di penetrazione più elevato delle fonti energetiche rinnovabili distribuite e / o intermittenti.

L'adozione di sistemi di accumulo capaci di erogare potenza attiva e reattiva in una rete elettrica, può favorire la regolazione f/V, sia su reti di trasmissione ad alta tensione, sia su reti di distribuzione a media e bassa tensione. In questo modo possono essere garantiti servizi quali:

- ü Regolazione primaria e secondaria di frequenza
- ü Peak shaving
- ü Renewable generation smoothing
- ü Time shift

senza necessariamente ricorrere ad un ampliamento delle attuali infrastrutture di rete (T&D Deferral) o ad un repowering del parco di generazione. Questo è tanto più vero se si pensa ai freni posti alla diffusione dell'eolico e alle limitazioni della diffusione dei grandi impianti fotovoltaici nel nostro paese.

Oggi parte del potenziale eolico, e non solo, non può essere sfruttato causa un'arretratezza della rete elettrica, proprio nelle regioni dove il potenziale eolico è maggiore.

Sistemi cost effective, in grado di accumulare per brevi periodi i picchi della generazione eolica, per poterla poi rilasciare gradualmente sulla rete, devono tuttavia essere validati sia in termini di prestazioni energetiche che economiche valutando la capacità intrinseca dei chimismi oggi in commercio di potere soddisfare i requisiti dei TSO/DSO.

Con l'affacciarsi di nuovi soggetti operanti nel settore elettrico (distretti energetici, consorzi, Esco, produttori da rinnovabili), tenuto conto dell'ormai necessario rinnovo dei meccanismi di contrattazione dell'energia nella borsa elettrica, dove le quantità saranno inevitabilmente gestite in tempo reale e on demand, e dove persino la configurazione della rete potrà diventare mutevole (isole intenzionali, micro-grids,) diventerà sempre più importante dotare la rete elettrica (smart grid) di dispositivi flessibili, in grado di rispondere rapidamente, capaci di realizzare un vero energy management e, quindi, di favorire una vera liberalizzazione del mercato elettrico. Il principale beneficio per gli utenti finali riguarda la possibilità di ampliamento dei soggetti coinvolti nel mercato elettrico e quindi la maggiore competizione che questo genera. Come è noto, in un mercato, una maggiore competizione nella formulazione dell'offerta determina inevitabilmente un calo del prezzo a parità di domanda.

Sistemi di accumulo sempre più performanti ed a basso costo potranno essere impiegati anche a livello di applicazione residenziale, determinando un migliore e più proficuo impiego dell'energia rinnovabile prodotta in loco (autoconsumo) e aprendo la possibilità anche ai piccoli end users, ormai "prosumers", di accedere all'opportunità di erogare servizi energetici remunerativi.

Tali prospettive aumentano in maniera esponenziale nel caso di energy communities (smart districts) o di consorzi energetici extra-territoriali e sono direttamente proporzionali alla flessibilità del sistema di accumulo. Infatti, come è noto, non esistono batterie in grado di essere eccellenti su tutto il paniere di applicazioni possibili, anche se possono risultare performanti in singole applicazioni specifiche. La ratio di questa proposta progettuale è proprio quella di superare i limiti delle singole tecnologie attraverso l'adozione di un sistema ibrido in grado di valicare i limiti dei singoli sistemi separati.

I sistemi elettrici necessitano oggi di sistemi avanzati sia per la gestione dei servizi ausiliari sia per la decongestione e l'ottimizzazione dei flussi di energia. In particolare si evidenziano congestioni in punti della rete particolarmente critici e la necessità di incrementare la capacità delle riserve. Con queste premesse il mercato dei sistemi di storage è in rapida espansione con trend crescenti che pongono le Batterie Avanzate come le tecnologie con il più elevato interesse ai fini della commercializzazione nel medio termine. [fonte Boston Consulting].

Le analisi condotte da Boston Consulting restituiscono profili dei mercati potenziali estremamente rilevanti in termini di crescita e stabilità nel tempo, ma con una forte concorrenza tra differenti tecnologie (CNR-ITAE).

#### **Diffusione dei risultati** (indicare anche le modalità di diffusione)

I risultati in oggetto saranno presentati a conferenze internazionali e costituiranno al base di futuri lavori scientifici (CNR-ITAE)

I risultati saranno presentati a conferenze internazionali e costituiranno al base di futuri lavori scientifici (UNIPA)

#### **Apparecchiature disponibili e acquisite**

Di seguito si riporta l'elenco delle apparecchiature disponibili del CNR-ITAE:

- Ciclatore modello FTV (Multi Circuit Cabinet) 1000/100/10-20 prodotto dalla Bitrode Corporation,
- Oscilloscopio Agilent 6000 series mod. DS 06032A.
- Pinza amperometrica Agilent mod. N2781A.
- Software Agilent Data Capture.
- Camera climatica e di sicurezza Angelantoni modello Discovery 600.
- Difrattometro Philips X'Pert X-ray con sorgente di Cu e operante a 40kV e 30 mA.

Elenco delle apparecchiature disponibili del UNIPA:

- Software SimaPro;
- Software Gabi4;
- Software Boustead Model;
- Database GEMIS;
- Database dell'European Platform on LCA;
- Database del progetto NEEDS;
- Database Ecoinvent.

### **Attività 2.6 Sviluppo di un innovativo processo di accumulo di energia elettrica attraverso la riduzione di CO<sub>2</sub> a combustibili organici attraverso l'utilizzo di SOEC (Solid electrolyzer Cell) (CNR-ITAE, UNIRC, UNIBO)**

---

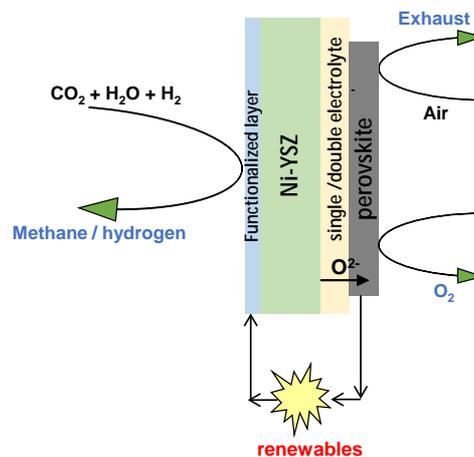
#### **Obiettivi**

Gli obiettivi dell'attività L 2.6 e relative sottoattività L 2.6.1, L 2.6.2 e L 2.6.3 sono di seguito riportate:

- Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori anodici e catodici per la metanazione diretta di CO<sub>2</sub> o per l'ottenimento di syngas (UNIRC);
- Reattori di metanazione e data-set sulle prestazioni catalitiche dei sistemi studiati (UNIRC);
- Metodologie di formature dei dispositivi SOEC (CNR-ITAE);
- Data-set delle prestazioni elettrochimiche (CNR-ITAE);
- Elettrodi tolleranti la deposizione di carbone(UNIRC);
- Conversione finale pari al 90% di CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> (UNIRC);
- Analisi energetica preliminare del processo di accumulo di energia elettrica in SNG (UNIBO);
- Sviluppo di un modello di calcolo termodinamico dettagliato del sistema integrato per applicazioni power-to-gas realizzato in ambiente software dedicato (UNIBO).

### Risultati conseguiti

L'attività condotta dal CNR-ITAE ha visto la messa a punto un dispositivo, di seguito schematizzato, per la co-elettrolisi di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O in combinazione con la riduzione catalitica di CO<sub>2</sub> al catodo in presenza di idrogeno. Il dispositivo poteva in alcuni casi contenere un prelayer catalitico a protezione dello strato supportante di Ni-YSZ.



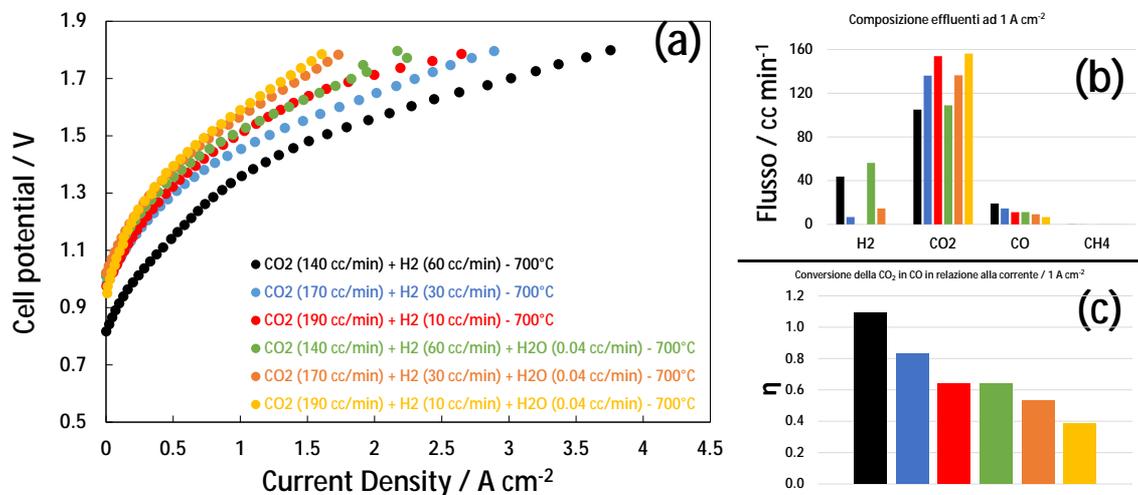
### Principio di funzionamento della cella di elettrolisi ad alta temperatura.

E' stata investigata una procedura elettrochimica per la conversione della CO<sub>2</sub> mediante elettrolisi. I test sono stati condotti a 700 °C mediante l'uso di celle ad elettrodo supportante di composizione Ni-YSZ/YSZ/YDC/LSFC. Gli esperimenti sono stati effettuati variando la composizione di H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Le indagini sperimentali hanno riguardato misure elettrochimiche di impedenza complessa, curve di polarizzazione e test elettrochimici condotti ad 1 A cm<sup>-2</sup>.

I test sono stati condotti con un largo eccesso di CO<sub>2</sub> alimentato alla cella. Pertanto non sono stati determinati i valori di conversione riferiti a tutta la CO<sub>2</sub> alimentata in cella ma solo la conversione riferita alla corrente Faradica.

Dal confronto tra le curve di polarizzazioni (I-V) ottenute nelle diverse condizioni di reazione, si evidenzia che le migliori prestazioni sono state raggiunte alimentando il 70 % di CO<sub>2</sub> e 30% H<sub>2</sub> (Fig.

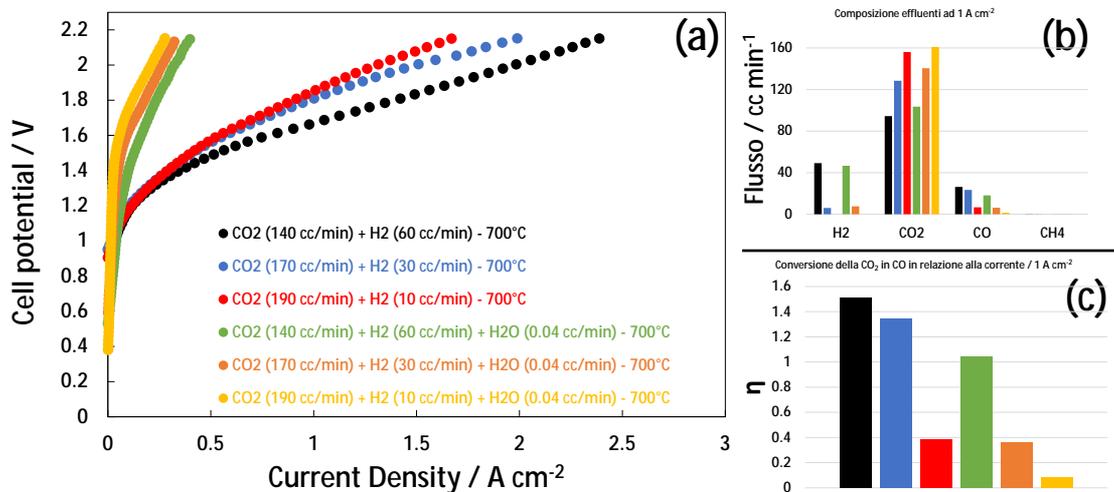
2a). L'aumento della percentuale di CO<sub>2</sub> come anche l'introduzione di H<sub>2</sub>O non produceva un sensibile aumento della resistenza interna. Inoltre, la figura 2a mette in evidenza come dal punto di vista energetico sia da preferire la condizione anidra al 70 % di CO<sub>2</sub> in quanto la reazione di riduzione avviene già a potenziali relativamente bassi. Le figure sottostanti riguardano rispettivamente le composizioni volumetriche dei prodotti di reazione determinati mediante gas-cromatografia ed i valori di efficienza di conversione Faradica di CO<sub>2</sub> a CO. Le analisi gas cromatografiche sono state condotte durante i test galvanostatici alla medesima corrente di 1 A cm<sup>-2</sup>. Dal confronto si vede come le rese in CO<sub>2</sub> diminuiscano progressivamente abbassando la percentuale di CO<sub>2</sub> ed aumentando il contenuto di H<sub>2</sub>O (Fig. 2b). L'analisi gas-cromatografica evidenzia anche CH<sub>4</sub> a livelli di tracce. La Figura 6c riguarda la conversione faradica di CO<sub>2</sub> determinata sulla base del confronto del CO prodotto col valore faradico previsto per una corrente di 1 A cm<sup>-2</sup>. Pertanto si determina una conversione anche superiore ad 1 nel caso del test effettuato con il 70 % di CO<sub>2</sub> anidro. Tale valore è da attribuire ad un effetto di riduzione catalitica della CO<sub>2</sub> per la presenza di idrogeno nello stream. Progressivamente i valori di conversione diminuiscono fino a poco meno del 40 % con un 95 % di CO<sub>2</sub> umidificato è una frazione minima di idrogeno.



Confronto tra polarizzazioni eseguite su una cella a base di Ni-YSZ/YSZ/YDC/LSFC con diverse composizioni di flusso alimentato (a); Confronto tra le rese dei prodotti determinati mediante gas-cromatografia (b); conversione faradica in CO riferita alla corrente di 1 A cm<sup>-2</sup> (c).

Successivamente, una nuova cella con la stessa composizione è stata ricoperta con uno strato catalitico a base di Ni-Co/CGO (70 wt % di fase metallica e 30 wt % di fase ceramica) preparato mediante sintesi agli ossalati. Lo strato catalitico è stato depositato mediante spray-coating, la cella è stata successivamente trattata termicamente a 1100 °C per consentire l'adesione dello strato protettivo all'elettrodo sottostante. È stata quindi investigata elettrochimicamente la cella contenente il prelayer catalitico depositato sul catodo (un composito di Ni-Co e CGO). La cella è stata investigata nelle stesse modalità rispetto alla precedente. Le curve di polarizzazione (I-V) mostrano che le proprietà elettriche migliori si registrano flussando il 70 % di CO<sub>2</sub>. Inoltre tutte le curve I-V hanno mostrato un considerevole aumento della resistenza ohmica in confronto a quanto registrato per la cella senza strato protettivo. Questo effetto è maggiormente visibile in seguito all'aggiunta di H<sub>2</sub>O la quale ha come conseguenza l'abbassamento sensibile delle prestazioni. Questo comportamento è stato attribuito alla bassa reversibilità elettrochimica dello strato Ni-Co/CGO che

pertanto risulta essere più propenso all'ossidazione spontanea del supporto (Ni-YSZ). Da una analisi dei prodotti effettuata mediante gas-cromatografia, si osserva un andamento nella produzione di CO leggermente differente rispetto quanto visto per la cella senza ricopertura, ovvero le alte percentuali di CO<sub>2</sub> alimentato migliorano le rese di CO mentre l'acqua ha un effetto significativo ma secondario. Anche in questo caso la presenza di CH<sub>4</sub> è in tracce anche se lievemente migliore di quanto determinato per la cella senza ricopertura. E' importante notare dal grafico delle efficienze di conversione di elettricità in CO che si raggiungono valori fino a 1.5 nel caso del test effettuato in presenza del 70 % di CO<sub>2</sub>. Tale risultato è da attribuire ad un meccanismo catalitico di conversione della CO<sub>2</sub> a CO per effetto dell'idrogeno alimentato che risulta più efficace su uno strato di Ni-Co/CGO piuttosto che su Ni-YSZ. Pertanto complessivamente l'introduzione dello strato catalitico di protezione del catodo peggiora la resa energetica ma a parità di corrente alimentata aumenta anche la resa in CO. L'attività completa ed esaustiva si rimanda alla specifica deliverable D. 2.6.1.

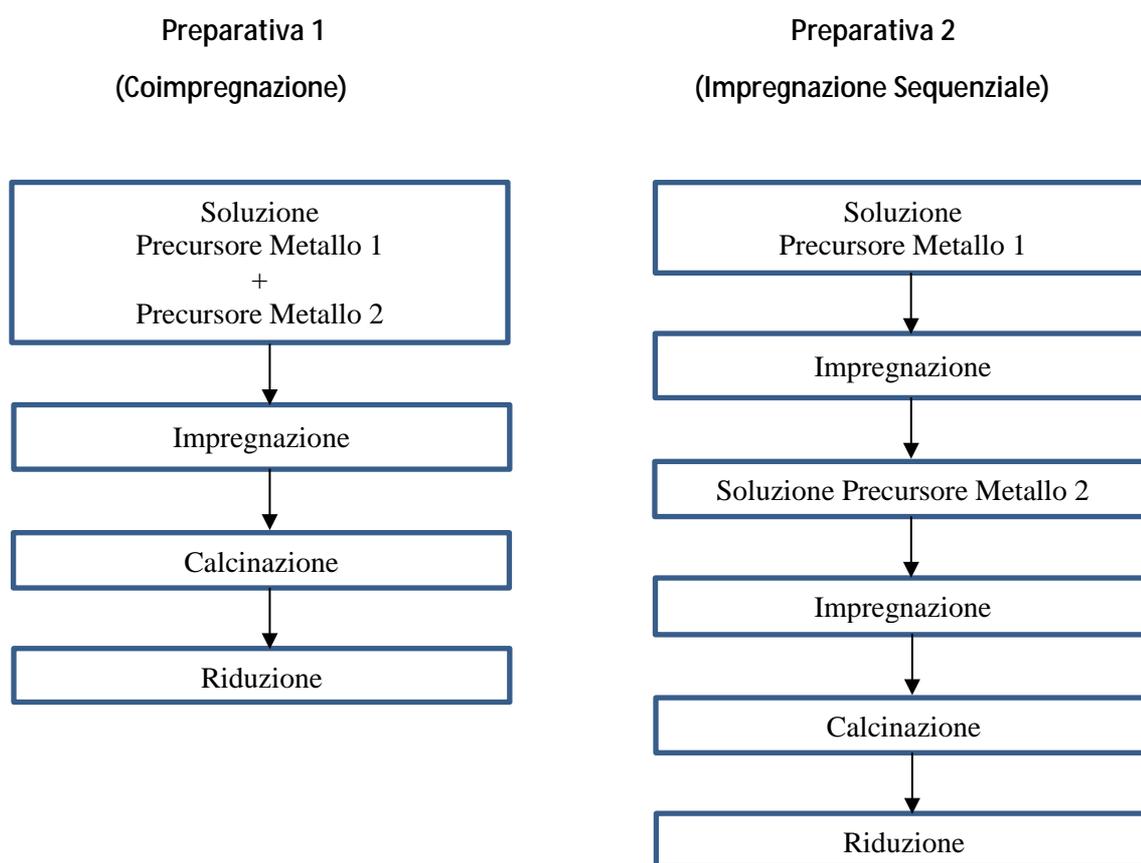


Polarizzazioni eseguite su una cella a base di Ni-YSZ/YSZ/YDC/LSFC ricoperta con strato protettivo a base di Ni-Co/ CGO ed analizzata a diverse condizioni di flusso (a); Confronto tra le rese dei prodotti determinati mediante gas-cromatografia (b); confronto tra le efficienze di conversione della corrente di 1 A cm<sup>-2</sup> in CO (c).

L'obiettivo dell'attività di ricerca condotta dall'UNIRC ha visto la sperimentazione di nuove combinazioni metallo-supporto in grado di raggiungere alti rendimenti di CH<sub>4</sub> e una conversione maggiore del 70% nella metanazione della CO<sub>2</sub>. In particolare sono stati sviluppati catalizzatori Ni-Fe supportati su GDC. Tale scelta deriva dal fatto che considerazioni teoriche dedotte dalla Differential functional theory indicano questi metalli come ottimali per la reazione di metanazione del monossido di carbonio. I calcoli DFT per diversi superfici metalliche, tra cui il nickel e il ferro, hanno infatti dimostrato una correlazione lineare con la relazione Bronsted-Evans-Polanyi, mostrando una dipendenza a vulcano della velocità di reazione sull'energia di dissociazione del CO adsorbito. Per deboli adsorbimenti la barriera di dissociazione è alta, limitando la velocità, mentre per forti adsorbimenti la velocità di dissociazione è più bassa rispetto al carbonio e all'ossigeno adsorbiti per formare i prodotti di reazione. Nel corso del precedente anno di attività il catalizzatore a base di nickel (carico metallico pari al 20% in peso) su GDC nelle condizioni operative di T=400°C e velocità spaziale 120.000h<sup>-1</sup> ha esibito elevati valori di conversione (maggiori dell'84% per la CO<sub>2</sub> e maggiori

dell'75% dell'idrogeno ) e di selettività (100% metano). Il carico del secondo metallo (Fe o Co) in proporzioni uguali rispetto al nickel non aveva evidenziato un miglioramento delle prestazioni catalitiche. La preparazione dei catalizzatori è stata effettuata impiegando il convenzionale metodo di impregnazione. La scelta di tale tecnica è data dalla motivazione di avere un elevato grado di dispersione dei metalli sulla superficie del supporto piuttosto che averli incorporati nella struttura del catalizzatore come avviene impiegando la tecnica della coprecipitazione. L'impregnazione prevede due fasi: il contatto tra il supporto e la soluzione impregnante per un tempo prestabilito e l'essiccamento del supporto per la rimozione del solvente .

Il carico metallico totale considerato in quest'attività di sperimentazione è stata pari al 50% in peso del supporto. I sali utilizzati come precursori dei metalli impiegate sono il nickel nitrato esaidrato  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  il ferro nitrato nonoidrato  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Sono state eseguite due differenti sequenze di impregnazione come riportate nello schema sottostante.



La prima prevede la contemporanea solubilizzazione dei sali dei diversi metalli nel solvente etanolo e successivamente l'impregnazione del supporto. La seconda prevede un primo step di impregnazione del supporto con una soluzione contenente il precursore di un solo metallo e poi un secondo step di impregnazione con l'altra soluzione contenente il sale del secondo metallo. In particolare il primo metallo ad essere impregnato è il nickel e il secondo è il ferro. I campioni impregnati sono essiccati a  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  per 8h per eliminare il solvente dal supporto. Successivamente sono sottoposti a calcinazione a  $T= 600^{\circ}\text{C}$  per 4 h al fine di promuovere la formazione dell'ossido metallico

corrispondente in modo tale da favorire nel successivo step di riduzione in idrogeno la formazione delle specie metalliche.

L'elenco dei catalizzatori preparati è riportato nella Tabella.

Tabella: Catalizzatori preparati

Catalizzatori	Sequenza di preparazione	Carico Metallico (%)	Fe (%)	Ni (%)
(FeGDC) <sub>p1</sub>	Preparativa 1 Coimpregnazione	50	100	0
(NiFe <sub>3</sub> GDC) <sub>p1</sub>		50	75	25
(NiFeGDC) <sub>p1</sub>		50	50	50
(Ni <sub>3</sub> FeGDC) <sub>p1</sub>		50	25	75
(NiGDC) <sub>p1</sub>		50	0	100
(FeGDC) <sub>p2</sub>	Preparativa 2 Impregnazione sequenziale	50	100	0
(NiFe <sub>3</sub> GDC) <sub>p2</sub>		50	75	25
(NiFeGDC) <sub>p2</sub>		50	50	50
(Ni <sub>3</sub> FeGDC) <sub>p2</sub>		50	25	75
(NiGDC) <sub>p2</sub>		50	0	100

Tutti i campioni preparati sono stati caratterizzati tramite le seguenti tecniche analitiche strumentali: diffrazione ai raggi X, riduzione a Temperatura Programmata (TPR di H<sub>2</sub>) utilizzando quale agente riducente l'H<sub>2</sub>, microscopia a scansione elettronica corredata da micranalisi a dispersione di energia, microscopia a trasmissione elettronica.

La tecnica della diffrazione ai raggi X è stata impiegata per evidenziare la dispersione della fase attiva, le specie cristalline presenti ed il livello di cristallizzazione, l'eventuale formazione di specie bulk ed eventuali cambiamenti della struttura cristallina del supporto.

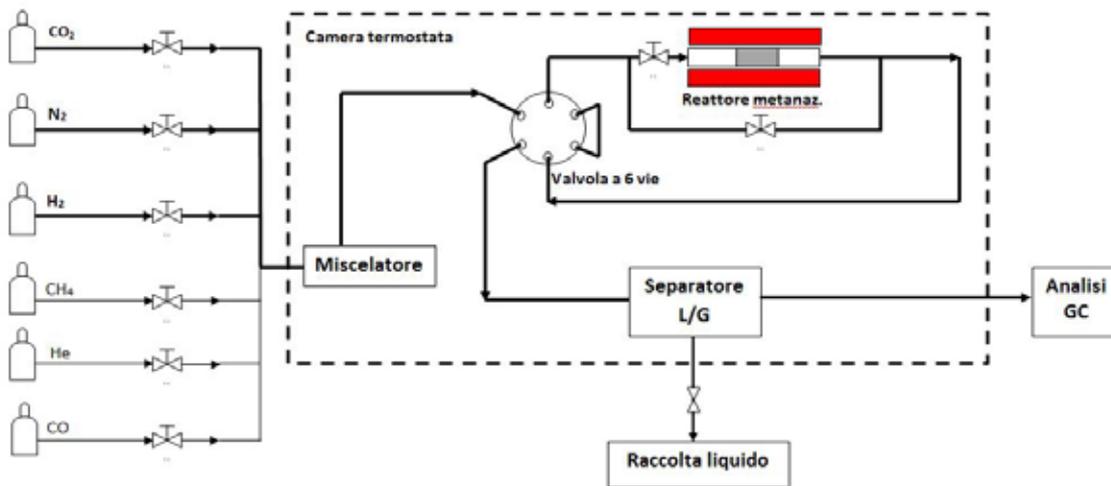
Il comportamento redox dei vari campioni è stato analizzato sottoponendoli ad esperimenti di Riduzione a Temperatura Programmata utilizzando quale agente riducente l'H<sub>2</sub> (TPR di H<sub>2</sub>).

Durante tali esperimenti i campioni sono stati ridotti riscaldando il sistema con una velocità di riscaldamento di 10°C·min<sup>-1</sup> fino a 600°C (campioni contenenti Nichel) e fino ad 800°C (campioni contenenti Ferro) ed utilizzando una miscela di H<sub>2</sub> (5% vol.) in Argon. Nel corso di tali prove si assiste ad un consumo di idrogeno dovuto alla reazione  $H_2 + O_s \rightarrow H_2O$ , che riduce il catalizzatore consumando l'ossigeno presente nel solido O<sub>s</sub>. Pertanto, si è monitorata la concentrazione di idrogeno in uscita dal reattore e la temperatura del catalizzatore durante il trattamento di riduzione effettuato. La dispersione dei metalli sulla superficie dei campioni è stata caratterizzata mediante l'utilizzo di un microscopio a scansione elettronica (SEM) Phenom dotato di acquisizione per le analisi elementari EDS. La caratterizzazione TEM è stata effettuata utilizzando uno strumento JEOL 2010F, che consente di ottenere una risoluzione point-to-point di 0,19 nm e una risoluzione di 0,14 nm tra le

linee. La caratterizzazione è stata effettuata sui campioni *fresh* (prima della reazione) e *spent* (dopo reazione).

Le reazioni di metanazione sono state condotte a  $T=200-300-400^{\circ}\text{C}$ . Le prove sono state condotte considerando due velocità spaziali  $30000\text{h}^{-1}$  e  $120000\text{h}^{-1}$ . Ogni test catalitico è stato ripetuto tre volte e prevede la durata di otto ore.

Lo schema del microimpianto utilizzato per effettuare il test catalitico è riportato nella figura sottostante.



Il test catalitico è stato condotto in un reattore di quarzo avente diametro interno di 6mm.

Per il riscaldamento delle varie sezioni dell'impianto sono state utilizzate fasce riscaldanti costituite da resistenze elettriche controllate mediante termocoppie collegate a dei termoregolatori e mantenute ad una temperatura costante di  $145^{\circ}\text{C}$ .

I prodotti della reazione sono stati analizzati in linea, dopo aver rimosso l'acqua dalla corrente uscente dal reattore mediante un condensatore e una trappola di silica gel, mediante due gas cromatografi micro GC Varian CP-4900 equipaggiati con TCD detector e tre colonne (MS5A, Porapak Q e CPsil) usando elio come gas carrier per l'analisi di  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$  e azoto per l'analisi di  $\text{H}_2$ .

L'analisi dei dati sperimentali è stata effettuata usando le relazioni sotto riportate tenendo della presenza, nella miscela reagente, di un gas carrier, l' $\text{N}_2$ .

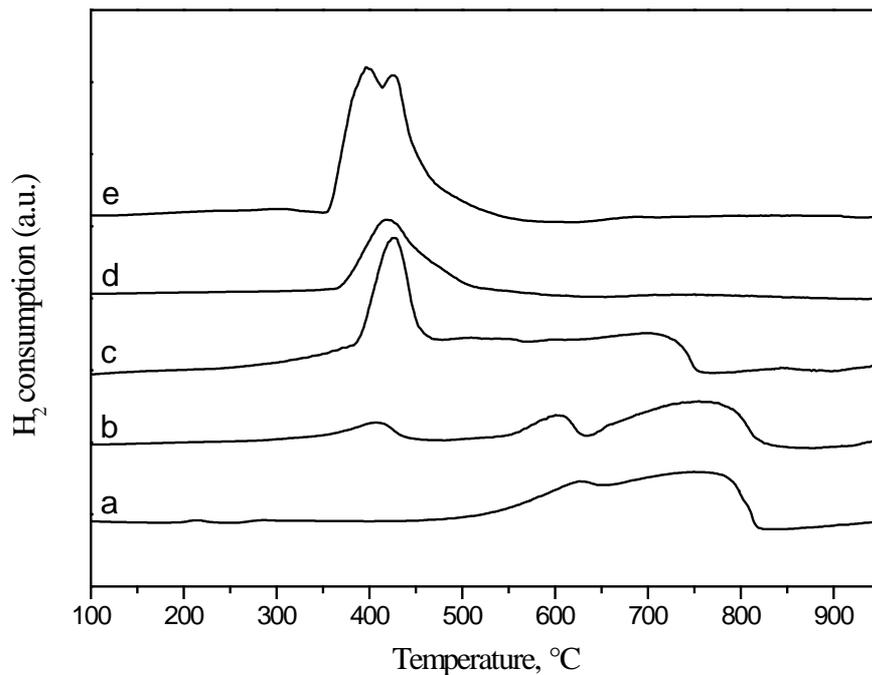
$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \left(1 - \frac{\text{CO}_2 \times (\text{N}_2)_{in}}{\text{N}_2 \times (\text{CO}_2)_{in}}\right) \times 100$$

$$X_{\text{H}_2} (\%) = \left(1 - \frac{\text{H}_2 \times (\text{N}_2)_{in}}{\text{N}_2 \times (\text{H}_2)_{in}}\right) \times 100$$

La caratterizzazione è stata effettuata sui tutti i campioni prodotti *fresh* (prima della reazione) e *spent* (dopo reazione).

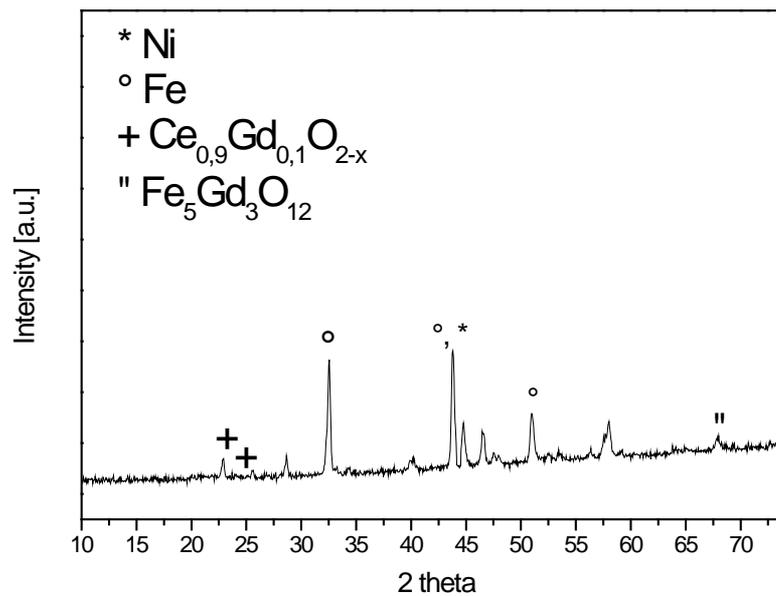
L'analisi diffrattometrica sui campioni preparati conferma l'ottenimento delle specie desiderate, non si rilevano differenze nei catalizzatori attivati preparati tramite le differenti tecniche di impregnazione. Pertanto nel prosieguo della discussione relativa alla caratterizzazione si farà riferimento ai campioni preparati con la tecnica di coimpregnazione. L'analisi TPR evidenzia come la presenza del secondo metallo alteri il profilo di riduzione dei catalizzatori.

I catalizzatori contenenti nickel esibiscono riducibilità per valori di temperatura più bassi rispetto a quelli contenenti ferro, pertanto per attivare i campioni contenenti ferro è necessario effettuare l'attivazione dei catalizzatori in ambiente riducente a temperature più elevate.



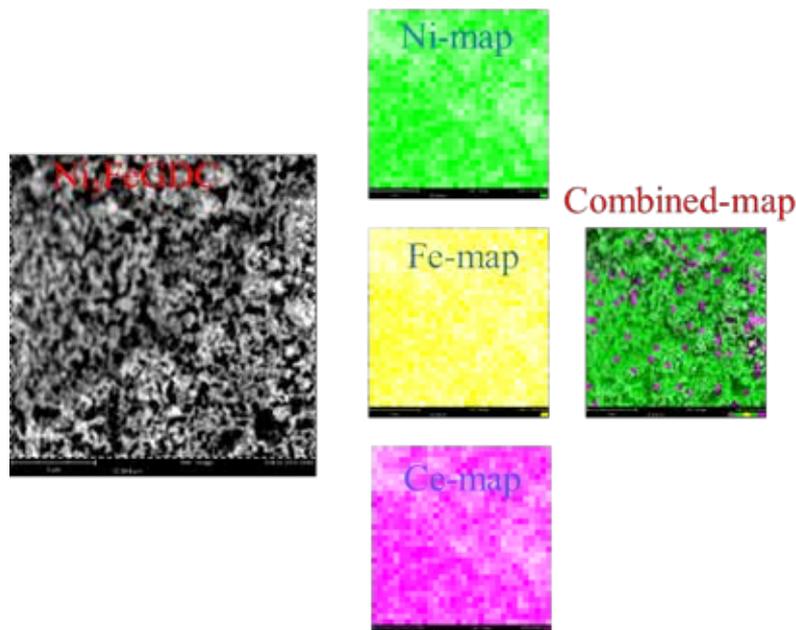
Caratterizzazione TPR. Profili di riduzione in idrogeno per i campioni a) (Fe/GDC)<sub>p1</sub>, b) (NiFe<sub>3</sub>/GDC)<sub>p1</sub>, c) (NiFe/GDC)<sub>p1</sub>, d) (Ni<sub>3</sub>Fe/GDC)<sub>p1</sub>, e) (Ni/GDC)<sub>p1</sub>.

I campioni contenenti ferro esibiscono picchi di riduzione a temperatura più elevate; ciò è indice di una forte interazione del metallo con il supporto come confermato anche dalla diffrattometria ai raggi X. Infatti nei campioni contenenti ferro è rilevabile la presenza di un ossido misto ferro-gadolinio (Fe<sub>5</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub>). L'identificazione dei picchi è stata effettuata utilizzando il data base COD Crystallography OpenDatabase(COD).



Caratterizzazione XRD. DiffrattoGRAMMA ai raggi x del campione  $(\text{NiFe}_3/\text{GDC})_{\text{p1}}$

I metalli sulla superficie del supporto sono omogeneamente distribuiti in tutti i campioni preparati dall'analisi SEM-EDX come riportato a titolo esemplificativo per il campione  $(\text{Ni}_3\text{FeGDC})_{\text{p1}}$ . La mappa della distribuzione degli elementi sulla superficie del campione appare omogeneamente distribuita.



SEM -EDX analisi del campione  $(\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{GDC})$

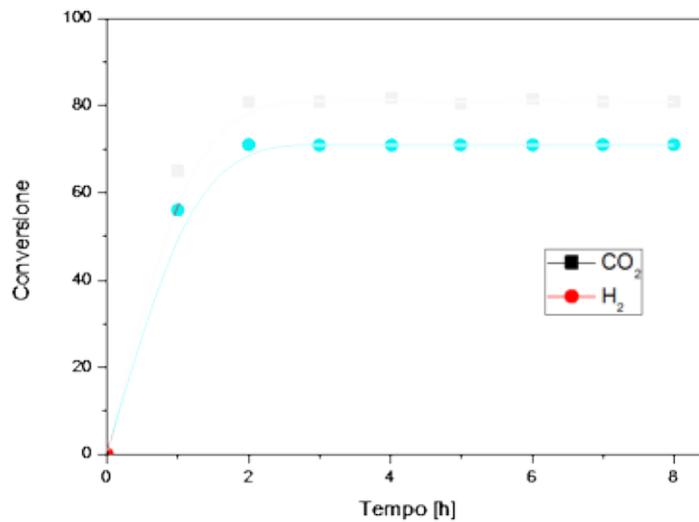
L'attività catalitica dei campioni testati conferma quanto atteso, ossia un incremento dei valori di conversione all'aumentare della temperatura e al diminuire della velocità spaziale. Nei campioni bimetallici i valori ottimali si registrano per un contenuto 1:1 di nickel e ferro e in corrispondenza di

velocità spaziale pari a  $30000 \text{ h}^{-1}$  e  $T=400^\circ\text{C}$ ; il valore di conversione della  $\text{CO}_2$  è pari all'81% e quello dell'idrogeno è pari al 71%. Non si osserva inoltre la formazione di prodotti secondari, infatti nella corrente in uscita si rileva solo la presenza di metano e acqua.

Le due differenti sequenze di impregnazione non hanno influenzato l'attività catalitica riportata nella Tabella sottostante, in cui i valori in parentesi si riferiscono ai campioni realizzati con la preparativa 2. Pertanto la sequenza di impregnazione non influenza le caratteristiche strutturali del catalizzatore finale. Conversione  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  dei catalizzatori testati. Nelle parentesi il valore relativo ai campioni prodotti con la preparativa 2 (impregnazione sequenziale).

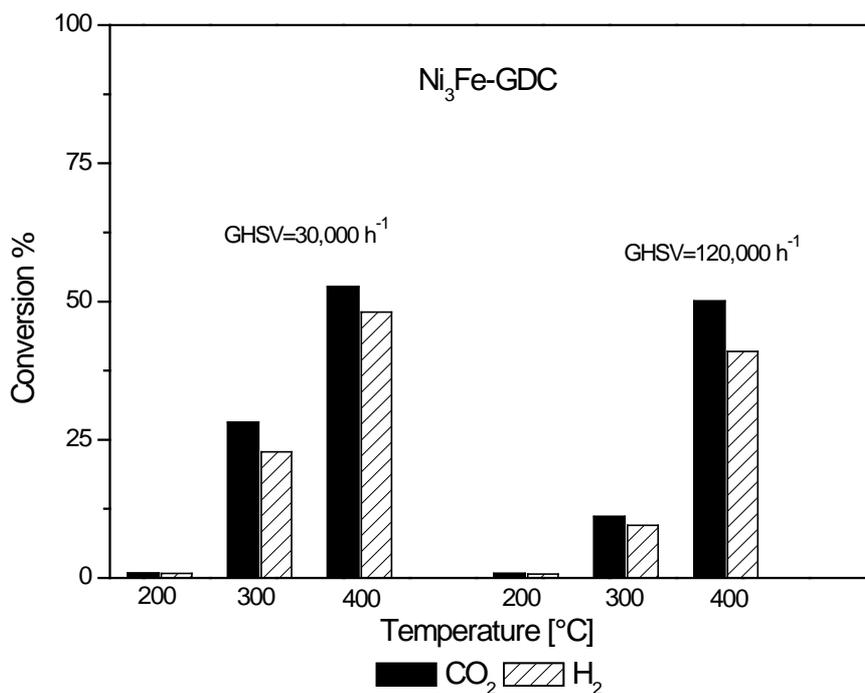
Catalyst	T [ $^\circ\text{C}$ ]	$\text{XCO}_2$	$\text{XH}_2$	$\text{XCO}_2$	$\text{XH}_2$
		GHSV= $30000\text{h}^{-1}$		GHSV= $120000\text{h}^{-1}$	
$(\text{NiGDC})_{\text{p1}}$	200	3.82	3.40	1.0	0.89
	300	88.0	77.0	61.0	54
	400	92.0	81.0	81.0	70
$(\text{Ni}_3\text{FeGDC})_{\text{p1}}$	200	0.88	0.77	0.65	0.42
	300	28.15	22.08	11.1	9.5
	400	49,0 (48,5)	53,1 (52,9)	51.1 (50,9)	41.1(40,8)
$(\text{NiFeGDC})_{\text{p1}}$	200	0.34	0.33	0.17	0.06
	300	44,1	37,7	15,0	11,2
	400	81,0(80,6)	71,2(70,8)	68,3(67,7)	54(53,8)
$(\text{NiFe}_3\text{GDC})_{\text{p1}}$	200	0.1	0.08	0.05	0.02
	300	0.3	0.1	0.27	0.18
	400	0.8	0.6	0.5	0.3
$(\text{FeGDC})_{\text{p1}}$	200				
	300	Nessuna attività			
	400				

Tutti i campioni testati si mantengono stabili nell'intervallo di tempo testati come rilevabile dalla figura sotto riportata relativa al campione  $(\text{NiFeGDC})_{\text{p1}}$ .



Profili temporali della conversione della CO<sub>2</sub> e dell'H<sub>2</sub> per il catalizzatore (NiFeGDC)<sub>p1</sub> T=400°C velocità spaziale 120000h<sup>-1</sup>

Come atteso per ogni campione testato si osserva un aumento della conversione all'aumentare della temperatura e al diminuire della velocità spaziale.



Performance catalitiche per il catalizzatore (Ni<sub>3</sub>FeGDC)<sub>p1</sub>

Infine, analisi TEM mostrano l'assenza di formazione di materiali carboniosi. L'attività sperimentale completa è rimandata alla specifica deliverable D 2.6.1

L'attività di ricerca condotta dall'UNIBO ha riguardato un SdA integrato di tipo "Power-to-Gas" (P2G), per l'accumulo dell'energia elettrica da FRNP, finalizzato alla produzione di gas di sintesi contenente metano, mediante la produzione intermedia di idrogeno; il SdA in oggetto, in particolare, è basato sull'impiego di un innovativo elettrolizzatore, ad alta temperatura (tecnologia anche nota con l'acronimo SOEC). Tale tecnologia, potenzialmente più efficiente rispetto ad altre soluzioni per l'elettrolisi, si caratterizza tuttavia per i notevoli flussi termici in gioco.

Il progetto di ricerca si è proposto l'obiettivo fondamentale di analizzare in modo completo le prestazioni energetiche ed exergetiche del sistema integrato in oggetto. Inoltre, lo studio ha avuto l'obiettivo di fornire un quadro delle prestazioni attese dello specifico sistema di tipo "Power-to-Gas", considerando un ipotetico e realistico scenario annuo di impiego, caratterizzato da profili assegnati di produzione rinnovabile e di assorbimento da parte di utenze elettriche. Infine, il progetto si è posto l'obiettivo di comparare la soluzione proposta con tecnologie alternative di accumulo su larga scala.

Nella prima fase del progetto, al fine di caratterizzare i principali componenti del SdA P2G, si è svolta una attività numerica, sviluppando un modello elettrochimico semplificato dell'elettrolizzatore, accoppiato ad un modello semi-empirico del reattore Sabatier, trascurando in tale fase gli ulteriori ausiliari necessari al processo; questa attività ha consentito di effettuare una stima preliminare delle prestazioni del SdA in oggetto, valutando il rendimento di conversione "electric-to-fuel". Il modello numerico ha fornito valori del rendimento electric-to-fuel del sistema integrato SOEC-Reattore Sabatier, nel punto di design, variabili tra il 70% e il 85% (valori ottenuti considerando un range della temperatura operativa del SOEC tra 850°C e 1000°C, con il reattore Sabatier funzionante ad una temperatura operativa pari a 350°C ed alimentato con un flusso di CO<sub>2</sub> in quantità stechiometrica). In aggiunta, il modello numerico semplificato di cui sopra ha fornito, come ulteriore output, una stima dell'andamento del rendimento electric-to-fuel del sistema SOEC+reattore Sabatier in condizioni di off-design, al variare cioè della potenza elettrica entrante nel SdA; in particolare, si è ottenuto un andamento decrescente del rendimento, che implica la possibilità di raggiungere valori del rendimento prossimi al 90-100% in condizioni di funzionamento ai carichi ridotti (ad esempio, se la potenza elettrica in input scende fino al 20% del valore nominale); questo risultato dimostra le potenzialità di tale SdA nel caso in cui venga alimentato con un generatore elettrico a FRNP, che per sua natura intrinseca rende disponibili potenze molto variabili.

In una seconda fase di attività, si è svolta una analisi energetica ed exergetica completa del SdA, sviluppando un secondo e più complesso modello numerico, realizzato in ambiente software Aspen, includendo i principali ausiliari energivori necessari al processo, considerando inoltre la possibilità di scambi e recuperi termici tra i sottosistemi del SdA. A tal proposito, per meglio caratterizzare le prestazioni ed includere nel bilancio complessivo anche l'effetto dei flussi di calore richiesti dal processo, sono stati utilizzati e calcolati alcuni indicatori aggiuntivi delle prestazioni, quali, in particolare, il rendimento di I principio e il rendimento exergetico. Il risultato principale raggiunto in tale fase consiste nella definizione e nell'analisi termodinamica comparativa delle prestazioni di alcune alternative di layout impiantistico del sistema. Più in dettaglio, sono state descritte quattro possibili varianti, in cui sono presenti assetti differenti dei recuperi termici e del sistema di compressione/condizionamento del gas di sintesi, prodotto finale del processo. Si è ottenuto che, tra le soluzioni impiantistiche esaminate, la variante più performante, sia dal punto di vista del rendimento di I principio che del rendimento exergetico, risulta la configurazione denominata "Caso 1", che prevede: i) il preriscaldamento dell'acqua di alimentazione mediante il recupero di calore dai prodotti del SOEC e dal reattore Sabatier e ii) la compressione del gas di sintesi per l'immissione in

rete posta a valle del reattore Sabatier. I valori si attestano intorno al 73% per l'efficienza di I principio ed intorno al 70% per l'efficienza exergetica. L'analisi termochimica effettuata simulando il reattore di Sabatier con un livello di dettaglio differente rispetto alla fase precedente, ricorrendo cioè ad un modello di funzionamento all'equilibrio chimico (piuttosto che riferirsi a dati sperimentali relativi ad un reattore di laboratorio), ha tuttavia permesso di constatare che tale variante (Caso 1) presenta un aspetto critico da considerare con attenzione, consistente nella significativa percentuale di H<sub>2</sub> (20% in volume) e CO<sub>2</sub> (16%) rilevabili all'interno della composizione del syngas prodotto e da immettere in rete. Per contro, nella variante denominata "Caso 2", contraddistinta dall'impiego di un reattore Sabatier pressurizzato alla pressione di immissione di rete (60 bar) e richiedente pertanto una sezione di compressione posta a monte del Sabatier stesso e non più a valle, si è riscontrato un contenuto di delle specie H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nel syngas uscente decisamente inferiore (rispettivamente pari al 5% e al 14% in volume) e maggiormente compatibile con l'immissione in rete del gas prodotto; il corrispondente potere calorifico inferiore risulta dell'ordine di 34 MJ/kg, mentre il relativo valore dell'indice di Wobbe (calcolato con riferimento al potere calorifico superiore) è pari a circa 40 MJ/Nm<sup>3</sup>, in linea con tipici valori relativi a gas naturali poveri. Tale soluzione impiantistica ha inoltre mostrato valori degli indici di efficienza di I principio e di efficienza exergetica (rispettivamente pari a 72% circa e 68% circa) lievemente inferiori rispetto al Caso 1, ma comunque sufficientemente elevati. Nella terza fase di attività del progetto è stato infine sviluppato un ulteriore studio numerico, realizzando in questo caso un codice di calcolo in ambiente software VBA, per l'analisi delle prestazioni di sistemi di accumulo in presenza di profili di produzione e di assorbimento della potenza elettrica disaccoppiati temporalmente. La valutazione comparativa effettuata tra il sistema P2G in oggetto - che in prospettiva potrebbe essere utilizzato per installazioni di accumulo elettrico sulla grande scala di potenza (>100 MW) - e soluzioni alternative già disponibili e/o più indicate per il medesimo range di potenze, ha fornito ulteriori output quantitativi utili per una valutazione critica del sistema P2G; in particolare, sono stati calcolati gli indici "Round Trip Efficiency" e "Network Dependence Degree", considerando un ipotetico scenario di generazione elettrica da FRNP (caratterizzato da un mix di solare ed eolico) e di assorbimento da parte di utenze elettriche (con profilo omologo a quello della richiesta sulla rete nazionale italiana e picco di assorbimento pari alla potenza installata delle due fonti rinnovabili). Si è ottenuto dal suddetto confronto numerico, effettuato con le seguenti tecnologie: i) di accumulo idroelettrico a doppio bacino, ii) di accumulo con sistemi adiabatici ad aria compressa (CAES) e iii) di accumulo con l'idrogeno (H<sub>2</sub>+FC), che la soluzione P2G proposta risulta in grado di assicurare valori di round trip efficiency in un ciclo carica-scarica (pari a circa 35%) inferiori a quelli dei SdA idroelettrico e CAES considerati (circa 50% e 55%) ma in linea con il SdA di tipo H<sub>2</sub>+FC. Per quanto riguarda il parametro NDD - grado di indipendenza dalla rete elettrica - che assume valori tanto più bassi quanto minori sono gli scambi di energia con la rete stessa, questo risulta minimo per il sistema P2G, anche in ragione della diversa capacità di accumulo rispetto alle soluzioni concorrenti considerate.

L'attività completa ed esaustiva si rimanda alla specifica deliverable D. 2.6.2

### **Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati**

I risultati ottenuti sono stati conformi agli obiettivi previsti. In particolare, le migliori prestazioni ottenute per il dispositivo SOEC ovvero una corrente di 4 A cm<sup>-2</sup> a 1.8 V di potenziale di cella, con elevata conversione faradica (prossima al 100%) risultano estremamente promettenti per l'utilizzo di questo dispositivo in processi power-to-gas (CNR-ITAE).

L'aumento del carico metallico sul supporto non altera i valori elevati di conversione e di selettività verso il metano del NiGDC. Anche ad elevati carichi metallici (50%) non si osserva la formazione di altre specie carboniose. Il catalizzatore si mantiene stabile anche al variare delle condizioni operative

(Temperatura, Velocità spaziale). Il carico del secondo metallo in proporzioni diverse rispetto al nickel non ha evidenziato un miglioramento delle prestazioni catalitiche, imputabile al fatto che non si è formata una lega tra i due metalli che è responsabile dell'attività sinergica dei due metalli per il miglioramento delle performance catalitiche (UNIRC).

Al termine delle attività svolte, si può affermare che i risultati ottenuti mostrano che la tecnologia di accumulo P2G oggetto del progetto può raggiungere prestazioni di efficienza non sempre eccellenti, ma comunque in linea con altri sistemi di accumulo (UNIBO).

### Deliverables

**D2.6.1** Report tecnico sul processo innovativo di accumulo elettrico mediante riduzione di CO<sub>2</sub> mediante SOEC. *Risultati ottenuti:* Dispositivo SOEC con corrente di 4 A cm<sup>-2</sup> a 1.8 V di potenziale di cella, con elevata conversione faradica. Tali prestazioni sono state ottenute con cella SOEC in configurazione convenzionale (senza pre-layer) ed alimentata con il 70% di CO<sub>2</sub> (CNR-ITAE)

**D2.6.2** Report tecnico su catalizzatori impiegati per processi di metanazione I campioni ottenuti con carico metallico 1:1 hanno evidenziato alla T=400°C e velocità spaziale 30.000 h<sup>-1</sup> valori di conversione della CO<sub>2</sub> maggiori dell'80% senza formazione di prodotti secondari. (UNIRC)

**D2.6.3** Relazione su analisi energetica del processo di accumulo di energia elettrica in SNG. *Risultati ottenuti:* modello numerico ha fornito valori del rendimento electric-to-fuel del sistema integrato SOEC-Reattore Sabatier, nel punto di design, variabili tra il 70% e il 85%. (UNIBO, CNR-ITAE)

### Benefici per gli utenti finali

La ricerca sui sistemi di accumulo energetico più efficienti e che siano compatibili con i sistemi di generazione di nuovo tipo (a fonti rinnovabili non programmabili) rappresenta un campo di studio quanto mai attuale e di interesse per la collettività. In particolare, il sistema elettrico nazionale si trova attualmente minacciato da un crescente tasso di installazione di unità a fonte eolica e solare, che può pregiudicare la qualità del servizio per gli utenti finali sia civili residenziali che industriali di taglia maggiore.

Le ricerche proposte sui sistemi di accumulo e l'integrazione di questi con impianti a fonti programmabili e non programmabili, sono orientate all'obiettivo generale di incrementare la sicurezza e qualità del servizio elettrico.

Inoltre, si può pensare che le attività oggetto di studio concorrano ad incrementare la possibilità di impiego su scala più ampia delle fonti ad impatto ambientale ridotto, nel contesto della generazione e l'impiego dell'energia elettrica; pertanto si può pensare di concorrere agli obiettivi nazionali derivanti dalla direttiva "20-20-20", soprattutto in termini di riduzione delle emissioni di gas ad "effetto serra", ma anche, indirettamente, in termini di abbattimento degli inquinanti chimici derivanti dall'utilizzo e la combustione dei combustibili fossili.

L'apporto delle attività descritte, rispetto allo stato dell'arte esistente, va nella direzione di sviluppare ulteriormente tecnologie esistenti e innovative di generazione ed accumulo, che possono risultare più adatte per lo scenario energetico futuro, sempre più condizionato dalle fonti rinnovabili. Il contributo dello studio è anche quello di fornire, rispetto allo stato dell'arte, un avanzamento delle conoscenze scientifiche relativamente all'innovativa tecnologia di accumulo energetico basata

sull'elettrolisi ad alta temperatura (con particolare riferimento al sistema "Power-to-Gas"), al fine della successiva implementazione sul campo; queste tecnologie, se correttamente sviluppate, potranno apportare il beneficio di una maggiore efficienza del sistema elettrico con ricadute positive sugli utenti finali.

### Diffusione dei risultati

Sono in preparazione manoscritti per pubblicazioni su riviste internazionali sull'argomento specifico. Tale approccio è derivato dall'attività condotta nel programma precedente nell'ambito della cooperazione CNR-MiSE sui sistemi ad ossido solido per i quali sono riportate di seguito le pubblicazioni con ringraziamento specifico al progetto in oggetto (CNR-ITAE).

1. Ni-Cu based catalysts prepared by two different methods and their catalytic activity toward the ATR of methane, Massimiliano Lo Faro, Patrizia Frontera, PierLuigi Antonucci, Antonino Salvatore Aricò Chemical engineering research and design 9 3 ( 2 0 1 5 ) 269–277
2. Current SOFC R&D activities at CNR-ITAE, presentazione orale, M. Lo Faro et al., 10th European Symposium on Electrochemical Engineering, Tuesday 30 September, 2014 Domus de Maria (CA), Italy
3. Electrochemical investigation of Ni-based alloys/CGO composite catalysts as protective layer for a Solid Oxide Fuel Cell anode fed with biofuel, presentazione orale, M Lo Faro et al. 10th European Symposium on Electrochemical Engineering Thursday 2 October, 2014 Domus de Maria (CA), Italy
4. Protective layers for a conventional Solid Oxide Fuel Cell directly fed with bioethanol, presentazione orale, M. Lo Faro et al., EmHyTeC2014, Taormina 9 dicembre 2014
5. Some remarks on the development of fuel flexible anodes for Solid Oxide Fuel Cells, presentazione orale, M. Lo Faro et al, FisMat 2015, Tuesday 29 September, 2015 University of Palermo, Italy
6. Progress on Nanocomposite Materials for SOFCs at CNR-ITAE, presentazione orale M. Lo Faro et al 22nd Annual International Conference on Composites/Nano Engineering Thursday 17 July, 2014 Saint Julian's, Malta

Partecipazione al convegno X INSTM CONFERENCE, Favignana (TP), 28th June – 1st July 2015) "Methanation of carbon dioxide over Ni-Fe/based Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> catalysts" in corso di pubblicazione su Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials. E' in corso di redazione pubblicazione un articolo un articolo destinato alla pubblicazione su rivista scientifica internazionale (UNIRC).

Presentazione all'International Congress on Applied Energy - ICAE 2016") e sottomissione del lavoro ad una rivista scientifica internazionale da individuare, collegata alla suddetta sede congressuale (UNIBO).

### Apparecchiature disponibili e acquisite

Di seguito l'elenco delle apparecchiature disponibili del CNR-TAE:

- Potenziostato-Galvanostato Autolab Metrohm
- Stazione di prova alta temperatura Greenlight

- Reattori di preparativa
- Forni
- Sistemi di deposizione
- SEM-EDX, XRD, TEM

## **Attività L 2.7 Sviluppo di componenti innovativi e nuove configurazioni di cella per batteria metallo-aria (CNR-ITAE, UNIPA)**

---

### **Obiettivi**

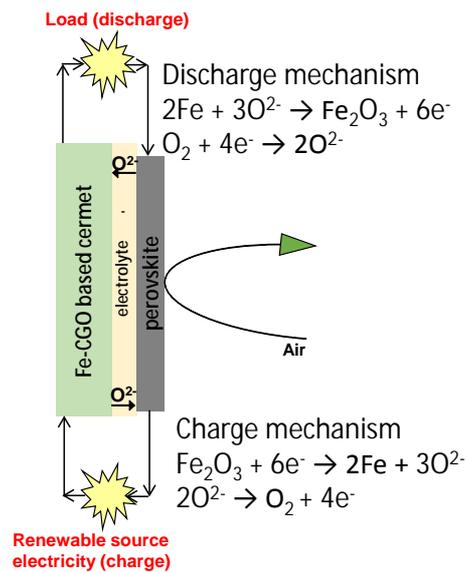
Gli obiettivi dell'attività L 2.7 e relative sottoattività L 2.7.1, L 2.7.2 e L 2.7.3 sono di seguito riportate:

- Capacità superiori a 400 mAh/g Fe (CNR-ITAE);
- Correnti per la riduzione e l'evoluzione di ossigeno superiori a 300 mA cm<sup>-2</sup>(CNR-ITAE);
- Dimostrare caratteristiche di ciclabilità (>100 cicli) (CNR-ITAE);
- Data-set comparativo delle due configurazioni (CNR-ITAE);
- Analisi di sensibilità e analisi degli scenari applicata nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie metallo-aria (UNIPA, CNR-ITAE);
- Definizione degli hot-spot energetico-ambientali del ciclo di vita della batteria Analisi di dominanza per valutare le gerarchie prestazionali al variare dei parametri esaminati (UNIPA, CNR-ITAE);
- Analisi degli scenari applicata nella valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie metallo-aria (UNIPA, CNR-ITAE).

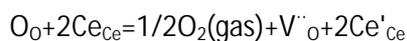
### **Risultati conseguiti**

Nell'ambito di questa attività il CNR-ITAE ha condotto uno studio esplorativo per batterie Fe-aria operanti ad alta temperatura (600-800 °C). L'obiettivo di questa attività è di valutare la potenzialità di questa nuova tipologia di batteria metallo-aria per applicazioni di storage di energia elettrica da rinnovabili. Il dispositivo è costituito da una cella ad ossidi solidi con un elettrolita anionico a base di ceria-gadolinia che separa il compartimento che contiene Fe e il compartimento che contiene un elettrodo reversibile per l'ossigeno ovvero una perovskite (LSFCO).

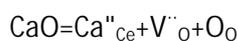
Mentre le batterie metallo-aria a bassa temperatura sono sostanzialmente evolute ed hanno già un mercato di riferimento, quella ad alta temperatura si basa su un approccio nuovo per il quale sarà necessario validare il proof of concept di seguito rappresentato:



Questa fase progettuale ha riguardato la caratterizzazione di due tipologie di celle che differiscono per il tipo di elettrolita impiegato. Nel primo step di questa indagine sono state investigate le proprietà elettriche di due elettroliti considerati tra i più promettenti per applicazioni a temperature intermedie. In particolare sono state analizzate le proprietà elettriche di Ceria drogata con Gadolinia (GDC) e Gallato di Lantanio co-dopato con Stronzio e Magnesio (LSGM). Come è noto la Ceria ha la struttura della fluorite. L'introduzione di dopanti cationici bivalenti o trivalenti produce vacanze di ossigeno con elevate mobilità ioniche nel reticolo cristallino (vedi grafico), l'effetto del doping non è solo quello di aumentare la conducibilità ionica ma anche quello di rallentare il processo di riduzione del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  sulla base del meccanismo di seguito riportato:



Le vacanze di ossigeno possono anche essere introdotte dopando con ossidi di metalli a valenze più basse, per esempio CaO o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :



Questa fase progettuale ha riguardato la caratterizzazione di due tipologie di celle che differiscono per il tipo di elettrolita impiegato. Nel primo step di questa indagine sono state investigate le proprietà elettriche di due elettroliti considerati tra i più promettenti per applicazioni a temperature intermedie. In particolare sono state analizzate le proprietà elettriche di Ceria drogata con Gadolinia (GDC) e Gallato di Lantanio co-dopato con Stronzio e Magnesio (LSGM).

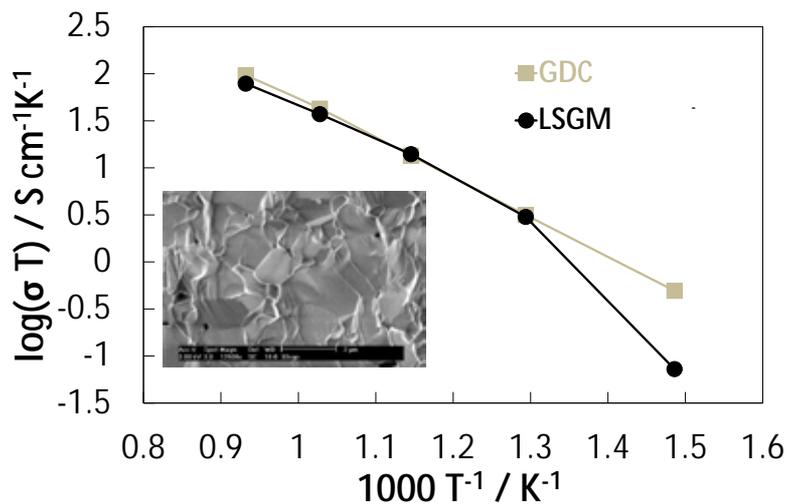
Il processo di riduzione da  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  risulta negativo per le applicazioni del materiale come elettrolita in dispositivi elettrochimici in quanto introduce parziali effetti di corto circuito. Al contrario può essere utile per la fase elettrodica. A tal riguardo sono state effettuate analisi sia su configurazioni di cella con la ceria-gadolinia presente nella fase elettrodica e nell'elettrolita e su configurazioni in cui la ceria era presente solo nella fase elettrodica.

La figura 1 mostra un tipico diagramma di Arrhenius della conducibilità ionica degli elettroliti solidi CGO e gallato a partire da misure di impedenza complessa effettuate a differenti temperature, a circuito aperto ed in presenza di aria statica. La microstruttura del CGO è mostrata in Fig. 1. Questa

indica un ottimo livello di sintering. Il materiale è full density e quindi non permette il passaggio di aria all'anodo. Il diagramma mette in evidenza come i due materiali risultino essere similari in termini di conducibilità elettrica nell'intervallo di temperatura di interesse ovvero tra 500-800 °C.

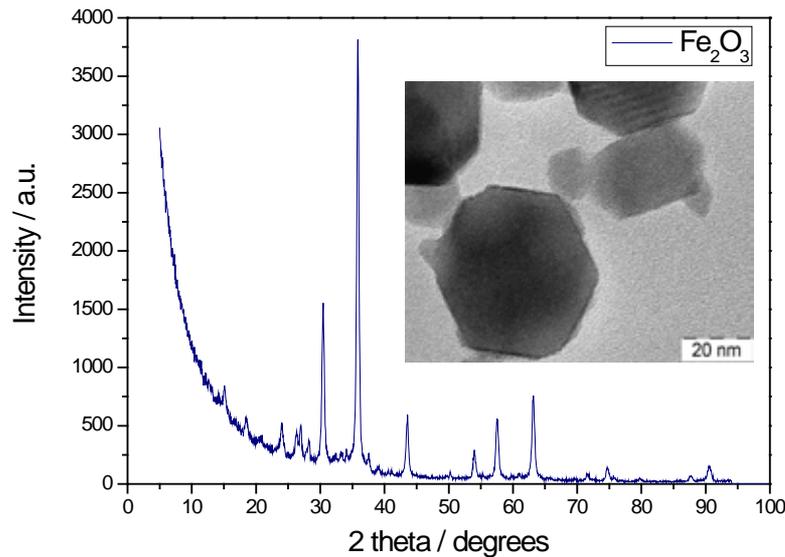
La differenza più marcata tra questi due materiali è essenzialmente legata alla presenza per la ceria in aggiunta alla conduzione ionica di una conduzione elettronica parassita dovuta all'equilibrio redox del Cerio secondo la reazione  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$ . Questa reazione diventa particolarmente pronunciata ad alte temperature. L'LSGM è privo di questo meccanismo di conduzione, pertanto la unica conduzione di cui dispone è di tipo ionica. Tuttavia, la ceria (GDC) a differenza dell'LSGM, è caratterizzata da buone caratteristiche di storage di ossigeno, pertanto ha caratteristiche che possono risultare utili per le applicazioni in accumulatori elettrochimici.

Per entrambi gli elettroliti si ha una prevalenza di conduzione anionica per ioni  $O^{2-}$ .



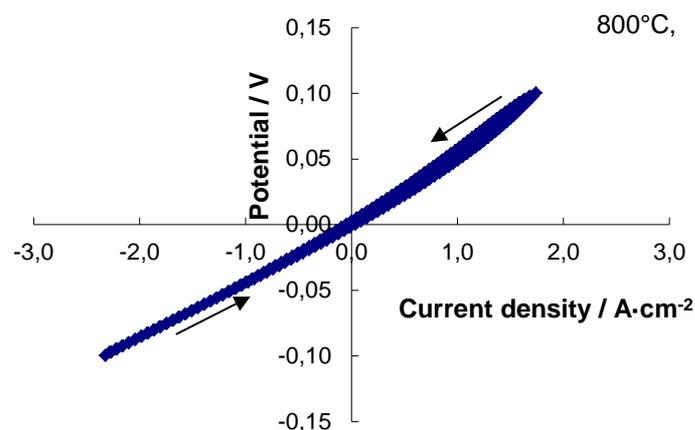
Digramma di Arrhenius determinato per elettroliti sinterizzati di CGO e LSGM.

La configurazione della batteria consisteva oltre agli elettroliti in questione in un deposito di materiale attivo ( $Fe_2O_3$ -GDC, 70-30 wt %) di  $2.5 \text{ mg cm}^{-2}$  e di un catodo reversibile di cobalto-ferrite di La drogata con Sr. Le caratteristiche strutturali e morfologiche del catodo sono riportate in Fig. 3



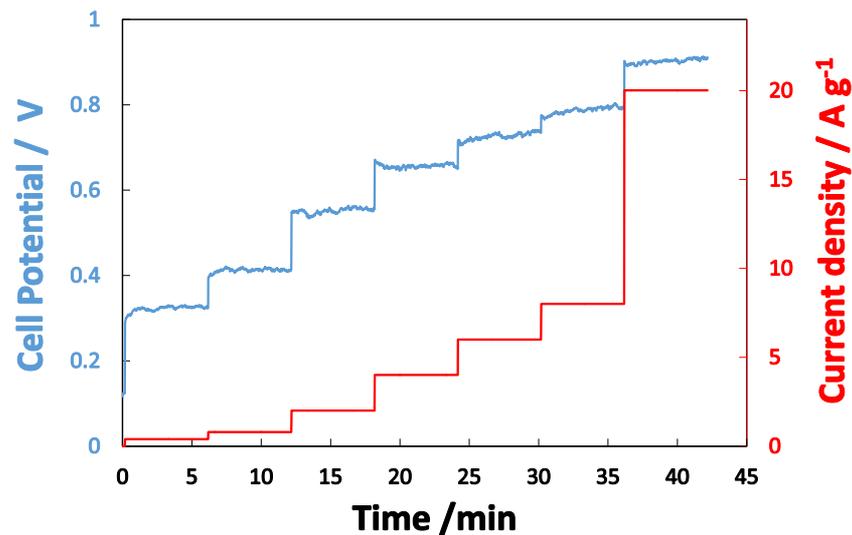
### Caratteristiche strutturali e morfologiche della materia anodica attiva a base di Fe-ossido nanostrutturato.

Per la perovskite LSFCO (cobalto ferrite di La drogata con stronzio) sono state verificate le caratteristiche di reversibilità per l'evoluzione e riduzione di ossigeno ottenendo correnti elevate a bassi sovrapotenziali. Lo stesso materiale trova applicazione nella co-elettrolisi di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Sono state registrate correnti di  $1 \text{ A cm}^{-2}$  a  $0.1 \text{ V}$  di sovrapotenziale per l'elettrodo reversibile ad ossigeno (LSFCO).

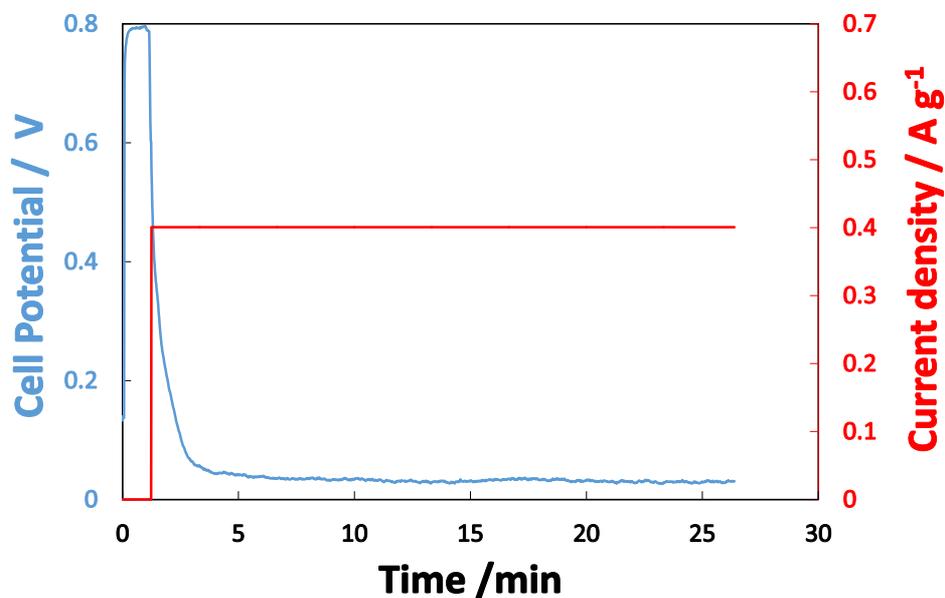


### Voltammetria ciclica ottenuta a $800^\circ\text{C}$ in aria

La Figura sottostante mostra una procedura di carica per una batteria Fe-GDC/GDC/LSFC. La procedura di carica è stata effettuata con diverse velocità/correnti specifiche. Tuttavia durante la carica non è stato raggiunto il potenziale desiderato. Ciò è probabilmente dovuto a un drenaggio di elettroni attraverso l'elettroliti.

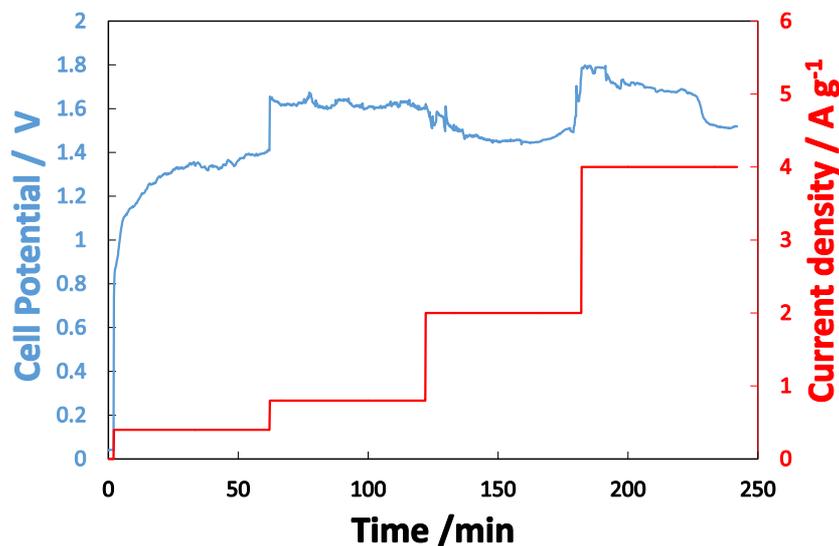
Ciclo di carica effettuata su cella Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CGO/CGO/LSFC

La figura sotto riportata mostra una procedura di scarica effettuata a 0.4 A g<sup>-1</sup>. Inoltre la prova di scarica è stata protratta per circa 25 min al termine della quale la batteria non risultava essere del tutto scarica anche se mostrava un potenziale molto basso. La capacità registrata durante la scarica equivale a 160 mA h g<sup>-1</sup>. Tuttavia, è importante evidenziare che i potenziali di ricarica siano risultati piuttosto bassi, mentre il potenziale di scarica per le coppie Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>, dal punto di vista termodinamico a 800 °C è circa di 1 V. Questo comportamento è principalmente dovuto alla corrente parassita interna all'elettrolita a base di ceria-gadolinia e al suo comportamento redox. Per cui si deriva che il CGO è più utile per l'applicazione nella fase elettrodica che come elettrolita.

Scarica effettuata su cella Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CGO/CGO/LSFC

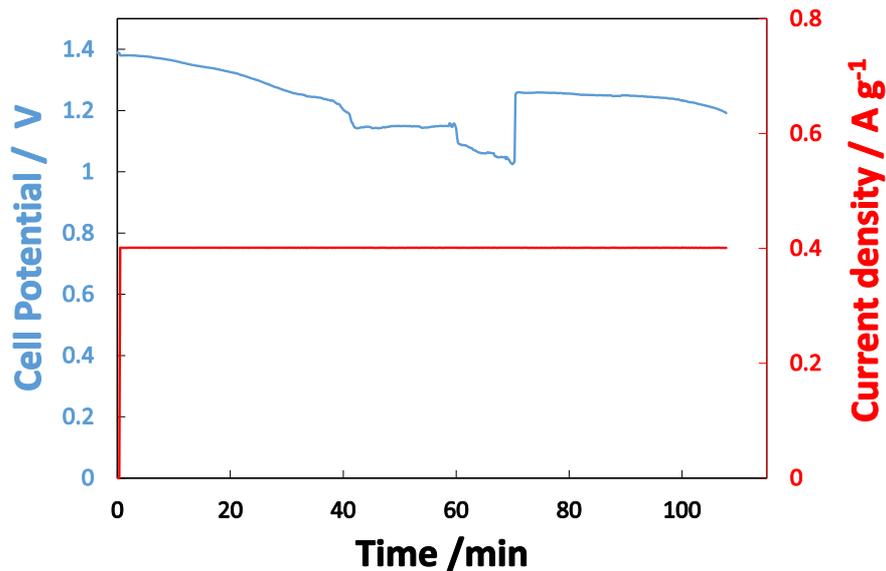
In maniera analoga, sono stati effettuati test utilizzando LSGM come elettrolita. L'architettura della batteria era dunque  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CGO/LSGM/LSFC}$ .

In analogia con quanto fatto con la precedente batteria, è stata effettuata una procedura di carica. La rate di carica di  $0.4 \text{ A g}^{-1}$  ha caricato la batteria ad un valore più alto del valore termodinamico relativo al Ferro (1 V). Una prova di overcharge con correnti di carica fino a  $4 \text{ A g}^{-1}$  tuttavia non produceva aumenti significativi di potenziale. E' probabile che in questo meccanismo possa intervenire la seconda coppia redox a base di Cerio.



Ciclo di carica effettuata su cella  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CGO/LSGM/LSFC}$

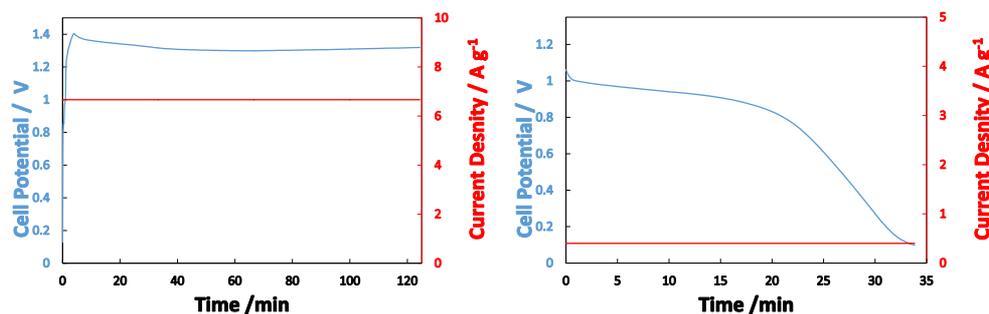
Nella prima fase di studio non è stato applicato un cut-off voltage. In analogia con quanto visto per la batteria sopra descritta, una procedura di scarica effettuata ad  $0.4 \text{ A g}^{-1}$  è stata protratta per un periodo di 100 min in seguito alla quale non si è avuta la perdita totale di potenziale (Fig. 8). In realtà aumentando la corrente la batteria si è scaricata quasi subito e la forma della curva nella parte finale indica che aveva ormai esaurito la zona di plateau (fine scarica). Da questo grafico sono stati calcolati i valori di capacità raggiunti sono stati di circa  $660 \text{ mA h g}^{-1}$  con valori di densità di energia di circa  $800 \text{ mW h g}^{-1}$ . Tali valori sono in linea con le aspettative teoriche per un sistema di questo tipo ma ottenute con un carico basso di materia anodica attiva pari a  $2.5 \text{ mg cm}^{-2}$ . Nei cicli successivi si sono verificate delle diminuzioni nelle prestazioni. Tuttavia, la definizione di un protocollo di prova adeguato con tensione massima e cut-off voltage è ancora in fase di definizione. L'obiettivo in questa fase era di validare il principio di funzionamento.

Scarica effettuata su cella  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CGO/LSGM/LSFC}$ 

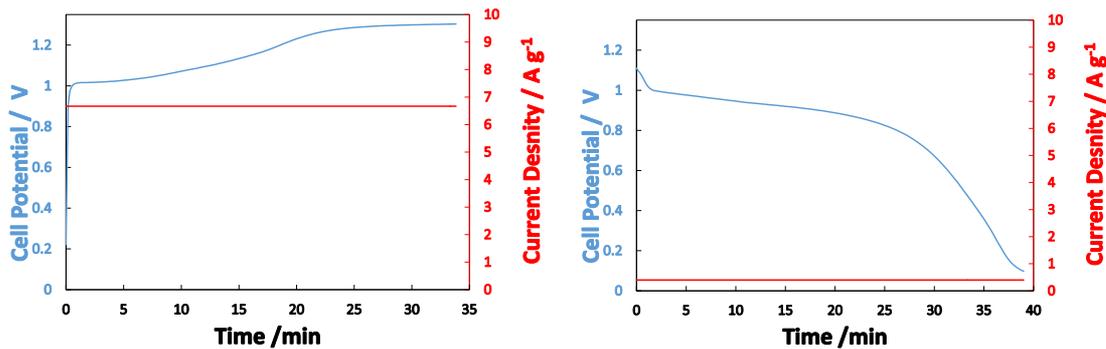
La curva di scarica ottenuta in queste condizioni ovvero dopo una forte condizione di overcharge appare comunque molto scatterata e poco riproducibile.

Si è pertanto deciso di procedere con un approccio differente ovvero con una condizione di carica a corrente costante con una corrente comunque molto più elevata rispetto alla scarica e una cella fabbricata con un approccio differente.

La prima carica elettrochimica per la nuova cella è di seguito riportata:

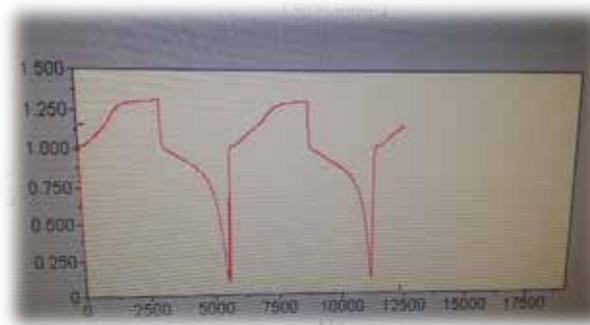
Carica iniziale effettuata su cella  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CGO/LSGM/LSFC}$ 

Per questa nuova cella la corrente massima applicata da subito durante la carica produceva un potenziale non superiore a 1.3 V. Durante la scarica ( $0.4 \text{ A g}^{-1}$ ) si aveva una regione di plateau corrispondente alla coppia redox del ferro seguita da una fase di perdita del potenziale. Il valore di capacità registrata era di  $0.23 \text{ Ah g}^{-1}$ . Tale valore risultava inferiore a quello registrato in precedenza con una condizione di overcharge a corrente variabile ma il risultato era questa volta altamente riproducibile. La densità di energia corrispondente era di  $0.17 \text{ Wh g}^{-1}$ . La reversibilità del processo o l'efficienza di voltaggio è quantificabile in circa 64%.



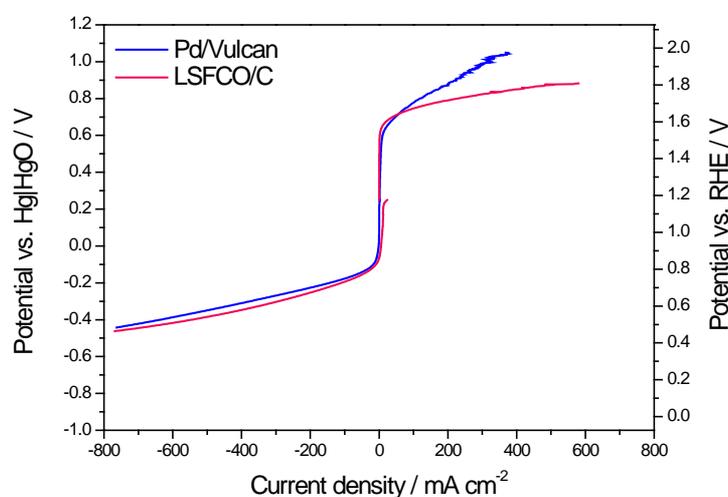
### Secondo ciclo di carica-scarica effettuata su cella $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CGO/LSGM/LSFC}$

Nel secondo ciclo, le prestazioni sono leggermente migliorate. Il potenziale medio di carica era circa 1.163 V per la presenza di due plateau riconducibili a diversi stati di ossidazione del Fe e della ceria. Durante la scarica ( $0.4 \text{ A g}^{-1}$ ) si registrava un valore di capacità di  $0.25 \text{ Ah g}^{-1}$ . La densità di energia corrispondente era di circa  $0.2 \text{ Wh g}^{-1}$ . La reversibilità del processo o l'efficienza di voltaggio è quantificabile in questo caso in circa 67%.



Un'ulteriore attività condotta dal CNR-ITAE si è focalizzata sui materiali per batterie ferro-aria a bassa temperatura. Catalizzatori a base di Pd sono stati sintetizzati, tramite procedure colloidali, supportati su carbone Vulcan XC-72R, SBET  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Partendo dai solfidi dei metalli corrispondenti, questo metodo consente di ottenere nano-particelle di dimensioni dell'ordine di pochi nanometri. In questo modo si ottimizza l'area superficiale metallica e, di conseguenza, l'utilizzo di metalli nobili, e quindi il costo è minore a parità di performance. Il catalizzatore Pd/Vulcan sintetizzato è stato investigato mediante l'ausilio delle seguenti tecniche di caratterizzazione chimico-fisica: microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e diffrazione a raggi X (XRD). Tramite l'equazione di Debye-Sherrer è stata determinata la dimensione media dei cristalliti, che è di 6.5 nm, simile a quella determinata misurando le particelle al TEM. Il catalizzatore Pd/C è stato studiato in semi-cella utilizzando una configurazione a tre elettrodi, in una soluzione alcalina (KOH 6M) a temperatura ambiente. Sono state investigate sia la reazione di riduzione di ossigeno (ORR), sia la reazione di evoluzione di ossigeno (OER). L'elettrodo con un carico di Pd pari a  $0.3 \pm 0.02 \text{ mg cm}^{-2}$  ha raggiunto ampiamente  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  nella reazione di riduzione dell'ossigeno (ad un potenziale di circa 0.7 V vs. RHE), mentre è risultato sicuramente meno performante per la reazione di evoluzione di ossigeno (che avviene durante la carica della batteria), raggiungendo  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  solo ad alti potenziali (circa 1.9 V vs. RHE). Allo scopo di ridurre il sovrapotenziale per la reazione di evoluzione di ossigeno ed i costi associati all'utilizzo di un metallo nobile (Pd), l'attività ha riguardato lo studio di materiali a più basso costo, costituiti principalmente da ossidi con struttura spinello o perovskite. Tra questi, l'attenzione è

stata rivolta principalmente verso una perovskite costituita da  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$  (LSFCO). La sintesi di questo materiale prevede un trattamento termico ad alta temperatura che produce una bassa area superficiale ( $\sim 11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , tramite BET); inoltre, la conducibilità di questo materiale è risultata non molto elevata ( $0.00109 \text{ S cm}^{-1}$ , misurata in un pellet da  $0.045 \text{ cm}$  di spessore, non applicando alcuna pressione). Pertanto si è reso necessario miscelare la perovskite in questione con carbone ad alta area superficiale, per aumentare la conducibilità del materiale e poterlo utilizzare come elettrodo ad aria. Il catalizzatore è stato caratterizzato tramite diffrazione a raggi X (XRD) e microscopia elettronica in trasmissione (TEM) ed a scansione (SEM). La dimensione media dei cristalliti, sempre determinata tramite l'equazione di Debye-Sherrer, era circa  $28 \text{ nm}$ , con una morfologia non uniforme ed una adeguata porosità. Il catalizzatore in miscela al 50% con il carbone è stato utilizzato per preparare l'elettrodo ad aria. Un carico di LSFCO pari ad  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  è stato usato per questo elettrodo, visto il basso costo del materiale e la necessità di raggiungere prestazioni elevate. Come si può vedere dalla Figura, il composito LSFCO/C risulta solo leggermente meno attivo per la reazione di riduzione dell'ossigeno rispetto al Pd/C, mentre la performance è notevolmente più elevata per la reazione di evoluzione (ossidazione), raggiungendo circa  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  ad  $1.8 \text{ V}$  vs. RHE, cioè il doppio del target di progetto ( $300 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Lo stesso dicasi per la reazione di riduzione dell'ossigeno, in cui si raggiungono correnti superiori a  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  a circa  $0.5 \text{ V}$  vs. RHE.



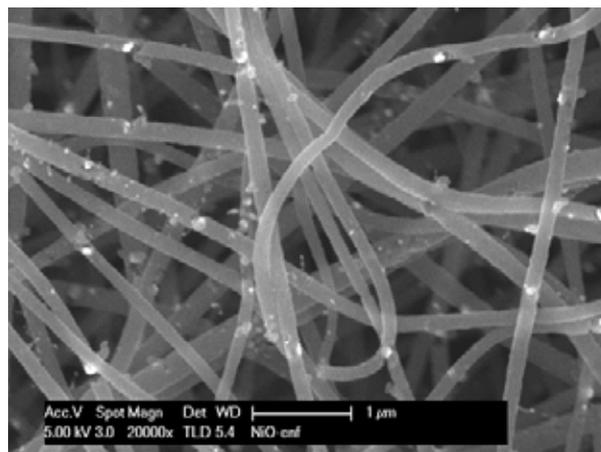
Confronto tra le curve di polarizzazione (velocità di scansione:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) relative alla ORR e OER per i catalizzatori Pd/C e LSFCO/C.

Altri materiali non nobili sono stati presi in considerazione e preparati tramite elettrospinning in modo da ottenere degli ossidi supportati su nanofibre di carbone (CNF), NiO-Ni/CNF, CoO-Co/CNF e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /CNF. I precursori utilizzati, rispettivamente  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  e  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  (Carlo Erba Reagents, 99%), sono stati separatamente miscelati in quantità di  $0,2 \text{ g}$  con una soluzione ottenuta dissolvendo  $0,8 \text{ g}$  di PAN in  $10 \text{ g}$  di DMF (Sigma Aldrich, 99,8%), mantenendo sotto agitazione a  $60^\circ\text{C}$  per  $24 \text{ h}$ . La soluzione ottenuta è stata inserita in una siringa di vetro della capacità di  $20 \text{ mL}$  e dotata di un ago  $21\text{G}$  di acciaio inossidabile. È stato poi applicato un campo elettrico di  $17 \text{ kV}$  tra l'ago ed un collettore a base grafitica su cui sono state depositate le fibre. La distanza tra l'ago ed il target è stata fissata a  $12 \text{ cm}$ , la temperatura a  $21^\circ\text{C}$  e l'umidità relativa mantenuta al di sotto del  $40\%$ . Le nanofibre così ottenute sono state sottoposte a due trattamenti termici: uno di stabilizzazione a  $270^\circ\text{C}$  in aria per  $30 \text{ min}$  ed il secondo a  $900^\circ\text{C}$  per  $1 \text{ h}$  sotto flusso di He ( $80 \text{ mL/min}$ ) effettuando una rampa di

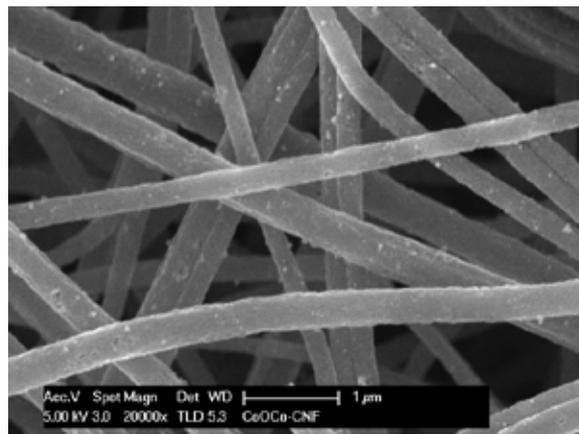
5°C/min. Lo spessore del campione ottenuto è stato di 50  $\mu\text{m}$ . La Figura mostra le immagini SEM dei tre catalizzatori sintetizzati per elettrospinning che presentano le tipiche nanofibre di carbone su cui sono depositate le particelle di ossido.

Questi catalizzatori sono stati anch'essi testati in semi-cella per le reazioni di riduzione ed evoluzione di ossigeno e confrontati con i precedenti campioni analizzati a base di Pd/C e LSFCO/C. I risultati sono riportati in Figura. Come si osserva nella Figura, il catalizzatore a base di Cobalto presenta una buona attività elettrocatalitica per la reazione di evoluzione di Ossigeno, migliore del Pd/C, mentre la perovskite LSFCO mostra la migliore performance per la OER.

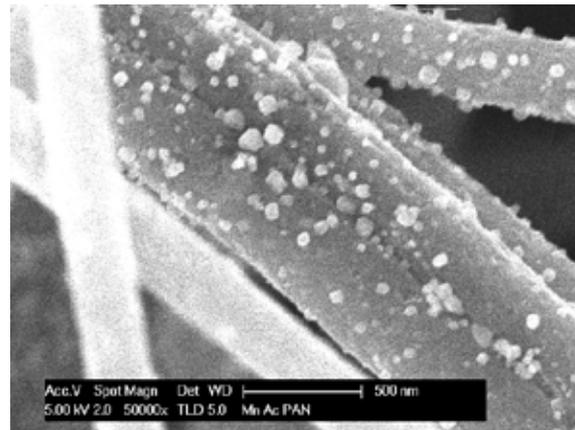
(a)



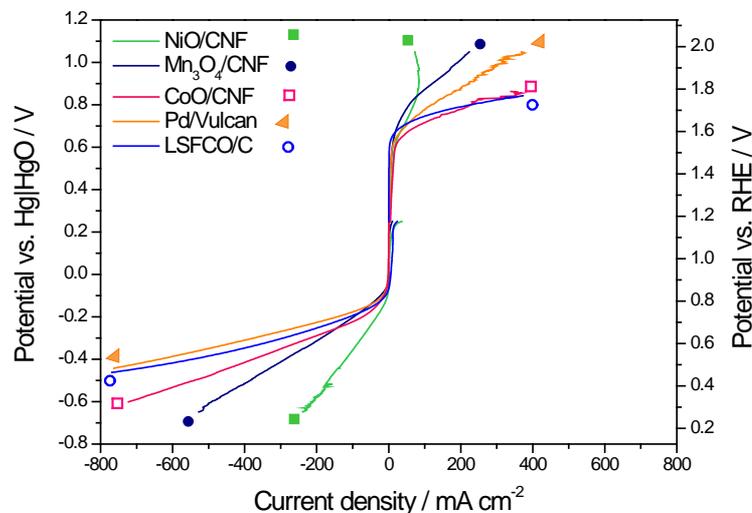
(b)



(c)



Immagini SEM dei catalizzatori (a) NiO-Ni/CNF, (b) CoO-Co/CNF e (c) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNF.

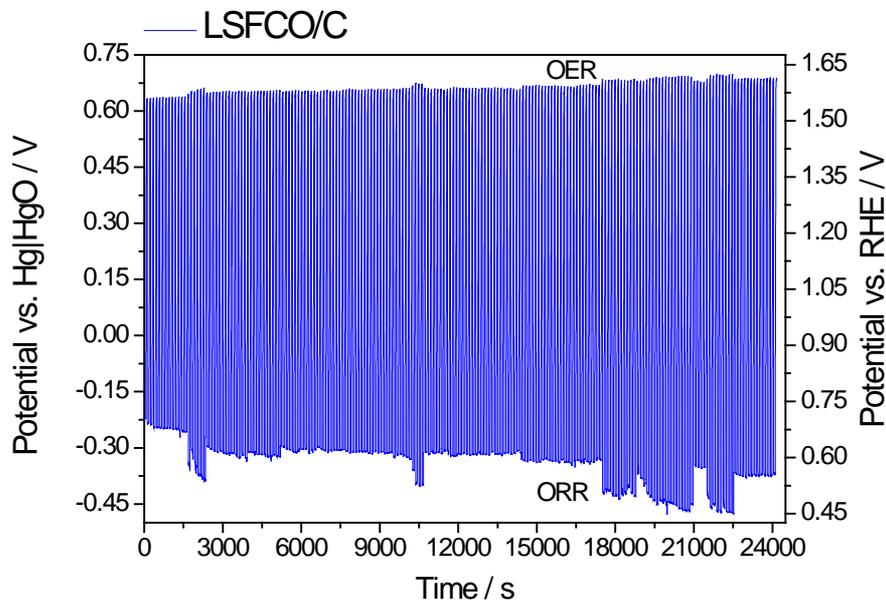


Curve di polarizzazione (velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>) relative alla ORR e OER per i catalizzatori preparati per elettrospinning confrontati con Pd/C e LSF/CO/C.

Per quanto riguarda la ORR, le prestazioni sono più basse rispetto sia al Pd/C che al LSF/CO/C, ma comunque superano il target del progetto. Anche le altre formulazioni raggiungono il target in riduzione, ma sono meno performanti nella reazione di evoluzione.

I catalizzatori più promettenti sono stati analizzati anche dal punto di vista della stabilità, con cicli di carica-scarica molto rapidi in modo da analizzare la risposta dei catalizzatori verso cambiamenti repentini delle condizioni di operazione. Pertanto il catalizzatore Pd/C è stato sottoposto a cicli di scarica ad 80 mA cm<sup>-2</sup> e di carica a -80 mA cm<sup>-2</sup> della durata di 120 secondi ciascuno, così pure la perovskite (LSF/CO) e le nanofibre a base di Cobalto. Sono stati fissati dei cut-off di potenziale al di là dei quali la misura viene interrotta. Il Pd/C riesce a ciclare solo 5 volte, in quanto si raggiunge il cut-off impostato per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (carica) pari a 1.95 V vs. RHE. Nelle stesse condizioni la perovskite ha sostenuto 65 cicli prima di raggiungere il cut-off di voltaggio. Visto che la performance di una batteria metallo-aria si giudica per la reazione di scarica (ORR), la perovskite è

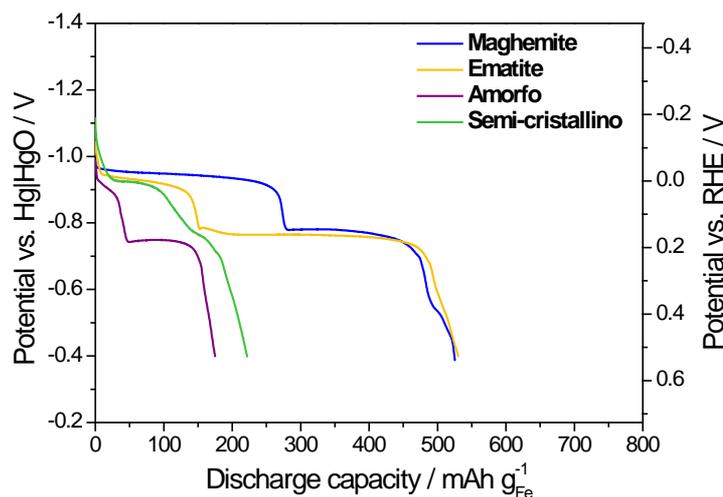
stata sottoposta a ciclaggio a diverse densità di corrente in riduzione (80 e 125 mA cm<sup>-2</sup>), impostando una corrente più bassa per la carica (-20 mA cm<sup>-2</sup>). La perovskite ha mostrato una ottima stabilità in queste condizioni sostenendo in ambedue i casi 200 cicli senza raggiungere il cut-off di voltaggio impostato, come si osserva in Figura.



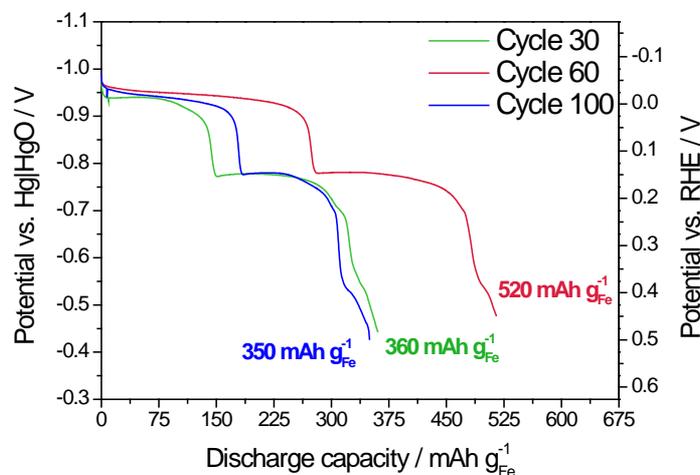
**200 cicli di carica-scarica ad una corrente di + 125 mA cm<sup>-2</sup> durante la scarica e -20 mA cm<sup>-2</sup> durante la carica, per il catalizzatore LSF/CO/C.**

Quindi il catalizzatore LSF/CO/C si è dimostrato stabile per almeno 200 cicli anche sottoposto a correnti di scarica abbastanza elevate (125 mA cm<sup>-2</sup>); inoltre, negli esperimenti di polarizzazione, ha raggiunto correnti superiori a 300 mA cm<sup>-2</sup>, sia in scarica che in carica. Quindi si può affermare che i target del progetto per l'elettrodo ad aria sono stati raggiunti. Anche il catalizzatore preparato per elettrospinning a base di CNF con Cobalto ossido si è mostrato molto performante durante le polarizzazioni, quindi anch'esso è stato sottoposto a ciclaggio a correnti di  $\pm 80$  mA cm<sup>-2</sup>, mostrando una buona stabilità soprattutto in carica, mentre una perdita durante la scarica è stata registrata, anche se nel tempo sembra riprendere un po' delle prestazioni perse. Viste le buone caratteristiche di questo catalizzatore, ulteriori prove sono in corso e proseguiranno nei prossimi mesi. Per quanto riguarda l'elettrodo negativo di Fe, l'attività è stata rivolta all'ottimizzazione delle particelle di Fe-Ossido, tramite lo studio di diverse preparative in modo da ottenere dimensioni di particelle in grado di assicurare una elevata area superficiale. Sono state utilizzate preparative colloidali inorganiche (metodo solfiti), organiche (ossalati) ed una preparativa simile a quella denominata "Adams fusion" (che si basa su sali fusi, è una preparativa che si utilizza spesso per ottenere ossido di Iridio per l'elettrolisi). Tutte prevedono un trattamento termico, che per l'Adams fusion è di 500°C, che porta all'ottenimento di una struttura cristallina (ematite) con una dimensione di particelle circa 30 nm. Trattamenti a temperature superiori (700°C) hanno portato alla struttura maghemite con dimensioni di particelle di 30-35 nm. I campioni ottenuti tramite le preparative colloidali sono stati trattati a temperature più basse (max 350°C), risultando amorfi o semicristallini. Comunque l'analisi in semicella dei campioni di Fe-ossido ottenuti ha permesso di concludere che una ben definita struttura cristallina è necessaria per l'ottenimento di appropriate performance (capacità più elevate),

come si può vedere nella Figura 5 di confronto, in cui si evince che il campione con struttura cristallografica adeguata e dimensioni dei cristalliti elevata  $> 30$  nm permettono di raggiungere capacità più elevate che strutture amorfe o semicristalline. Infatti capacità superiori a  $500$  mAh/g Fe sono state ottenute con i campioni cristallini, superando il target di progetto. La ciclabilità è stata dimostrata sui campioni più performanti, anche se una diminuzione della capacità rispetto al target del progetto si è registrata dopo 100 cicli ( $360$  mAh/g Fe). L'elettrodo era costituito da un composito di Fe-ossido con carbone e Solfuro di Bismuto, che è stato scelto come additivo per limitare la reazione parassita di evoluzione di idrogeno (selezione effettuata da una analisi di letteratura). La composizione dell'elettrodo per le varie prove era la seguente: 52%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\approx 36\%$  Fe); 46.5% C; 1.5%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



Confronto delle curve di scarica per i vari compositi Fe/C/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , a diverse strutture cristallografiche dell'ossido di Ferro iniziale sintetizzato. Velocità di scarica:  $50$  mA  $\text{g}^{-1}$ ; carico di Fe:  $1$  mg  $\text{cm}^{-2}$



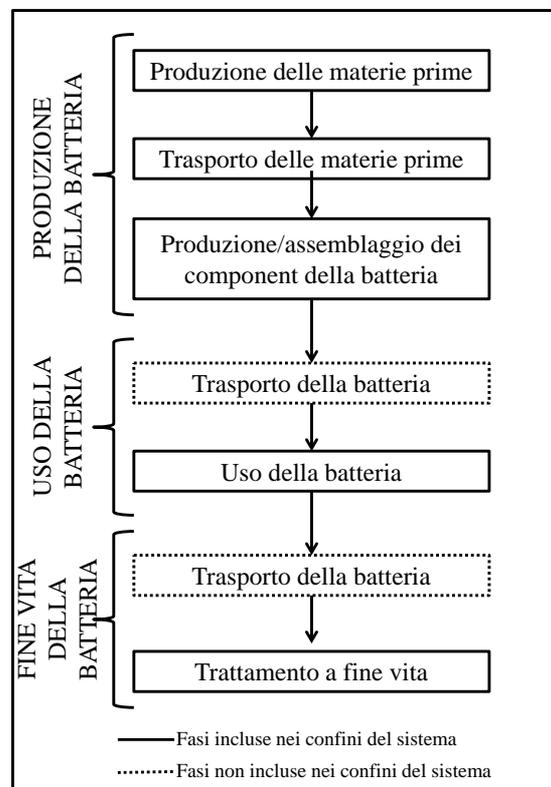
Curve di scarica a differenti cicli per il campione di Fe ossido di struttura maghemite. Velocità di scarica:  $50$  mA  $\text{g}^{-1}$ ; carico di Fe nell'elettrodo:  $1$  mg  $\text{cm}^{-2}$ .

Un campione di  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$  è stato preparato per elettrospinning, con una sintesi simile a quella utilizzata per ottenere gli ossidi utilizzati per l'elettrodo ad aria. Il campione così ottenuto è stato studiato elettrochimicamente e sottoposto a ciclaggio; purtroppo, i valori di capacità non sono risultati elevati (150 mAh/g Fe).

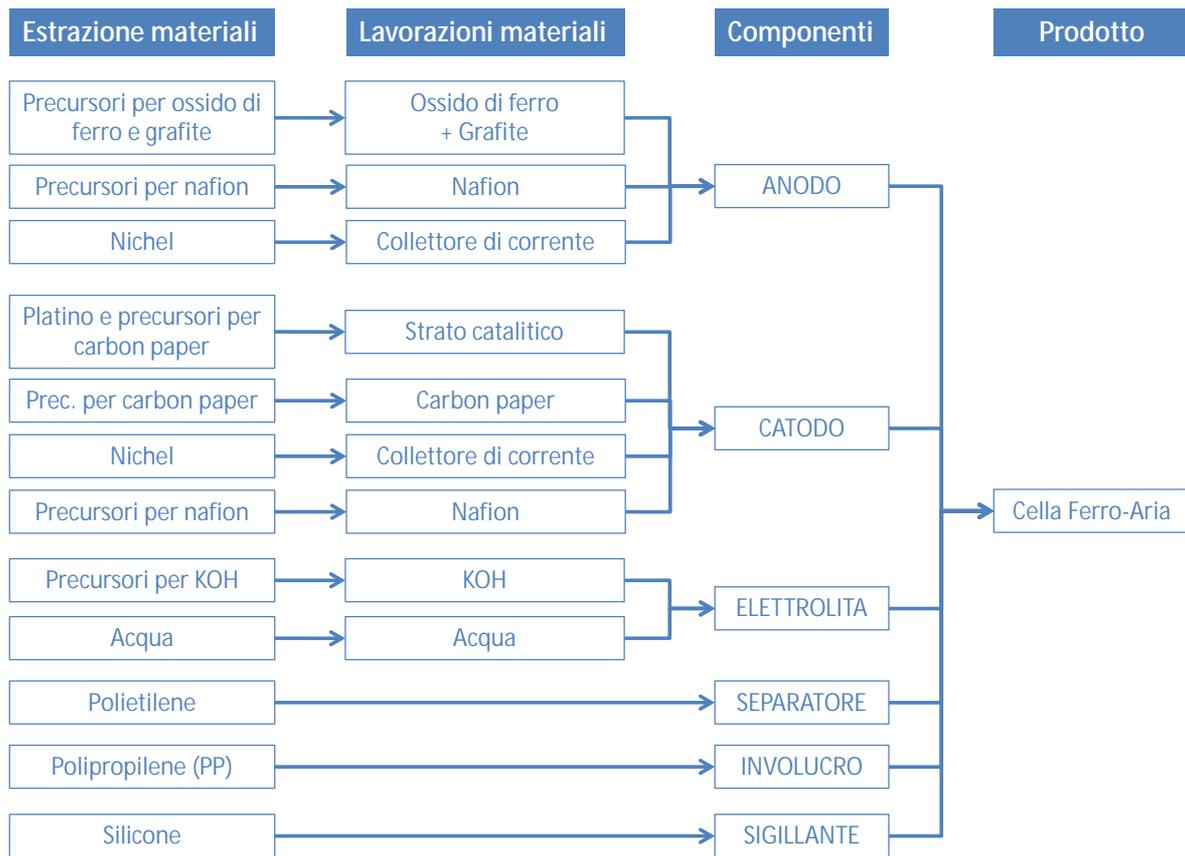
L'attività condotta dall'UNIPA riguarda l'analisi particolareggiata di ciclo di vita delle batterie Ferro-Aria. Per la tecnologia in esame sono stimati i consumi di risorse energetiche e di materie prime, i materiali e componenti utilizzati per la sua realizzazione, l'energia impiegata e le emissioni prodotte durante le fasi di realizzazione, uso, manutenzione e fine vita.

Al fine di analizzare la fase di fine vita degli elementi in esame, sono state effettuate delle ipotesi di smaltimento e/o riciclaggio dei vari componenti che li costituiscono.

Dopo aver definito gli alberi di processo e raccolto i dati, si è valutato l'eco-profilo energetico - ambientale dei componenti in esame, relativamente alle fasi di produzione, uso, manutenzione e fine vita. Con riferimento alla fase di fine vita, a causa della mancanza di dati sugli eco - profili dei processi di trattamento a fine delle batterie ferro-aria, la stima degli impatti connessi a tale fase del ciclo di vita è stata effettuata considerando che il ferro e il polipropilene siano avviati a processi di riciclo, mentre la rimanente parte della batteria viene smaltita a seguito di un trattamento misto pirometallurgico e idrometallurgico.



Confini del sistema



### Produzione della batteria, incluso l'approvvigionamento delle materia prime

#### Metodologia di valutazione di impatto e categorie di impatto

L'analisi degli impatti energetico – ambientali connessi al ciclo di vita del sistema esaminato sono stati stimati utilizzando i seguenti metodi di calcolo:

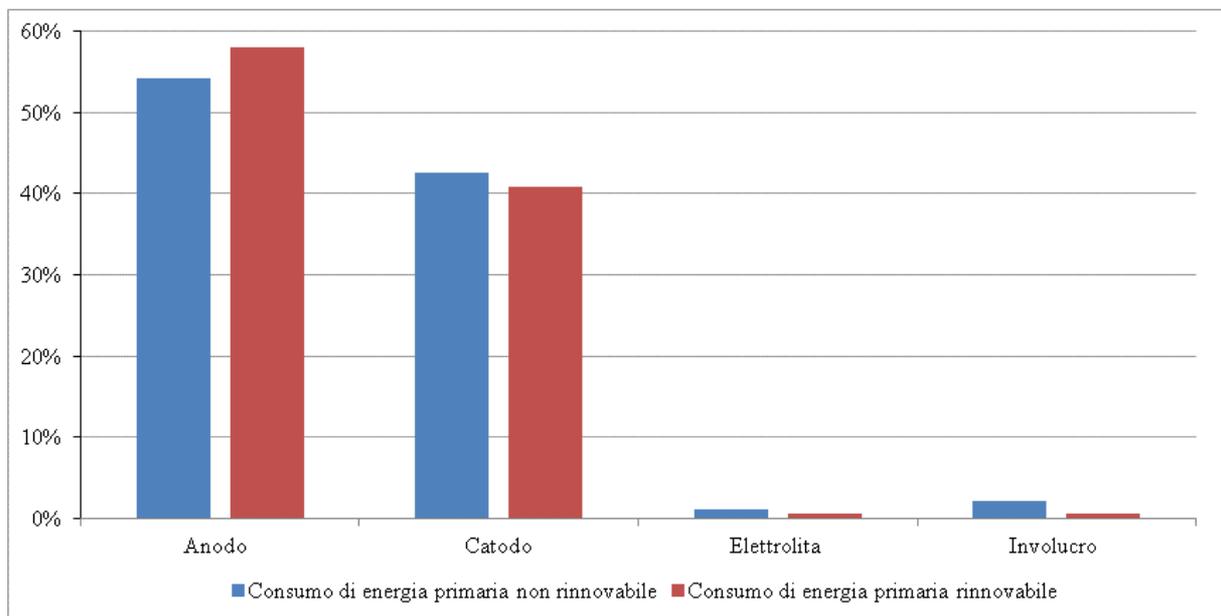
- Cumulative Energy Demand (CED), per il calcolo dei consumi di energia primaria suddivisa in rinnovabile e non rinnovabile (Prè, 2012);
- ILCD 2011 Midpoint, elaborato da Prè (2012) in accordo alle indicazioni Commissione europea (European Commission, 2012).

Le categorie di impatto energetico – ambientale selezionate per descrivere le prestazioni del sistema sono:

- Consumo di energia totale (GER);
- Consumo di energia non rinnovabile (NRE);
- Consumo di energia rinnovabile (RE);
- Effetto serra potenziale (GWP);
- Distruzione dello strato di ozono (ODP);
- Tossicità umana, effetti cancerogeni (HTC);
- Tossicità umana, effetti non cancerogeni (HTNC);
- Formazione di ossidanti fotochimici (POF);
- Acidificazione (Ac);
- Eutrofizzazione terrestre (TE);
- Eutrofizzazione in acqua dolce (FE);
- Eutrofizzazione in acqua di mare (ME);

- Uso del suolo (LU);
- Impoverimento della risorsa acqua (WRD).

Di seguito si riporta il risultato in termini di consumi di energia primaria da rinnovabile e non rinnovabile. Si rimanda alla deliverable D. 2.7.3. la trattazione esaustiva dei risultati sperimentali.



### Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Dall'analisi dei risultati sulle batterie Fe-aria alta temperatura, le prestazioni di capacità 0.66 Ah/gFe+CGO e di densità di energia 0.8 Wh/gFe+CGO, entrambe riferite al primo ciclo ottenuti con una condizione di overcharge a corrente variabile, sono superiori ai risultati attesi (0.4 Ah/gFe), ma resta da verificare la riproducibilità. Le prestazioni ottenute con carica galvanostatica a corrente costante sono inferiori ma non scatterate ed altamente riproducibili. Si ottiene una capacità 0.3 Ah/gFe+CGO e di densità di energia 0.22 Wh/gFe+CGO. Anche se inferiori ai risultati attesi (0.4 Ah/gFe) questi dati sono altamente promettenti. Sono state registrate correnti di 1 A cm<sup>-2</sup> a 0.1 V di sovrapotenziale per l'elettrodo reversibile ad ossigeno (LSFCO) (CNR-ITAE);

Dall'analisi dei risultati sopra riportati si può affermare che i target del progetto sia per l'elettrodo ad aria che per l'elettrodo di Ferro per bassa temperatura sono stati raggiunti. (CNR-ITAE);

Tutte le attività sono state portate a compimento e tutti gli obiettivi sono stati conseguiti in pieno e dettagliati all'interno delle deliverable prodotte (UNIPA).

### Deliverables

**D2.7.1** Report tecnico componenti innovativi e nuove configurazioni di cella per batterie metallo-aria. Risultati ottenuti: Dispositivo batteria Fe-aria con elettrolita anionico a base di ceria-gadolinia. Capacità: 0.66 Ah/gFe+CGO e di densità di energia 0.8 Wh/gFe+CGO (CNR-ITAE);

**D2.7.2** Report tecnico sull'utilizzo di materiali nanostrutturati preparati per elettrospinning per l'utilizzo in anodi e catodi di batterie metallo-aria. Risultati ottenuti: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C con struttura ematite

struttura maghemite mostrano capacità fino a 520 mAh/g Fe. Pd/Vulcan, LSCFO/C, CoO/CNF registno correnti fino a 400 mA cm<sup>-2</sup> in evoluzione, e fino a 750 mA cm<sup>-2</sup> in riduzione. Inoltre, LSCFO/C sostiene 200 cicli a correnti di riduzione di -80 e -125 mA cm<sup>-2</sup>, e 20 mAcm<sup>-2</sup> in evoluzione. CoO/CNF, sostiene 50 cicli a correnti di riduzione e evoluzione di + - 80 mAcm<sup>-2</sup>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C con struttura maghemite sostiene 100 cicli ma con perdita della capacità (da 520 mAh gFe scende fino a 360 mAhg Fe) (CNR-ITAE);

**D2.7.3** Relazione tecnico-scientifica sulla valutazione delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie metallo-Aria. *Risultati ottenuti:* I risultati mostrano che il consumo di energia primaria varia da 2,16E+06 MJ per lo Scenario A a 1,97E+06 MJ per lo scenario B. Per entrambi gli scenari il 91,8% dell'energia consumata è proveniente da fonti non rinnovabili. (UNIPA, CNR-ITAE).

### Benefici per gli utenti finali

L'ottimizzazione delle caratteristiche dei materiali in termini sia di chimismo che di morfologia insieme ad una appropriata configurazione di cella e del sistema inclusa l'elettronica di regolazione della batteria può consentire una significativa riduzione dei costi, un aumento della cosiddetta "reliability", un miglioramento delle prestazioni e della ciclabilità e della densità di energia specifica.

La metodologia LCA consente di valutare le prestazioni energetico – ambientali dei prodotti esaminati, di individuare le fasi del ciclo di vita responsabili dei maggiori impatti energetici ed ambientali e di definire dei processi di miglioramento dei suddetti impatti.

I risultati di uno studio di LCA possono offrire benefici di tipo ambientale e conseguentemente di tipo economico per i produttori e gli utilizzatori dei prodotti in oggetto, in quanto consentono di identificare le criticità ambientali dei processi produttivi e del ciclo di vita dei prodotti stessi su cui risulta necessario intervenire. Inoltre i risultati possono essere utilizzati per avviare degli interventi di miglioramento delle prestazioni energetico – ambientali dei prodotti, mirati in particolare alla riduzione degli sprechi di materie prime e di energia, delle emissioni di sostanze inquinanti e della produzione di rifiuti.

L'Unione europea mira nei prossimi anni a incrementare il contributo energetico da generazione da fonti energetiche rinnovabili. Lo sviluppo e la produzione di sistemi ESS ad alte prestazioni e cost-effective è sicuramente una condizione essenziale per promuovere la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili a un livello ambizioso senza impatti negativi sul sistema elettrico europeo e nazionale.

D'altra parte il TSO (Transmission System Operator) italiano, Terna SPA, a partir dal Piano di Sviluppo 2011 ha inserito i sistemi di accumulo per compensare deficit di riserva terziaria in alcune zone di rete particolarmente critiche. Inoltre, sempre nel 2011, con Bando Europeo ha lanciato una preselezione per l'installazione di 130 MW di sistemi di accumulo elettrochimico. In previsione, anche i principali DSO (Distribution System Operator) stanno valutando la possibilità di bandire gare per i sistemi di accumulo. Già ENEL nel 2011 ha inaugurato l'impianto pilota di Isernia, con 700 kW di batterie agli Ioni di Litio. In questo caso l'applicazione tipicamente nell'ottica delle smart grid, contribuisce alla gestione ottimizzata dei flussi di potenza in presenza di un alto tasso di generazione distribuita da fonte rinnovabile.

Come indicato negli obiettivi del progetto, le ambizioni di SIRE sono, sostanzialmente, un più elevato livello di potenza e di energia, costo di capitale inferiore e finestre di sicurezza maggiore delle tecnologie attuali. Il raggiungimento di questi obiettivi permetterà certamente la promozione di un tasso di penetrazione più elevato delle fonti energetiche rinnovabili distribuite e / o intermittenti.

L'adozione di sistemi di accumulo capaci di erogare potenza attiva e reattiva in una rete elettrica, può favorire la regolazione f/V, sia su reti di trasmissione ad alta tensione, sia su reti di distribuzione a media e bassa tensione.

In questo modo possono essere garantiti servizi quali:

- ü Regolazione primaria e secondaria di frequenza
- ü Peak shaving
- ü Renewable generation smoothing
- ü Time shift

senza necessariamente ricorrere ad un ampliamento delle attuali infrastrutture di rete (T&D Deferral) o ad un repowering del parco di generazione. Questo è tanto più vero se si pensa ai freni posti alla diffusione dell'eolico e alle limitazioni della diffusione dei grandi impianti fotovoltaici nel nostro paese.

Oggi parte del potenziale eolico, e non solo, non può essere sfruttato causa un'arretratezza della rete elettrica, proprio nelle regioni dove il potenziale eolico è maggiore.

Sistemi cost effective, in grado di accumulare per brevi periodi i picchi della generazione eolica, per poterla poi rilasciare gradualmente sulla rete, devono tuttavia essere validati sia in termini di prestazioni energetiche che economiche valutando la capacità intrinseca dei chimismi oggi in commercio di potere soddisfare i requisiti dei TSO/DSO.

Con l'affacciarsi di nuovi soggetti operanti nel settore elettrico (distretti energetici, consorzi, Esco, produttori da rinnovabili), tenuto conto dell'ormai necessario rinnovo dei meccanismi di contrattazione dell'energia nella borsa elettrica, dove le quantità saranno inevitabilmente gestite in tempo reale e on demand, e dove persino la configurazione della rete potrà diventare mutevole (isole intenzionali, micro-grids,) diventerà sempre più importante dotare la rete elettrica (smart grid) di dispositivi flessibili, in grado di rispondere rapidamente, capaci di realizzare un vero energy management e, quindi, di favorire una vera liberalizzazione del mercato elettrico.

Il principale beneficio per gli utenti finali riguarda la possibilità di ampliamento dei soggetti coinvolti nel mercato elettrico e quindi la maggiore competizione che questo genera. Come è noto, in un mercato, una maggiore competizione nella formulazione dell'offerta determina inevitabilmente un calo del prezzo a parità di domanda.

Sistemi di accumulo sempre più performanti ed a basso costo potranno essere impiegati anche a livello di applicazione residenziale, determinando un migliore e più proficuo impiego dell'energia rinnovabile prodotta in loco (autoconsumo) e aprendo la possibilità anche ai piccoli end users, ormai "prosumers", di accedere all'opportunità di erogare servizi energetici remunerativi.

Tali prospettive aumentano in maniera esponenziale nel caso di energy communities (smart districts) o di consorzi energetici extra-territoriali e sono direttamente proporzionali alla flessibilità del sistema di accumulo. Infatti, come è noto, non esistono batterie in grado di essere eccellenti su tutto il paniere di applicazioni possibili, anche se possono risultare performanti in singole applicazioni specifiche. La ratio di questa proposta progettuale è proprio quella di superare i limiti delle singole tecnologie attraverso l'adozione di un sistema ibrido in grado di valicare i limiti dei singoli sistemi separati.

I sistemi elettrici necessitano oggi di sistemi avanzati sia per la gestione dei servizi ausiliari sia per la decongestione e l'ottimizzazione dei flussi di energia. In particolare si evidenziano congestioni in punti della rete particolarmente critici e la necessità di incrementare la capacità delle riserve. Con queste premesse il mercato dei sistemi di storage è in rapida espansione con trend crescenti che pongono le Batterie Avanzate come le tecnologie con il più elevato interesse ai fini della commercializzazione nel medio termine. [fonte Boston Consulting].

Le analisi condotte da Boston Consulting restituiscono profili dei mercati potenziali estremamente rilevanti in termini di crescita e stabilità nel tempo, ma con una forte concorrenza tra differenti tecnologie.

### Diffusione dei risultati

Tale attività ha prodotto per il CNR ITAE:

n° 1 presentazione poster:

C. Alegre, C. D'Urso, S. Siracusano, E. Modica, C. Lo Vecchio, A.S. Aricò, V. Baglio, Pd-BASED CATALYSTS FOR THE OXYGEN REDUCTION AND OXYGEN EVOLUTION REACTIONS, E-MRS Fall Meeting 2015, Varsavia (Polonia), 15-18/09/2015.

N° 2 presentazioni orali accettate:

V. Baglio, C. Alegre, M. Lo Faro, E. Modica, A.S. Aricò, Cost-effective perovskite-based electro-catalysts for the air electrode in iron-air batteries, II Metal-air Batteries International Congress (MABIC16), Santander (Spagna), 8-10 Marzo 2016.

C. Alegre, E. Modica, S. Siracusano, S. Zignani, A.S. Aricò, V. Baglio, Iron oxide synthesized by a sulphite colloidal route as negative electrode for iron-air batteries, II Metal-air Batteries International Congress (MABIC16), Santander (Spagna), 8-10 Marzo 2016.

### Apparecchiature disponibili e acquisite

Di seguito si riporta l'elenco delle apparecchiature disponibili del CNR-ITAE:

- Autolab Potenzistato-Galvanostato
- Stazione di prova alta temperatura
- Reattori di preparativa
- Forni
- Sistemi di deposizione
- SEM-EDX, XRD, TEM

Elenco delle apparecchiature disponibili del UNIPA:

- Software SimaPro;
- Software Gabi4;
- Software Boustead Model;
- Database GEMIS;
- Database dell'European Platform on LCA;
- Database del progetto NEEDS;
- Database Ecoinvent.