



Consiglio Nazionale delle Ricerche

IV Accordo di Programma MSE/CNR

CONSUNTIVO PAR 2015

“C.5 Materiali e tecnologie per l’accumulo di energia per il sistema elettrico

Relazione Tecnica

A cura del referente scientifico Vincenzo Antonucci

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

1 gennaio 2017
31 dicembre 2017

PAR 2015 – Relazione Tecnico-Scientifica

Progetto: C.5 Materiali e tecnologie per l'accumulo di energia per il sistema elettrico

Premessa

La presente relazione tecnica costituisce il documento consuntivo relativo all'attività scientifica svolta da tutti gli Istituti di ricerca CNR ed Università italiane coinvolte nel progetto "Sistemi elettrochimici per l'accumulo di energia", svolta all'interno del PAR 2015 (Gennaio 2017-Dicembre 2017). Le attività sono relative allo sviluppo di materiali e componentistica, fino alla loro ingegnerizzazione, di dispositivi di accumulo avanzati e all'identificazione di processi innovativi. Tali attività sono state suddivise in n°2 Linee Progettuali (LP): 1) *Tecnologie di accumulo elettrochimico*; 2) *Power to X (to power)*. Ogni LP è stata sviluppata attraverso dettagliati workpackage (WP) contenenti il contributo dell'attività svolta da ogni partner. Sulla base degli obiettivi generali di progetto finalizzati al miglioramento della qualità del servizio di fornitura dell'energia elettrica, all'interno della presente relazione sono riportati i risultati scientifici più indicativi conseguiti nell'ambito del PAR 2015. Il dettaglio di ogni singola attività è rimandato alle specifiche deliverable, prodotte separatamente dal presente documento.

Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

Per 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.

Al fine di sfruttare appieno i vantaggi della generazione distribuita (in particolare le Fonti Energetiche Rinnovabili), sarà indispensabile seguire un approccio olistico 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.

Sono quindi necessari adeguati strumenti tecnologici per l'affermazione del nuovo modello decentralizzato. In tale contesto, lo sviluppo di dispositivi 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.

Le tecnologie investigate, nonché le azioni che si intendono promuovere all'interno del progetto, risultano coerenti rispetto a quanto previsto dalla Strategia Energetica Nazionale (SEN), quest'ultima emanata sulla base delle disposizioni europee previste dal SET-Plan in merito alle strategie per velocizzare e sviluppare tecnologie a basso contenuto di carbonio economicamente convenienti. Le tecnologie investigate all'interno

del progetto rientrano tra le tecnologie ritenute abilitanti (Key Enabling Technologies (KETs))¹ per raggiungimento simultaneo degli obiettivi di reindustrializzazione, energia e cambiamento climatico, finalizzate alla crescita economica e nuovi impieghi di lavori in settori emergenti e/o tradizionali. In particolare le tecnologie abilitanti presenti all'interno del progetto riguardano: Materiali Avanzati e Nanotecnologie.

In aggiunta, il presente progetto è in linea con le politiche di sviluppo di reti intelligenti così come declinato all'interno dell'iniziativa "Mission Innovation" (MI), a cui l'Italia contribuisce pienamente ed attivamente al raggiungimento degli obiettivi anche attraverso le attività finanziate dal Fondo per il finanziamento delle attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale. In particolare, in seno all'Accordo di Programma CNR/MiSE il CNR ITAE contribuisce attivamente alle Challenge:

- *Smart Grids Innovation Challenge: To enable future grids that are powered by affordable, reliable, decentralised renewable electricity systems;*
- *Off Grid Access to Electricity Innovation Challenge: To develop systems that enable off-grid households and communities to access affordable and reliable renewable electricity.*

In particolare le attività condotte in seno al PAR 2015 sono in linea con le strategie europee sulle tecnologie di accumulo al 2030, che vengono coordinate attraverso la European Association for Storage of Energy (EASE) ed European Energy Research Alliance (EERA) di cui il CNR è membro attivo, sono volte allo sviluppo di tecnologie e dispositivi abilitanti le Smart Grid quali l'accumulo elettrico²:

Conventional Generation	Transmission	Distribution	Customers Services
Black start	Participation of the primary frequency control	Capacity support	End-user peak shaving
Arbitrage	Participation to the secondary frequency control	Dynamic, local voltage control	Time-of-use energy cost management
Support to conventional generation	Participation to the tertiary frequency control	Contingency Grid Support	Particular requirements in power quality
Renewable Generation⁹	Improvement of the frequency stability of weak grids	Intentional islanding	Continuity of energy supply
DG Flexibility	Investment deferral	Reactive power compensation	Limitation of upstream disturbances
Capacity firming	Participation to angular stability	Distribution power quality	Compensation of the reactive power
Limitation of upstream perturbations		Limitation of upstream perturbations	
Curtailment minimisation			

L'accumulo elettrochimico, seppur alcune tecnologie siano reputate mature (piombo) e commerciali (Na-S) per applicazioni stazionarie (si veda tabella seguente) EASE/EERA² indicano come Ricerca necessaria i temi di seguito riportati:

¹ COM(2009) 512 final - COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS "Preparing for our future: Developing a common strategy for key enabling technologies in the EU"

² Joint EASE/EERA recommendations for a European Energy Storage Technology Development Roadmap towards 2030 <http://www.eera-set.eu/eera-joint-programmes-jps/energy-storage/usefull-documents-of-energy-storage/>

Status	Electrochemical Energy Storage
Mature	Lead-acid
Commercial	Lead-acid, NaS (sodium-sulphur)
Demonstration	ZnBr (zinc bromine), advanced lead-acid, VR (vanadium redox), NiMH (nickel-metal hydride), Li-ion (Lithium-ion)
Prototype	Li-ion, FeCr (Iron Chromium), ZEBRA (sodium nickel chloride = Na-NiCl ₂)
Laboratory	Zinc-air, advanced Li-ion, new electrochemical couples (other Lithium-based)
Idea -concept	Nano Supercapacitors, new electrochemical couples (metal-air, Na-ion, Mg-based and so on)

- *Ricerca intensiva sui materiali è necessaria per breakthroughs tecnologici e potenziare l'adozione delle batterie per applicazioni a supporto delle reti elettriche per tutte le batterie ritenute mature (batterie Piombo, Litio, Nichel a Sodio) dovrebbe essere tenute in considerazione dato che ognuna di queste tecnologie ha il potenziale per ulteriori significativi miglioramenti in termini di prestazioni energetico-ambientali e possono offrire differenti ed importanti funzionalità agli operatori delle reti.*
- *La Ricerca dovrebbe essere diretta sia all'incremento delle prestazioni a livello di cella singola sia a livello di battery system design (connettori, interazione con la rete, ecc.) . La Ricerca sulla chimica stessa ha anche un elevato potenziale e non è stata finora sufficientemente sfruttata per queste nuove funzionalità. Dovrebbe altresì includere ricerca focalizzata sul management intelligente delle batterie, ivi incluse l'elettronica e sistemi di controllo della qualità e battery smartness.*
- *Priorità immediate da includere nella Ricerca sono il miglioramento del ciclo di vita e dell'intera vita utile delle batterie avanzate con l'obiettivo di intervenire sui principali meccanismi di degradazione. Batterie avanzate al piombo, al nichel, al sodio e litio hanno ancora elevati potenziali di sviluppo con l'obiettivo di migliorare la sicurezza delle Litio-ione ed estendere il loro range di temperatura di esercizio (da -20°C a +60°C).*
- *Ricerca esplorativa è fortemente raccomandata per lo sviluppo di nuovi materiali per complessi sistemi elettrochimici (es. metallo-aria,, batterie liquide, celle operanti fino a 5 volt, ecc.) con l'obiettivo, per il periodo 2020-2030, di ridurre ulteriormente i costi delle batterie di un ulteriore 40%. In generale, gli obiettivi in termini di performance tecniche ed economiche delle tecnologie elettrochimiche emergenti possono essere stimate essere, nell'orizzonte 2020-2030:*
 - o *> 500 Wh/kg*
 - o *> 3.000 cicli di carica/scarica completi*
 - o *costo di cella < 350 €/kWh*

Obiettivo generale del Progetto

Gli interventi previsti nell'ambito del progetto, coordinato dal CNR Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", e che vede coinvolti altri istituti CNR (Istituto di Scienza e Tecnologia dei materiali, l'Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia, Istituto di Ricerche sulla Combustione) e di selezionate Università italiane, mirano allo sviluppo di sistemi di accumulo elettrico.

Le attività sono principalmente volte allo sviluppo di materiali e componentistica per l'ottimizzazione di tecnologie già disponibili, ma non ancora competitive per le applicazioni in studio (batterie ad Alta temperatura, batterie a Ioni di Litio, batterie Redox) nonché allo sviluppo di nuove tecnologie di accumulo elettrico quali le batterie metallo-aria e l'accumulo sotto forma di metano di sintesi (SNG) attraverso processi di metanazione.

Elenco dei Partecipanti al Progetto

Unità di Ricerca
CNR- Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR ITAE)
CNR-Istituto di Scienze e Tecnologia dei Materiali (CNR ISTEC)
CNR-Istituto di Ricerche sulla Combustione (CNR IRC)
CNR-Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia (CNR ICMATE)
Università di Reggio Calabria-Dipartimento di Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali (UNIRC) – prof.ssa P. Frontera
Università di Palermo-Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici (UNIPA) – prof.ssa Sonia Longo
Università di Bologna-Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia (UNIBO) – prof. A. De Pascale
Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)– Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari" – prof.ssa C. Leonelli
Università degli Studi di Napoli (UNINA) "Federico II" – Dipartimento di Fisica – prof. R. Di Capua

Partecipazione a progetti su tematiche affini

Tutte le attività sono svolte esclusivamente nell'ambito della Ricerca di Sistema.

Costi

Costo totale del progetto € 800.000,00 (PAR 2015)

Il dettaglio dei costi è riportato nelle tabelle di rendicontazione.

Linea progettuale 1: Tecnologie di accumulo elettrochimico**Elenco dei Partecipanti alle attività**

Unità di Ricerca	Wp o sottolinea
CNR- Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR ITAE)	WP 1.1 , task 1.1.1, task 1.1.2, task 1.1.3 WP 1.2 , task 1.2.1, task 1.2.2 WP 1.3 , task 1.3.1, task 1.3.2 WP 1.4 , task 1.4.1, task 1.4.2, task 1.4.3, task 1.4.4 WP 1.5 , task 1.5.1, task 1.5.2

CNR-Istituto di Scienze e Tecnologia dei Materiali (CNR ISTEC)	WP 1.1 , task 1.1.1
CNR-Istituto di Ricerche sulla Combustione (CNR IRC)	WP 1.2 , task 1.2.1 WP 1.4 , task 1.4.1, task 1.4.2
Università di Palermo-Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici (UNIPA) – prof.ssa Sonia Longo	WP 1.5 , task 1.5.1, task 1.5.2
Università degli Studi di Napoli (UNINA) "Federico II" – Dipartimento di Fisica – prof. R. Di Capua	WP 1.2 , task 1.2.1 WP 1.4 , task 1.4.1, task 1.4.2

Obiettivi della linea

L'obiettivo della Linea Progettuale 1 (LP1) è rivolto all'ottimizzazione prestazionale di diverse tecnologie di accumulo elettrochimico mediante la sintesi di materiali e componenti innovati, nell'ottica di un abbattimento dei costi della specifica tecnologia. A tale scopo ci si è avvalsi non soltanto di tecniche di sintesi in grado di migliorare la morfologia e le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali elettrodi sviluppati, ma altresì di studi inerenti il design finale di cella, anch'esso finalizzato alla riduzione totale dei costi della tecnologia. Lo scopo è stato quello di migliorare la prestazione elettrochimica in termini di ciclabilità, capacità e round-trip efficiency, mirando al superamento dei limiti ad oggi ancora esistenti, che ne rallentano la commercializzazione. Per ciascuna tipologia di dispositivo di accumulo è stata altresì effettuata un'analisi delle prestazioni energetico-ambientali anche tenendo conto delle prestazioni in fase d'uso delle batterie.

La linea progettuale 1 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

WP 1.1 – Sviluppo di batterie ad alta temperatura (sodio-nickel cloruro a geometria planare e ottimizzate per applicazioni con fonti rinnovabili)

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE, CNR ISTEC

WP 1.2 – Sviluppo di componentistica innovativa per Flow Redox Batteries

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE, CNR IRC, UNINA

WP 1.3 – Sviluppo di batterie a Litio ione (CNR ITAE)

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE

WP 1.4 – Sviluppo di materiali e componentistica per batterie metallo-aria

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE, CNR IRC, UNINA

WP 1.5 – Life Cycle Assessment ed ecodesign di diverse tipologie di batterie

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE, UNIPA

Attività

WP 1.1 - Sviluppo di batterie ad alta temperatura (sodio-nickel cloruro a geometria planare e ottimizzate per applicazioni con fonti rinnovabili)

Stato dell'arte

La batterie sodio-nickel cloruro a configurazione tubolare è una tecnologia che ancora oggi non trova un inserimento sul mercato. La causa principale è legata agli elevati costi della manifattura di sealing mediante laser welding derivanti dall'utilizzo di una architettura tubolare. La necessità di mantenere il sistema in condizioni di alto vuoto rappresenta un altro aspetto critico della tecnologia. Tale architettura richiede una interconnessione monopolare caratterizzata da elevate cadute ohmiche con elevate perdite di potenza. L'attività di progetto è dunque altamente ambiziosa e punta allo studio di un design di cella di tipo planare, al fine di sostituire gli elevati costi di processo di laser welding dovuti all'architettura tubolare. Ad oggi, in letteratura esistono pochi studi inerenti questa nuova tipologia di design planare; anche per tale configurazione è necessario il superamento di importanti barriere tecnologiche legate alle proprietà dei materiali e componenti che vengono impiegati. L'attività di progetto è dunque principalmente rivolta all'ottimizzazione di materiali per l'applicazione in batteria sodio-nickel cloruro a geometria planare; si punterà al rafforzamento delle proprietà meccaniche dell'elettrolita ceramico, la cui fragilità, con tendenza al collasso durante le fasi operative, è ben nota in letteratura e, parallelamente, all'implementazione dell'interfaccia con la parte elettrodica, in termini di bagnabilità, estensione dell'interfaccia etc., al fine di aumentare le prestazioni e la durata, sempre per le applicazioni planari.

Obiettivi

L'obiettivo dell'attività svolta all'interno del WP 1.1 riguarda la messa a punto di un prototipo di batteria sodio-nickel cloruro con una nuova architettura di cella basata su una geometria planare e sistema di sealing compressivo. La finalità dell'attività è rivolta all'ottimizzazione sia dei materiali costituenti la cella, quali elettrolita ceramico e materia catodica, che alla configurazione della stessa, allo scopo di realizzare un dispositivo più economico, più robusto con un approccio semplice per il sealing. Tutto questo permetterebbe di ridurre le cadute ohmiche con il raggiungimento di potenze elevate, migliorare le prestazioni in termini di costo, di fast-response, di semplificazione di sistema etc..

Risultati conseguiti

Nell'ambito di questa attività sono state ottimizzate e prodotte con successo le seguenti membrane:

- 10 dischi di 20 mm in diametro a base di Na- β "-Al₂O₃ di adeguata densità, microstruttura e purezza fasica (CNR ISTEC);
- 4 dischi di 20 mm in diametro a base di Na- β "-Al₂O₃ rinforzate col 15% vol di YSZ di adeguata densità, microstruttura e purezza fasica (CNR ISTEC);
- misure di conducibilità sulle diverse membrana (CNR ITAE).
- Sviluppo di materia catodica composita, che oltre alle due coppie redox principali Ni/NiCl₂ e Fe/FeCl₂ include l'aggiunta di solfuri quali additivi in quantità appropriate per mitigare i fenomeni di sintering (CNR ITAE).
- Dimostrazione della scalabilità del dispositivo planare più promettente (CNR ITAE).
- Ottenimento di efficienza faradiche prossime al 70%. (CNR ITAE).

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati**Task 1.1.1 Sviluppo di elettroliti ceramici planari di Na- β'' -Al₂O₃– (CNR ISTEC, CNR ITAE)**

L'attività condotta dal CNR ISTEC ha riguardato lo sviluppo mediante pressatura di elettroliti ceramici planari a base di Na- β'' -Al₂O₃. La polvere a base di Na- β'' -Al₂O₃ è stata prodotta mediante sintesi allo stato solido a partire da opportuni agenti precursori: sodio e litio carbonato e boehmite (Al(OH)₃). Studi chimici, termomeccanici, diffrattometrici e morfologici hanno permesso di identificare le migliori condizioni di processo (come miscelazione e trattamento termico) necessari ad ottenere polveri adeguate ai processi di formatura successivi per l'ottenimento di densità superiori al 90% e percentuali di beta seconda maggiori dell'80%. Dalla letteratura è noto come il processo di sinterizzazione reattiva a partire dalla boehmite, consenta l'ottenimento di microstrutture costituite da grani uniformi ad accrescimento controllato; densità superiori al 90% ed elevata purezza fasica sono, tuttavia, di difficile raggiungimento anche mediante l'utilizzo di precursori molto reattivi. Per tali motivazioni è stato svolto uno studio di ottimizzazione di processo al fine di valutare mediante caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche, l'influenza dell'attivazione termica delle polveri di partenza sulla microstruttura e purezza di fase delle membrane prodotte. Tale studio ha preso in considerazione l'utilizzo di tre batch di polveri di partenza i) precursori, ii) polveri attivate a 550°C e iii) polveri calcinate a 1100°C. Le analisi XRD dei campioni prodotti a partire dai tre differenti batch di polveri e sinterizzati a 1600°C per 30 min confermano l'ottenimento di una fase predominante di β'' -Al₂O₃ superiore al 90% (Tabella 1).

Tabella 1. Percentuali in volume di β'' -Al₂O₃ determinati mediante analisi XRD dei campioni sinterizzati e prodotti con polveri di i) precursori, ii) attivate a 550°C e iii) calcinate a 1100°C.

	Precursori	Attivazione a 550°C	Calcinazione a 1100°C
%vol β'' -Al ₂ O ₃	96 ± 2	96 ± 2	95 ± 2

I risultati riportati in Tabella 1 mostrano valori di %vol della fase di β'' -Al₂O₃ molto simili dimostrando come la diversa attivazione termica delle polveri di partenza non influenzi la quantità di fase formata nelle membrane sinterizzate. L'effetto dell'attivazione termica delle polveri di partenza sulle proprietà fisiche delle membrane sinterizzate vengono descritte in Tabella 2.

Tabella 2. Valori di ritiro percentuale e densità relativa dei campioni sinterizzati e prodotti con le diverse polveri di partenza. Densità teorica: 3.2484 g/cm³.

	Ritiro (%)	Densità relativa (%)
Precursori	21.8 ± 0.5	92 ± 1
Attivazione a 550°C	21.3 ± 0.5	95 ± 1
Calcinazione a 1100°C	17.0 ± 0.5	98 ± 1

I valori di densità relativa dei campioni (Tabella 2) aumentano al crescere della temperatura di attivazione/calcinazione delle polveri di partenza. Più precisamente valori di densità superiori al 98% sono stati ottenuti solo mediante l'utilizzo della polvere calcinata a 1100°C mentre i valori più bassi sono riscontrati quando si utilizza il processo di sinterizzazione reattiva dai precursori. Questo comportamento può essere attribuito alla maggiore difficoltà di impaccamento delle particelle di beta allumina durante il trattamento termico dei precursori e delle polveri attivate a 550°C causato dal cambio di morfologia *in situ* delle polveri. Come mostrato in Fig. 1, infatti, mentre le polveri calcinate a 1100°C presentano la tipica morfologia a piattello di beta allumina, le altre due mostrano forma più rotondeggiante e globulare data dalla presenza di precursori non ancora reagiti. Queste ultime, durante il trattamento termico, sono sottoposte al cambio morfologico che causa formazione di porosità all'interno dei campioni dato lo scarso impaccamento delle particelle durante il ri-arrangiamento della struttura. Al contrario, le polveri trattate a 1100°C presentano particelle di morfologia allungata che si allineano impilandosi durante il processo di pressatura e che, dopo trattamento termico, vanno a formare una struttura consolidata molto densificata.



Fig. 1. Micrografie SEM delle polveri considerate in questo studio

Al fine di comprendere al meglio l'influenza della densità relativa sulle proprietà di trasporto ionico delle membrane elettrolitiche sono stati prodotti più campioni aventi, ugual purezza fasica ma densità variabili mediante l'utilizzo dei batch di polveri precedentemente descritti. La Tabella 3 riassume brevemente le specifiche dei campioni prodotti; tali campioni sono stati inviati a CNR-ITAE per la caratterizzazione di conducibilità.

Tabella 3. Specifiche dei campioni inviati a CNR-ITAE per la caratterizzazione conduttimetrica.

Campione	Batch utilizzato	Densità relativa (%)
1	Precursori	91.6
2	Attivate a 550°C	94
3	Calciate a 1100°C	97.0
4	Calciate a 1100°C	98.2

La Fig.2 mostra come la conducibilità delle membrane prodotte aumenti con l'incremento della densità di membrana indicando come una modesta riduzione della densità relativa abbia un forte impatto sulle proprietà conduttive.

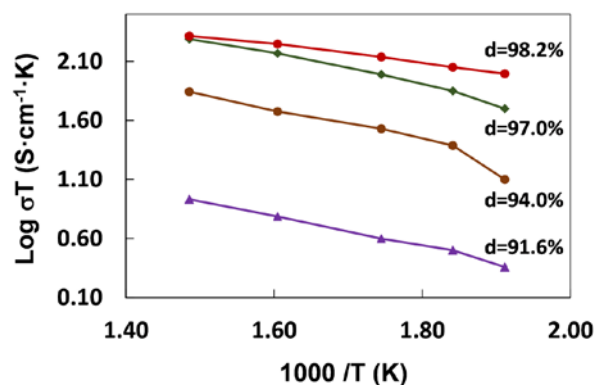


Fig. 2. Diagramma di Arrhenius della conducibilità ionica degli ioni Na⁺ per gli elettroliti planari caratterizzati da diverse densità relative nell'intervallo di temperatura 250-400°C; le misure svolte dal CNR-ITAE.

Il campione 3 (densità 97%) presenta una riduzione significativa della conducibilità rispetto alla membrana densa al 98% in particolar modo alle basse temperature (250-300°C), mentre l'effetto a temperature superiori (es. 400°C) è meno marcato. Questo comportamento influenza le performance delle batterie ZEBRA che lavorano regolarmente a temperature tra i 270 ed i 300°C ma possono anche operare vicino al limite superiore di temperatura di esercizio (>350°C) in caso di elevata densità di corrente oppure nel caso la batteria venga utilizzata come unità di bilanciamento di rete. I campioni 1 e 2 presentano valori di conducibilità considerevolmente inferiori a quelli precedentemente descritti nell'intero *range* di temperature di esercizio. Questi risultati indicano chiaramente come un attento controllo dei parametri di processo ed, in particolar modo, della temperatura di attivazione delle polveri di partenza, sia di fondamentale importanza per l'ottenimento di membrane performanti per questa applicazione.

Per i successivi stadi di produzione della membrana i precursori sono stati, quindi, calcinati a 1100°C al fine di ottenere la fase di interesse prima del processo di pressatura.

Le polveri trattate termicamente sono state successivamente setacciate a 100 μm per garantire la produzione di pellet omogenei durante la fase di formatura. Un eccesso di sodio ossido è stato inoltre aggiunto per bilanciare la quantità di catione persa per evaporazione durante il trattamento termico.

La polvere è stata opportunamente caratterizzata mediante analisi XRD (Fig.4) risultando costituita dall' 85% di fase β'' e dal 15% di fase β.

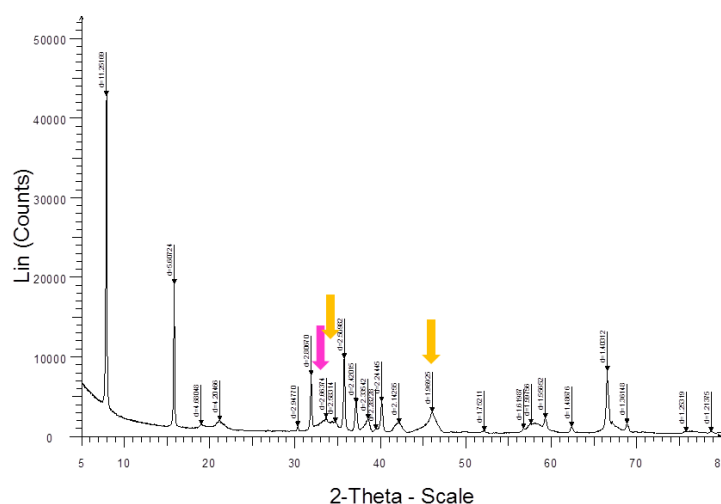


Fig.4. Diffrattogramma XRD del batch di polvere di Na- β'' -Al₂O₃ sintetizzato per questa attività. Le frecce nel diffrattogramma corrispondono ai picchi caratteristici contraddistinguenti le due fasi β (rosa) e β'' (giallo).

Al fine di produrre la quantità di materiale necessaria alla fornitura di pellet richiesta e per garantire la riproducibilità del processo, ciascuno dei successivi tre batch di polvere prodotti è stato analizzato tramite diffrazione XRD. Gli spettri registrati presentano riflessi sovrapponibili tra loro dimostrando la riproducibilità del processo di produzione della polvere (non riportati, v.d. deliverable 1.1-1.2).

E' stato infine effettuato uno studio di scale-up di sintesi in grado di produrre batch di polveri da 500g, in modo da garantire un'adeguata uniformità e riproducibilità tra le diverse membrane prodotte.

Produzione delle miscele di polveri contenenti la fase rinforzante

Al fine di produrre membrane meccanicamente più performanti, è stata aggiunta alla polvere di Na- β'' -Al₂O₃ una fase di zirconia stabilizzata con il 3%mol di ittria (YSZ). Lo studio effettuato da ISTECH nel precedente PAR aveva messo in evidenza come l'aggiunta del 5% in volume di YSZ rispetto alla polvere di beta allumina, causi una scarsa efficienza di impaccamento durante la fase di pressatura, portando alla realizzazione di membrane con valori di densità finali non idonei all'applicazione ($\leq 95\%$) come dimostrato nel paragrafo precedente.

D'altra parte la produzione di membrane a partire da miscele contenenti il 15 e 25% in volume di fase rinforzante rispetto alla polvere di beta allumina, portava all'ottenimento di elettroliti con idonee caratteristiche microstrutturali ed implementate proprietà meccaniche come mostrato in Tabella 4.

In particolare si può osservare come l'aggiunta del 15% e del 25% di YSZ aumenti mediamente la resistenza a flessione a 4 punti del 20 e del 54% e la resistenza a flessione biassiale del 9 e del 23% rispettivamente.

Se da una parte la maggiore quantità di fase rinforzante porta ad un forte incremento della robustezza meccanica, d'altra parte è noto in letteratura come l'aggiunta di una seconda fase alla Na- β'' -Al₂O₃ decrementa la sua conducibilità inficiando le proprietà del dispositivo in fase di esercizio. Per queste ragioni, in questa parte di attività del PAR 2015, è stato scelto di realizzare membrane rinforzate aggiungendo il 15% vol di fase rinforzante come miglior compromesso tra resistenza meccanica e conducibilità della membrana elettrolitica.

Tabella 4 Valori di resistenza a flessione e flessione biassiale ring-on-ring delle membrane rinforzate comparate con quelli ottenuti per le membrane standard di beta allumina. Valori medi e deviazioni standard su 10 campioni.

	3YSZ (% vol)	Resistenza a flessione 4 pt (MPa)	Resistenza a flessione biassiale ring- on-ring (MPa)
Membrana standard	0	210 ± 20	150 ± 10
Membrana rinforzata	15	252 ± 25	164 ± 25
Membrana rinforzata	25	324 ± 20	184 ± 30

La miscela di polvere contenente il 15% in volume di YSZ rispetto alla polvere di beta allumina già calcinata a 1100°C è stata prodotta mediante ball milling in etanolo assoluto pesando l'opportuna quantità di fasi ceramiche di partenza. Le sospensioni ottenute sono state evaporate al rotavapor al fine di ottenere una polvere contenenti le due fasi perfettamente miscelate tra loro. In Fig. 5 sono riportate la micrografie SEM acquisite mediante elettroni retrodiffusi (a) ed elettroni secondari (b) delle miscela di polvere bi-fasica prodotta. Le immagini riportate in Fig. 5 mettono in evidenza presenza e morfologia delle due diverse fasi: le particelle di YSZ si presentano più chiare (Fig. 5a) e rotondeggianti (Fig. 5b) mentre la polvere di sodio beta allumina si presenta come fase più scura con la caratteristica morfologia lamellare. L'analisi SEM evidenzia inoltre come il processo di ball milling sia adeguato all'ottenimento di un'intima miscelazione delle due fasi.

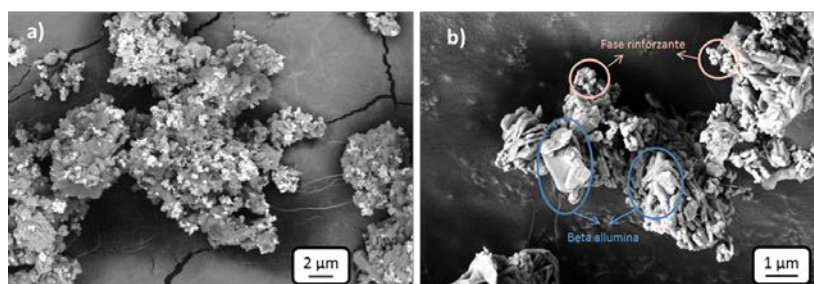


Fig. 5. Micrografie SEM raccolte mediante elettroni retrodiffusi (a) ed elettroni secondari (b) della miscela di polveri Na-β''-Al₂O₃ + 15% YSZ prodotta in ISTECH.

Produzione di membrane planari di diametro 20 mm

L'attività di ISTECH condotta nel presente PAR ha previsto la produzione di membrane planari di diametro 20 mm sia rinforzate con YSZ che, per confronto, di composizione standard (Na-β''-Al₂O₃). Le membrane elettrolitiche sono state prodotte a partire dalle polveri sintetizzate mediante la procedura descritta nei precedenti paragrafi. Il processo di produzione di tali membrane comporta un primo stadio di pressatura uniassiale delle polveri (a 150 Kg/cm²) seguito da una pressatura isostatica a 3000 bar. Le membrane in verde sono poi state rettificare tramite carta vetrata per raggiungere lo spessore desiderato (≤ 2 mm) e sinterizzate a 1600°C per 30 minuti (si rimandano tutti i risultati alla D 1.1-1.2). Le membrane, una volta preparate, sono

state inviate al CNR ITAE per la caratterizzazione elettrochimica. I risultati mettono in evidenza come il processo ceramico messo a punto consenta la produzione di una partita di membrane con caratteristiche idonee e riproducibili.

In Fig. 6 sono riportate le immagini di campioni rinforzati con l'aggiunta del 15% vol di YSZ prodotti, mentre in Tabella 5 sono riassunte le caratteristiche delle membrane spedite a ITAE-CNR per la caratterizzazione elettrochimica. Anche in questo caso i risultati mettono in evidenza come il processo ceramico messo a punto consenta la produzione di membrane con caratteristiche idonee e riproducibili.



Fig. 6. Esempi di membrane rinforzate a base di Na- β'' -Al₂O₃ + 15% vol di YSZ.

Tabella 5 Caratteristiche delle membrane rinforzate con il 15% vol di YSZ prodotte in ISTECH ed inviate ad ITAE per la caratterizzazione funzionale.

	Campioni	Diametro (mm)	Spessore (mm)	Densità relativa (%)
Rinforzate	37-YSZ	21.2	1.50	95.6
	38-YSZ	21.2	1.50	99.3
	39-YSZ	21.2	1.50	98.6
	40-YSZ	21.2	1.47	98.4

La caratterizzazione morfologica e composizionale (deliverable 1.1-1.2), conferma la produzione di membrane a base di Na- β'' -Al₂O₃ con adeguata purezza fasica e microstruttura.

La fase rinforzante a base di YSZ distribuita omogeneamente all'interno della microstruttura della membrana e collocata ai bordi grano della Na- β'' -Al₂O₃ garantisce implementate proprietà meccaniche. L'ottenimento di queste implementate proprietà permettono inoltre un miglioramento della resistenza in verde delle pastiglie prodotte riducendo al minimo la mortalità dei campioni in fase di processo.

I risultati ottenuti per le membrane elettrolitiche da utilizzare nei prototipi di nuova generazione di batterie a cloruri metallici operanti ad alta temperatura si presentano molto incoraggianti al fine dello sviluppo della tecnologia. Il controllo di tutto il processo produttivo, partendo dalle prime fasi di produzione della polvere ha permesso l'ottenimento di microstruttura e densità adeguata all'ottenimento di valori di conducibilità adeguata, nonché a campioni con implementate proprietà meccaniche.

Task 1.1.2 Sviluppo di materiali catodici basati su materiali nanostrutturati (CNR ITAE)

L'attività condotta dal CNR-ITAE ha riguardato la validazione in cella di elettroliti planari e dell'interfaccia elettrolita-materia catodica, elettrolita-sodio (D.1.2-1.3). E' stato effettuato uno studio delle modalità di sealing e realizzazione del grado di vuoto richiesto.

In tale ambito, particolare attenzione è stata posta presso il CNR-ITAE allo sviluppo del 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 meccanismo di funzionamento si basa sul differente potenziale redox e sulla differente cinetica di reazione delle varie coppie redox. Sistemi redox con elevato potenziale sono meno reattivi ma producono un aumento della densità di energia. Al contrario, sistemi redox con cinetiche elevate possono rispondere bene all'intermittenza delle fonti rinnovabili ed anche essere impiegati in grid balancing services. La messa a punto di nanomateriali ad alta area superficiale rappresenta una ulteriore strategia che consente ad una coppia redox relativamente inerte ma con capacità ottimali di fornire elevata densità di energia, di poter garantire anche una cinetica elevata. Ciò in relazione al fatto che l'interfaccia è più estesa e maggiore è il numero di siti di reazione quando il materiale è nanosized e l'area superficiale elevata.

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 NaAlCl₄ ottenuto dalla miscela eutettica NaCl e AlCl₃ è stato aggiunto successivamente.

Composizione ed Analisi micro strutturale materia catodica

La materia catodica attiva è stata preparata in-house, e quindi analizzata dopo la granulazione con tecniche XRD, XRF e SEM-EDAX.

Sono state analizzate diverse composizioni al fine di scegliere quella più adatta da utilizzare nei test in cella. La composizione base da cui si è partiti per ottenere la materia catodica è:

NaCl	Ni	Fe	Al
50% wt	40% wt	8% wt	2% wt

A questa composizione sono stati successivamente aggiunti additivi solforati per ridurre i fenomeni di sintering e di accrescimento delle particelle di Nichel.

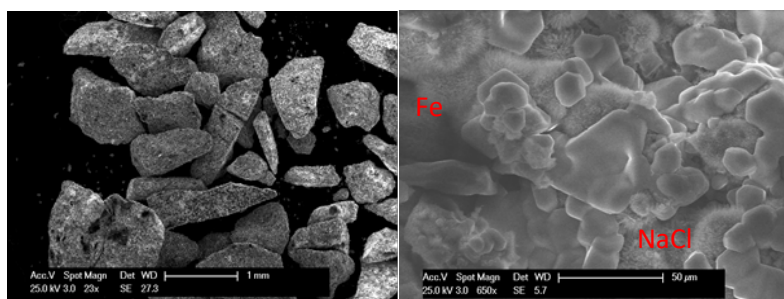
E' stata eseguita anche un'analisi XRF sulla materia catodica come di seguito riportato.

Tabella 1. Analisi XRF Materia Catodica

Na	Al	Si	P	S	Cl	Fe	Ni
29.4%	2.1 %	0.17 %	0.1 %	0.15 %	13 %	5.4 %	49.68 %

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 1.



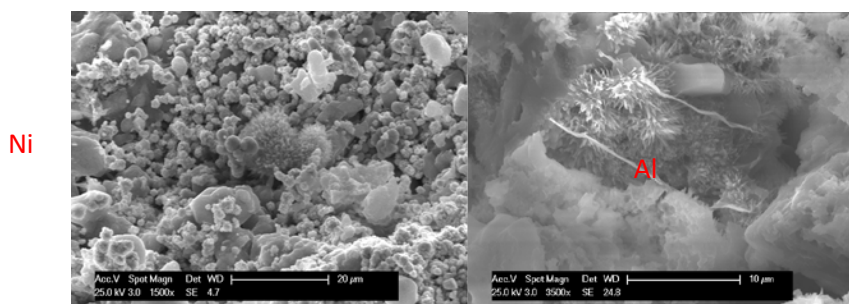


Fig. 1. Analisi SEM-EDAX materia catodica fresh a diversi ingrandimenti

Le caratterizzazioni eseguite non evidenziano fasi estranee o particolari impurezze. L'analisi XRF coincide con i dati riferiti alla composizione nominale, mentre qualche variazione è stata osservata mediante analisi EDAX in forma puntuale.

Ciò permette di evidenziare che nonostante l'utilità della analisi SEM-EDAX le informazioni sono locali e non hanno la capacità di fornire valori medi o statistici che possano poi permettere un confronto quantitativo accurato di varie formulazioni per la materia catodica. Tuttavia possono consentire di derivare informazioni sui meccanismi di restructuring della morfologia durante le operazioni di carica e scarica. I risultati ottenuti per la materia catodica utilizzata nei prototipi di nuova generazione di batterie a cloruri metallici operanti ad alta temperatura mostrano caratteristiche interessanti anche se le capacità specifiche e il grado di utilizzazione in cella vanno ulteriormente migliorate attraverso un ulteriore sviluppo della morfologia iniziale. In particolare è richiesto di migliorare la nanostruttura, ridurre la dimensione delle particelle primarie e mitigare il sintering attraverso la modulazione della composizione degli additivi. La caratterizzazione chimico-fisica ha consentito di acquisire importanti informazioni per l'ottimizzazione dei dispositivi. I risultati elettrochimici sono riportati nella sottostante task 1.1.3 (deliverable D. 1.3).

Task 1.1.3 Design di cella planare (CNR ITAE)

L'attività si è focalizzata sulla realizzazione di un dispositivo planare di batteria Na/NiCl₂-FeCl₂ economicamente vantaggioso e performante. Il dispositivo è stato caratterizzato attraverso relativi protocolli di carica e scarica con rate utile per l'applicazione in combinazione con fonti rinnovabili; il dispositivo è stato assemblato impiegando al fine della loro validazione in cella, gli elettroliti planari sviluppati dal CNR ISTEK e la materia catodica sviluppata in-house dal CNR ITAE (task 1.1.2).

Le caratteristiche richieste da un design di cella sono finalizzate a migliorare la qualità del dispositivo e possono essere riassunte in:

- Alta energia e alta densità di potenza;
- Sicurezza;
- Semplicità costruttiva e di montaggio.

Tutti questi fattori influiscono in vario modo sulla scelte tecniche da tenere in considerazione per la progettazione della batteria. La tipologia di cella sulla quale sono stati indirizzate le azioni di ricerca è quella di tipo planare. La configurazione planare ha dei vantaggi rispetto alla classica batteria a struttura tubolare che possono essere riassunti di seguito:

- Assemblaggio di cella;
- Controllo termico;
- Produzione dell'elettrolita;
- Orientamento della cella.

Tuttavia, esistono dei svantaggi della cella con configurazione planare che devono essere superati. Le due principali aree da migliorare sono il sealing e la resistenza meccanica della beta allumina. La potenza della batteria dipende dall'area superficiale esposta della beta allumina. Realizzare elettroliti sottili e di ampie dimensioni permetterebbe di ridurre la resistenza interna e di aumentare le prestazioni della batteria. Diventa quindi fondamentale migliorare la resistenza meccanica della beta allumina per evitare la rottura della stessa quando viene sottoposta a piccole differenze di pressione.

Un esplosione del prototipo realizzato per i test elettrochimici è mostrato in figura 1.

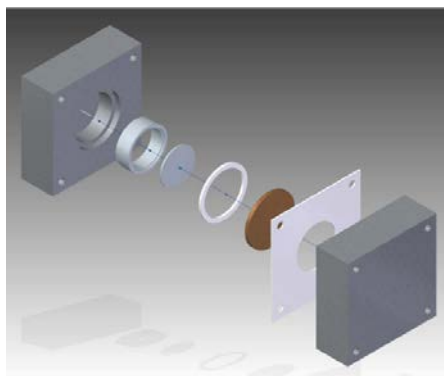


Figura 1. Prototipo di cella planare.

La separazione elettrica e chimica tra il comparto anodico e catodico è garantita dalla compressione di guarnizioni che insistono sulla beta allumina. Gli spessori delle guarnizioni sono stati calcolati per evitare il trafileamento tra i due compartimenti (anodo e catodo) senza danneggiare la beta allumina che rappresenta un elemento di debolezza in questo insieme. Sono state utilizzate due guarnizioni (figura 2). Il "gasket 1" permette l'alloggiamento della beta allumina nel comparto anodico evitando rotture meccaniche dell'elettrolita durante la fase di serraggio della cella. La funzione del "gasket 2" isola elettricamente i due compartimenti e rappresenta un'ulteriore barriera al trafileamento delle specie chimiche durante il funzionamento della batteria.



Figura 2. Guarnizioni del prototipo di cella planare.

Durante i test sono state provate differenti tipologie di guarnizioni come riportato in tabella 1.

Tabella 1. Guarnizioni utilizzate per le prove elettrochimiche della batteria.

Nome commerciale	T di lavoro [°C]	Tipologia materiale
Thermiculite™	1250/1600	Materiale a base ceramico solido
Carta Ceramica Cotronics	1760/1980	Fibre Ceramiche
Ceramabond 552	Fino 1760 °C	Pasta ceramica

I piatti anodici e catodici sono mostrati in figura 3. Il compartimento catodico presenta una sola camera che verrà riempita con le specie chimiche in forma di granulare di diverse dimensioni.

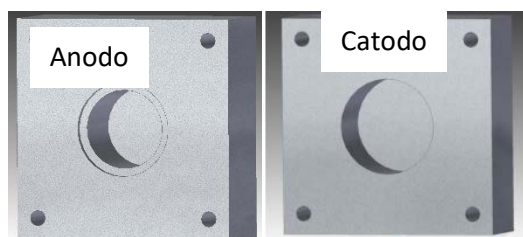


Figura 3. Camera anodica e catodica.

La camera anodica è formata due componenti; disco di supporto e capillare (fig.4). Il disco di supporto ha la duplice funzione di sostenere meccanicamente l'elettrolita e permettere al sodio metallico di stare a contatto con l'elettrolita. Il capillare è inserito dentro la camera anodica e si presenta come una corona circolare con numerosi piccoli fori passanti che mettono in comunicazione la parte superiore della camera anodica con quella inferiore. Lo scopo è quello di permettere al sodio che si trova nella parte bassa della camera anodica di risalire in modo capillare e rimanere a stretto contatto con la beta allumina. Infatti, mantenere il sodio metallico vicino alla beta allumina permette di migliorare le prestazioni della batteria sia in termini di capacità energetica che di potenza.

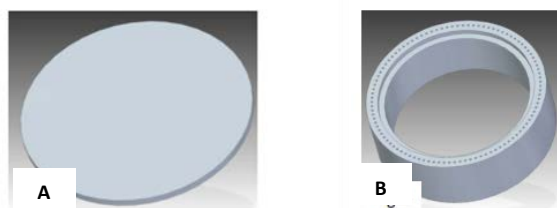


Figura 4. Disco di supporto (A) e capillare (B).

Si riportano di seguito alcune immagini relative al prototipo realizzato durante la fase di assemblaggio.



Figura 5. Fasi di montaggio del prototipo realizzato.

Durante la fase di montaggio è stata inserita una rete metallica di nichel nel compartimento catodico al fine di migliorare la conducibilità elettrica della batteria.

- Procedura dei tests

Le prove elettrochimiche hanno permesso di valutare il design di cella, i parametri prestazionali e la compatibilità dei materiali utilizzati per il sealing. Il protocollo di test utilizzato per le prove è riportato in tabella 2. I test sono stati condotti all'interno di una glove box dove la cella è stata riscaldata in forno fino a 270 °C con una rampa di 2 °C/min.

La procedura è stata ottimizzata per favorire il processo di attivazione della cella; inizialmente, durante la prima carica della batteria, è stata applicata una corrente inferiore a 1 mA per attivare la materia catodica.

Inoltre, inizialmente è stata introdotta una piccola quantità di sodio metallico nel compartimento anodico per i seguenti motivi:

- Avvantaggiare il processo di trasporto ionico del sodio attraverso la Beta allumina;
- Migliorare la bagnabilità del sodio liquido nel compartimento anodico.

In seguito alla fase di attivazione sono stati condotti i cicli di carica/scarica alla corrente di lavoro di 5 mA. Dopo la carica galvanostatica è stata inserita una carica potenziostatica a 2.67 V per permettere alla batteria di raggiungere il massimo stato di carica.

STEP	Valore
Riscaldamento	2 °C/min fino a 270 °C
Mantenimento temperatura	270 °C per 24 h
Corrente di attivazione	Inferiore a 1 mA per 3600 s
Carica galvanostatica	5 mA
Carica potenziostatica	2.67 V
Scarica galvanostatica	5 mA

Tabella 2. Protocollo prove di test cella

I primi test sono stati svolti utilizzando differenti sealing a base di materiali ceramici. Il compito del sealing è quello di isolare i due compartimenti (anodico e catodico) sia dal punto vista elettrico che chimico. Le tipologie di guarnizioni che sono state testate sono riportate in tabella 3.

Nome commerciale	T di lavoro [°C]	Tipologia materiale
Thermiculite™	1250/1600 °C	Materiale a base ceramico solido
Ceramabond 552	Fino a 1760°C	Pasta sigillante ceramica

Tabella 3. Gasket utilizzati per le prove elettrochimiche della batteria.

I test condotti utilizzando la Thermiculite™ come gasket hanno evidenziato dei trafiletti della materia catodica verso il compartimento anodico che hanno causato il malfunzionamento del dispositivo. Al contrario, i test svolti con la pasta sigillante ceramica hanno mostrato una buona tenuta e hanno permesso di eseguire i test elettrochimici sulla batteria.

Come da protocollo è stata eseguita la prima carica galvanostatica della batteria a correnti iniziali di 1 mA (3600 s) e poi a 5 mA fino al raggiungimento del cut-off di 3 V. E' stata eseguita una scarica galvanostatica a 5 mA (fig. 6). Sul grafico sono riportate le reazioni intermedie che avvengono durante la fase di scarica e le prestazioni della cella.

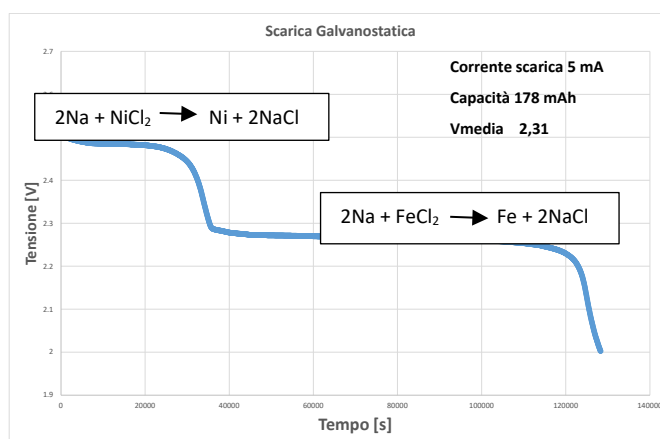


Figura 6. Scarica galvanostatica a 5 mA.

Al fine di caratterizzare il comportamento della cella, sono stati eseguiti dei cicli di carica e scarica galvanostatici ad una corrente di 5 mA.

In figura 7 sono messi a confronto il 1° ciclo e il 20° ciclo di carica/scarica. Durante il 1° ciclo (figura 8 A) le capacità durante le fasi di carica scarica sono state rispettivamente di 161 mAh e 136 mAh; le efficienze energetica del 76% e quella faradica del 84%. Dopo aver raggiunto il cut off di 2.67 V è stata eseguita una carica potenziostatica per raggiungere il massimo stato di carica della batteria. Rispetto alla prima scarica (fig.7), si è osservata una diminuzione della capacità della batteria che è passata da 178 mAh a 136 mAh. Tale comportamento è stato causato principalmente da una ridotta trasformazione del Ni che non ha permesso una perfetta scarica del dispositivo. I cicli successivi hanno mostrato un peggioramento delle prestazioni come mostrato in figura 8 B. Durante il 20° ciclo, al fine di studiare il comportamento della batteria è stata eseguita una carica galvanostatica fino al cut off di 2.67 V ed eliminando la carica potenziostatica. Anche in queste condizioni, si è osservato un peggioramento delle prestazioni.

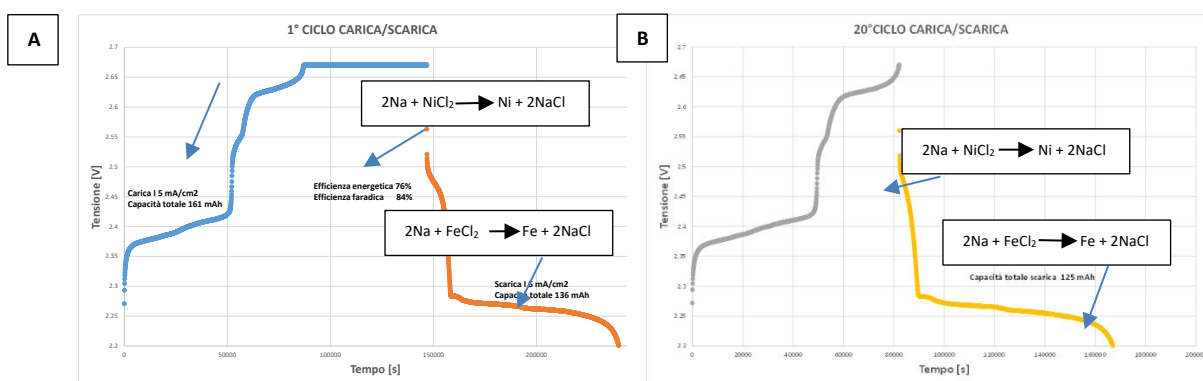


Figure 7. Confronto tra 1° e 20° ciclo di carica scarica.

Successivamente è stato eseguito un ciclo di carica/scarica stabilendo un cut off di carica a 2.8 V per forzare la carica e cercare di ripristinare le condizioni iniziali della materia catodica (figura 9.). Tuttavia, la capacità della batteria durante la fase di scarica è ulteriormente diminuita (87 mAh) dimostrando l'irreversibilità del processo e il definitivo deterioramento della batteria.

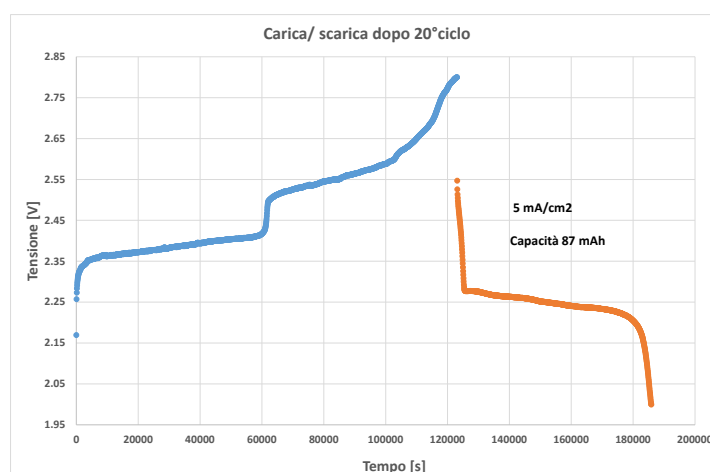


Figure 8. Ciclo carica/scarica con cut off fissato a 2.8 V dopo 20° ciclo.

Per capire quanto possa essere limitante l'elettrolita solido di Na-β''-Al₂O₃ sono state effettuate misure ex situ di conducibilità ionica su elettroliti caratterizzati da diverse densità. La conducibilità ionica degli elettroliti migliori preparati da ISTEC è comparabile o superiore ai sistemi commerciali (Fig. 9) con valori vicini o superiori al target di 0.2 S cm⁻¹ at 270-350 °C.

I risultati mostrano tuttavia (Fig. 9b) un effetto significativo della densità dell'elettrolita solido di Na-β''-Al₂O₃ sulla percolazione ionica. La maggiore densità impedisce una eventuale permeazione dell'elettrolita liquido e del sodio riducendo l'eventualità di un cortocircuito chimico. Questo è sicuramente uno dei parametri più importanti per guidare lo sviluppo futuro dell'elettrolita ceramico Na-β''-Al₂O₃.

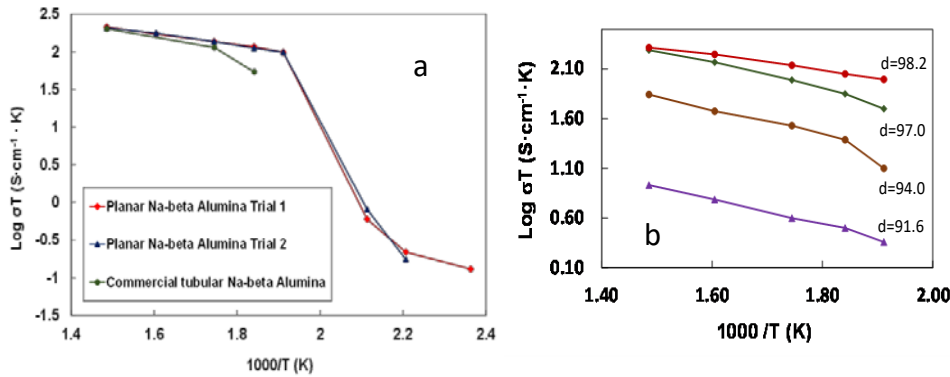


Figura. 9 Misure di conducibilità ionica in funzione della temperatura per vari elettroliti di Na-β''-Al₂O₃ caratterizzati da diverse geometrie e diverse densità.

I risultati ottenuti per i prototipi di nuova generazione di batterie a cloruri metallici operanti ad alta temperatura mostrano che è possibile utilizzare una configurazione ad elettrolita planare di Na-β''-Al₂O₃ anche se le capacità specifiche e la stabilità durante il cycling vanno ulteriormente migliorate. I risultati più importanti ottenuti riguardano una efficienza energetica del 76%, una efficienza faradica dell'84%, potenziale medio registrato durante la scarica di 2.37 V, energia specifica del 46.2 Wh/g riferita alla materia catodica. La caratterizzazione elettrochimica delle celle ad alta temperatura ha consentito di acquisire importanti informazioni sull'ottimizzazione dei dispositivi. Ulteriori informazioni saranno acquisite con l'analisi chimico-fisica post-operation.

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

L'attività condotta ha portato a risultati in linea con quelli attesi ma sono presenti 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.

Le prestazioni ottenute sono superiori rispetto ai target di progetto (70%):

- Efficienza energetica 76%
- Efficienza faradica 84%

Con l'aumentare dei cicli la scarica del Ni tende a diminuire per effetti di sintering.

La resistenza al trasferimento di carica cresce con i cicli nella fase di scarica, quella di diffusione cresce con i cicli nella fase di carica e scarica.

WP1.2 - Sviluppo di componentistica innovativa per Flow Redox Batteries (CNR ITAE, CNR IRC, UNINA)**Stato dell'arte**

Ad oggi, in riferimento ai materiali elettrodici usualmente impiegati per le batterie redox, pochi dati sono presenti in letteratura su materiali compositi caratterizzati da una elevata area superficiale ed adeguata conducibilità elettrica (questi ultimi parametri non sempre disponibili), preparati mediante tecniche di sintesi a basso costo, come quella dell'electrospinning. Comunemente le CNF sintetizzate con metodologie diverse dall'elettrofilatura, presentano un'area superficiale bassa, non superiore a 30 m²/g, e sono caratterizzate da una bassa reversibilità catodica (VO²⁺/VO₂⁺), $\Delta V > 0.3-0.4$ V. I catalizzatori sono ottenuti attraverso hydrothermal method ed impregnazione, a partire da precursori di ossidi metallici su materiali commerciali carboniosi, es. ZrO₂/graphite felt, Mn₃O₄/graphite felt e Nb₂O₅/ graphite felt. I dati di reversibilità mostrano valori di peak to peak separation $\Delta V > 0.2V-0.5V$, indicativi di una scarsa reversibilità del processo all'interfaccia di reazione. L'attività è rivolta all'ottimizzazione dell'attività elettrocatalitica di materiali innovativi ed a basso costo, sintetizzati anche a partire da biomasse, mediante tecnica di electrospinning, processi a fiamma e solvotermici.

Obiettivi

L'obiettivo dell'attività è stato focalizzato sulla sintesi di elettrocatalizzatori a base di nanofibre di carbonio ed ossidi metallici misti caratterizzati da particelle di dimensioni nanometriche (< 20nm), elevata area superficiale (> 150 m²/g) ed alta conducibilità elettrica, proprietà fondamentali al fine di ottenere catalizzatori con una elevata attività elettrocatalitica. L'attività condotta dal CNR ITAE è stata rivolta alla sintesi di materiali elettrodici caratterizzati da una struttura a cubica del tipo CoMn₂O₄/CNF, NiMn₂O₄/CNF, NiCo₂O₄/CNF etc.. La scelta è ricaduta su tali strutture sulla base dei risultati, fortemente incoraggianti, riscontrati durante l'attività svolta nel precedente PAR. Tutti i materiali sono stati sintetizzati mediante tecnica di electrospinning. I test elettrochimici sono stati condotti in semicella a tre elettrodi al fine di esplorare la reversibilità del processo anodico e catodico dei campioni sintetizzati. I materiali sono stati caratterizzati tramite tecnica XRD, BET, SEM ed XPS, tecniche di indagine chimico-fisico fondamentali al fine di determinare le caratteristiche morfologiche dei materiali stessi e poterle correlare ai risultati elettrochimici.

All'interno di questa task è prevista anche un'attività sperimentale basata sulla sintesi di materiali carboniosi nanostrutturati preparati mediante procedure di sintesi solvotermica; tale attività è oggetto di relazioni tecniche e deliverable distinte dalla presente e di pertinenza del CNR IRC (D.1.6) ed UNINA (D.1.7).

L'attività relativa al design di stack è stata indirizzata verso lo sviluppo e la realizzazione di un prototipo di cella singola. L'obiettivo è quello di validare nuovi materiali costruttivi e la compatibilità con le condizioni operative delle batterie. Nuovi materiali grafitici e materiali alternativi a quest'ultimi, sono stati realizzati al fine di offrire alternative costruttive di cella necessarie per superare limiti dei materiali imputabili alle condizioni operative di lavoro in ambiente acido. Tale attività è propedeutica alla realizzazione del prototipo finale che costituisce l'attività del PAR 2016-2017.

Risultati conseguiti

I risultati conseguiti rispondono e superano i target prefissati da progetto.

- Per tutti i materiali elettrodici sintetizzati si osserva una reversibilità anodica e catodica, superiore ai risultati attesi ($\Delta V < 0-1 - 0.2V$, per il processo catodico VO²⁺/VO₂⁺; $\Delta V < 0.3$ V, per il processo anodico V₂⁺/V₃⁺) (CNR ITAE).

- I materiali sintetizzati per electrospinning presentano una struttura a spinello ad elevata area superficiale, tra 100 e 400m²/g (target di progetto >150-200m²/g) e conducibilità elettrica, tra 0.059 a 0.08 S*m⁻¹ (target di progetto >0.03 S*m⁻¹). In termini di reversibilità, il target definito da progetto è stato raggiunto, $\Delta V=0.1$ per il processo catodico, e superato per quello anodico, $\Delta V < 0.13$ V (target di progetto $\Delta V < 0.1 - 0.2$ V, per il processo catodico VO₂⁺/VO₂⁺; $\Delta V < 0.3$ V, per il processo anodico V₂⁺/V₃⁺) (CNR ITAE).
- Sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di materiali carboniosi da biomasse (CNR IRC)
- Misure di conducibilità elettrica in DC sui materiali carboniosi da biomasse (UNINA)

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Task 1.2.1 Messa a punto di processi di sintesi di materiali elettrodi (CNR ITAE, CNR IRC, UNINA)

Materiali elettrodi a base di ossidi misti di metalli di transizione sono stati sintetizzati mediante tecnica di electrospinning a partire dai precursori metallici e materiali polimerici. Nello specifico, tutti i campioni sono stati ottenuti a partire da soluzioni ottenute miscelando il precursore metallico di interesse ed il poliacrilonitrile (PAN) in N,N-Dimetilformammide (DMF), polimero selezionato per la formazione delle nanofibre. Una volta che la soluzione è stata elettrofilata (T=23°C ed 40% di umidità relativa in ambiente inerte) il campione viene prelevato per essere sottoposto a trattamenti termici successivi necessari a sintetizzare le CNF su cui risulteranno ben distribuite le particelle degli ossidi dei 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 condotti sui campioni sintetizzati sono stati comparati ai risultati conseguiti su campioni di CNF tal quale ottenuti a partire da PAN con medesimi trattamenti termici.

A parte il campione di riferimento, sono stati sintetizzati n°5 campioni caratterizzati da una struttura a spinello. A seguire si riporta nel dettaglio la procedura di sintesi dei campioni caratterizzati in semicella.

I materiali compositi a base di ossidi misti di metalli di transizione e nanofibre di carbonio (AB₂O₄/CNF) sono stati preparati a partire da acetati (M(OAc)₂) (SigmaAldrich, 99%) impiegati come precursori metallici e poliacrilonitrile (PAN) (SigmaAldrich, Mw=150.000), precursore delle nanofibre di carbonio. Una quantità totale di 200 mg di precursori metallici costituita da un rapporto molare pari a 1:2 è stata aggiunta ad una soluzione ottenuta dissolvendo 600 mg di PAN in 10 g di dimetilformammide DMF (Sigma Aldrich, 99,8%). Le nanofibre ottenute sono state sottoposte ad un iniziale trattamento termico di stabilizzazione a 270 ° C in aria per 30 minuti e ad un successivo trattamento termico di carbonizzazione a 900 ° C per 1 h sotto flusso di He pari a 80 ml/min effettuando una rampa di 5 °C /min. Con la stessa procedura è stato preparato il materiale a base di nanofibre di carbonio tal quale, a partire da una soluzione ottenuta miscelando 1g di poliacrilonitrile (PAN) in 10g di dimetilformammide DMF (Sigma Aldrich, 99,8%).

Tutti i campioni sono stati caratterizzati sia da un punto di vista chimico-fisico che elettrochimico in semicella a tre elettrodi. Le indagini chimico-fisiche sono propedeutiche alla valutazione delle caratteristiche morfologiche e strutturali e loro relativa correlazione con la risposta elettrochimica ottenuta caratterizzandoli in semicella. Di seguito si riportano i dati relativi al CNF tal quale sottoposto ad indagine ai raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e misure dell'area superficiale (BET). La misura della conducibilità elettrica è stata importante in quanto esprime la mobilità elettronica all'interfaccia di reazione. In Fig. 1 si riporta l'analisi XRD in cui si osservano i piani (002) con un picco a $2\theta=24,8^\circ$ ed i piani (100) con un picco a $2\theta=44,2^\circ$, tipici di una struttura amorfa del carbone. L'immagine SEM (Fig. 2) mostra chiaramente la perfetta formazione delle nanofibre di dimensioni molto simili tra 250-300 nm. L'orientazione delle fibre è casuale e ciò dà origine ad una struttura prevalentemente amorfa. Mediante tecnica BET è stata determinata

l'area superficiale pari a circa 80 m²/g; tale valore di area superficiale è superiore al valore medio riscontrabile tramite altre tecniche di sintesi delle nanofibre di carbonio.

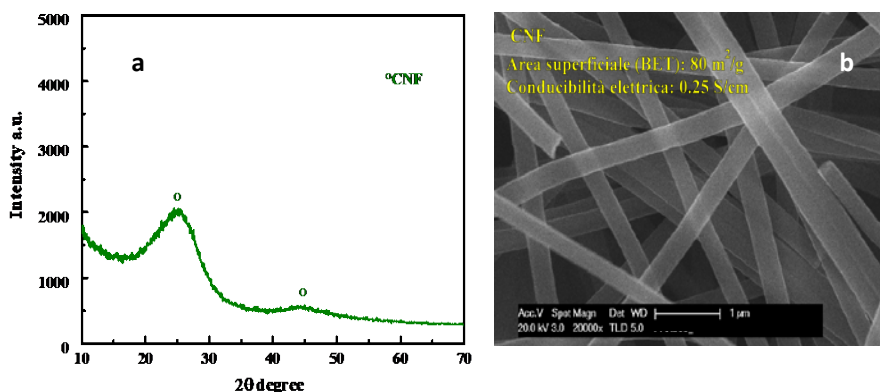


Fig.1 Diffrattogramma XRD (a) e SEM (b) del campione di CNF t.q.

Analoghe analisi sono state eseguite sui campioni di ossidi misti di metalli di transizione sintetizzati per electrospinning: CoFe₂O₄/CNF, MnCo₂O₄/CNF, NiCo₂O₄/CNF e NiMn₂O₄/CNF (Fig. 2 a-h) (D.1.4, CNR ITAE). E' interessante notare la struttura a spinello cubico per tutti i campioni. In Tab.1 si riportano i dati di porosità e particle size riscontrati per tutti i campioni. Contrariamente alle nanofibre di carbonio(CNF) tal quali (t.q.), le nanofibre con ossidi di metalli transizione, presentano una componente mesoporosa elevata e superiore rispetto al CNF t.q., prevalentemente di natura macroporosa.

Tab.1: porosità dei campioni sintetizzati

Campioni	Mesoporosità (%)	Macroporosità (%)	Particle size (nm)
<i>CNF</i>	22	78	-
<i>NiMn₂O₄/CNF</i>	65	35	20
<i>NiCo₂O₄/CNF</i>	47	53	9
<i>MnCo₂O₄/CNF</i>	80	20	17
<i>CoFe₂O₄/CNF</i>	84	16	13

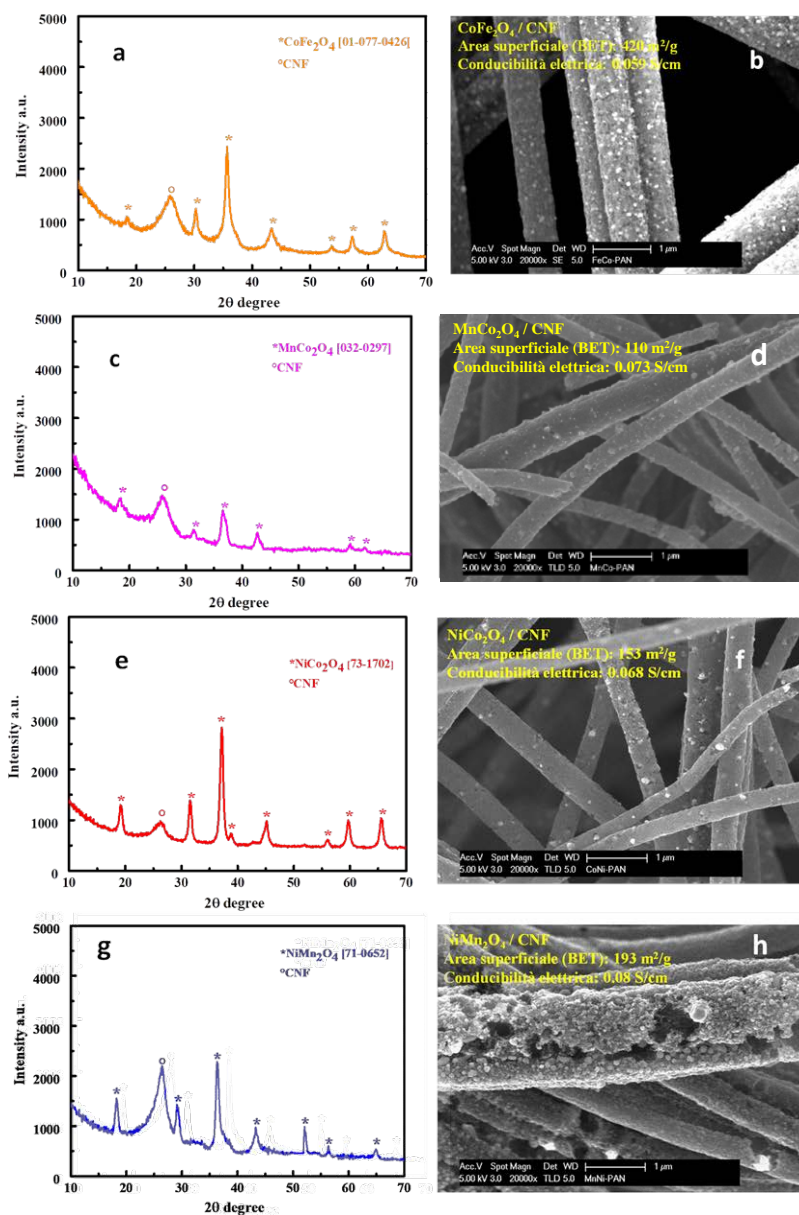


Fig. 2 Analisi XRD (a,c,e,g) e SEM (b, d, f, h) dei campioni elettrofilati: a-b)CoFe₂O₄/CNF, c-d) MnCo₂O₄/CNF, e-f) NiCo₂O₄/CNF e g-h) NiMn₂O₄/CNF

Tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) si osserva la formazione di nanofibre di carbonio aventi un diametro di circa 250 nm ed una omogenea distribuzione delle particelle degli ossidi misti sulle stesse. In particolare, per i campioni di CoFe₂O₄/CNF (Fig. 2b) e NiMn₂O₄/CNF (Fig. 2h) si osserva una maggiore distribuzione delle particelle di ossido misto lungo la superficie del materiale carbonioso. In termini di area superficiale, questa è stata misurata tramite tecnica BET, ed è risultata essere compresa tra i 110 ed i 400 m²/g, dunque superiore a quanto prefissato da target di progetto. In particolare, lo spinello del ferro mostra un'area superficiale molto elevata, notevolmente maggiore rispetto agli altri campioni aventi medesima struttura; sicuramente, come dimostra la stessa immagine SEM, la morfologia delle nanofibre mostra una ricopertura molto più fitta, estesa e ben distribuita delle particelle di ossido lungo tutte le nanofibre. Nonostante il maggiore valore di particle size (20nm), il NiMn₂O₄/CNF registra un'area superficiale molto

elevata indicativa di un “coverage” superficiale dell’ossido misto anch’esso molto elevato, come osservabile dall’immagine SEM, Fig. 2h. Anche le misure di conducibilità elettrica mostrano valori interessanti, superiori a quanto atteso da progetto. In particolare, il $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ mostra una conducibilità superiore a tutti gli altri campioni elettrofilati, pari a $0,08 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Quanto registrato è confermato dall’analisi XRD (Fig. 2g) in cui si osserva la presenza di una fase più grafitica della nanofibra di carbonio (picco a $26,6^\circ$); tale fase potrebbe contribuire parzialmente a favorire l’aumento della conducibilità elettrica superficiale. Test di caratterizzazione elettrochimica in semicella a tre elettrodi (area geometrica 1 cm^2) sono stati condotti su tutti i campioni utilizzando una soluzione di vanadio (IV) $0,2 \text{ M} + 4 \text{M H}_2\text{SO}_4$.

In Fig. 3a-b, si riportano le curve di voltammetria ciclica (CV) a diverse velocità di scansione e la misura di impedenza complessa (EIS) condotta a $1,30 \text{V}$. I valori di peak to peak separation (ΔV), relativamente al processo anodico e catodico, mostrano una bassa reversibilità dei processi sulla superficie di reazione investigata. In Fig. 4a-b, analogo test eseguito su un campione a base di ossido misto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ mostra un significativo miglioramento soprattutto per il processo catodico $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, il cui valore di ΔV risulta pari a $0,18 \text{ V}$. Anche la misura di EIS mostra un valore di R_{ct} pari a $0,17 \text{ ohm cm}^2$ rispetto al valore di $0,47 \text{ ohm cm}^2$ del CNF t.q. (), indicativo di un migliore processo di trasferimento di carica sulla superficie del catalizzatore. Osservando tutte le altre CV ed EIS, è possibile notare come per tutti i campioni sintetizzati sia possibile registrare parametri elettrochimici di interesse e superiori a quanto prefissato da progetto; in particolare, il campione a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ mostra una elevata attività elettrocatalitica, sia per il processo anodico che catodico (Fig.4i-l).

Alla luce di quanto condotto, è possibile al momento riscontrare come la migliore attività elettrocatalitica sia da attribuire al contributo sinergico di più fattori: 1) la struttura a spinello in cui gli ioni dei metalli di transizione occupano una posizione ottaedrica, in grado di aumentare la performance elettrochimica; 2) la superiore conducibilità elettronica rispetto agli ossidi binari; 3) il carattere più grafitico delle nanofibre del campione stesso, $0,08 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ($> 0,03 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, target di progetto), ed una elevata area superficiale, $193 \text{ m}^2/\text{g}$ ($> 150\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$, target di progetto), dunque una maggiore disponibilità di siti attivi. L’elevata componente mesoporosa riscontrata per tutti i campioni facilita il trasporto di massa dell’elettrolita nel bulk dell’elettrodo, promuovendo l’accessibilità, la reversibilità cinetica e l’omogeneità di reazione su tutta la superficie attiva (Tab.2).

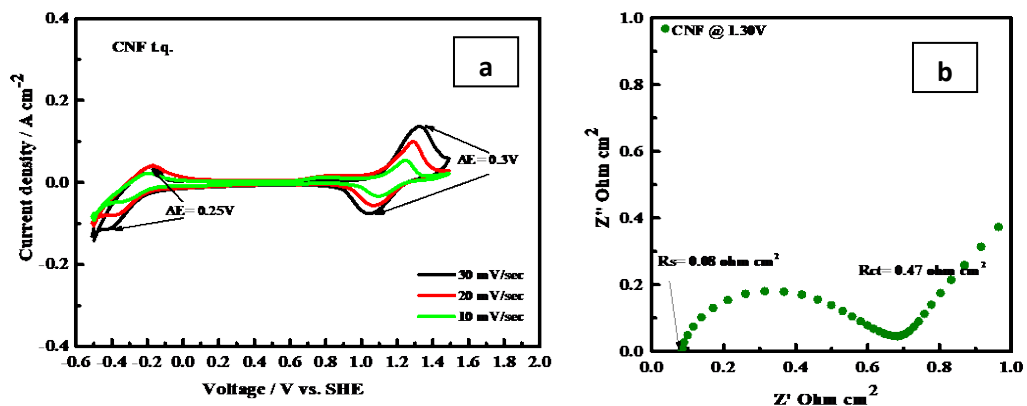
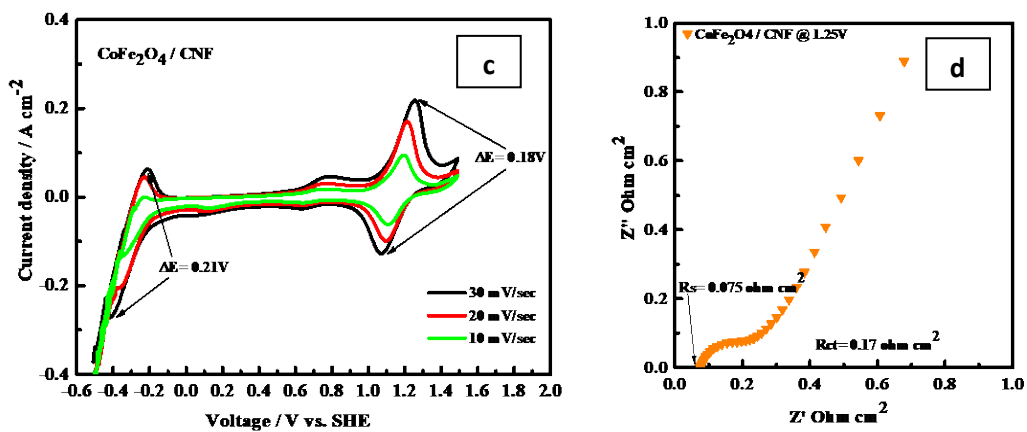


Fig. 3 a-b curve di CV (a) ed EIS (b) del CNF tal quale sintetizzato per electrospinning



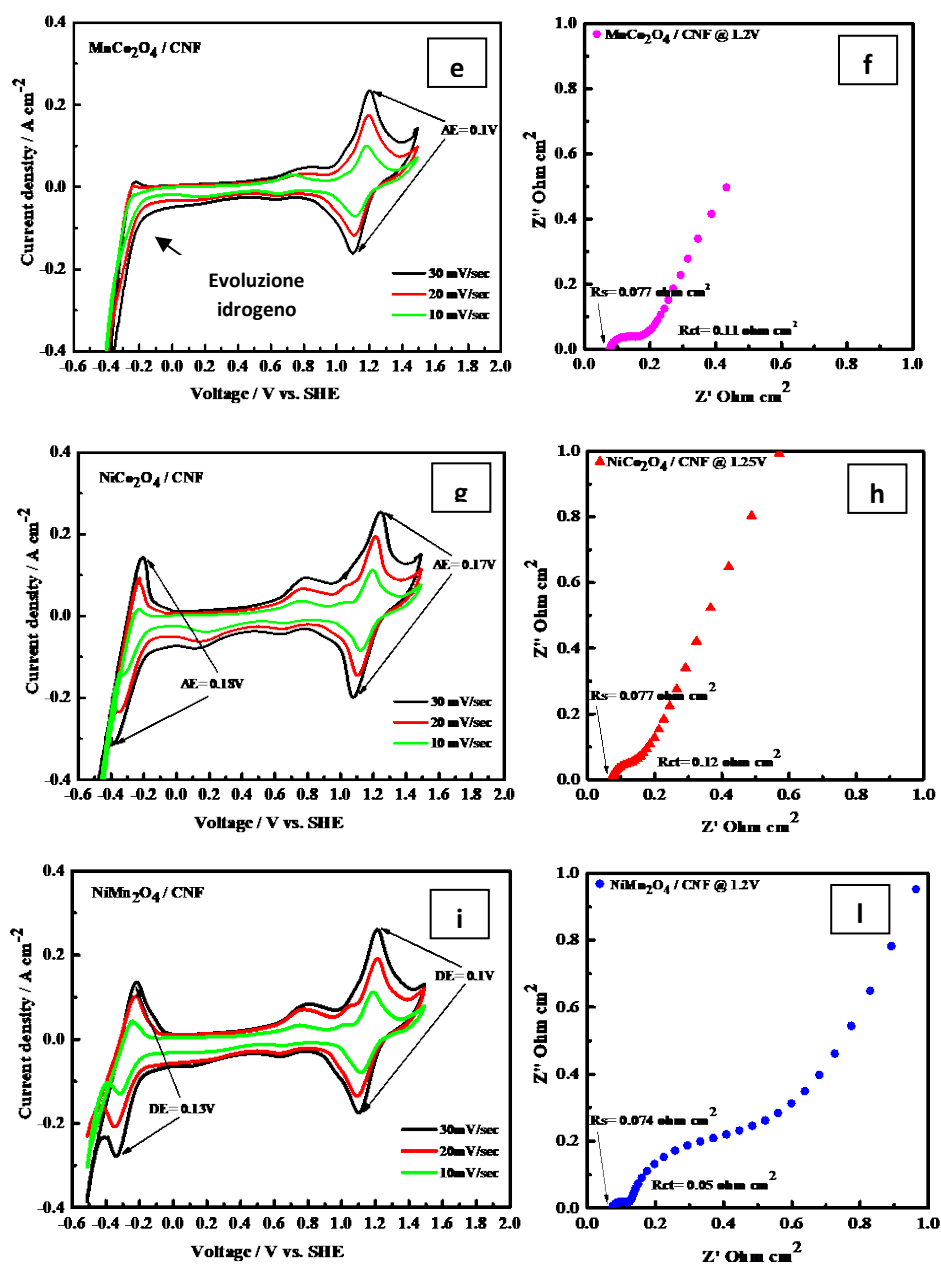


Fig. 4 curve di CV (c-e-g-i) ed EIS (d-f-h-l) del CNF tal quale sintetizzato per electrospinning; dei campioni elettrofilati: c-d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, e-f) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, g-h) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ ed i-l) $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$

Ulteriori materiali carboniosi (CNP) sono stati sintetizzati con la medesima finalità ed applicazione ma utilizzando una differente metodologia di sintesi, definita a fiamma. Nello specifico, si è proceduto alla messa a punto e alla validazione di tecniche di sintesi in fiamma e deposizione di materiali carboniosi nanometrici con caratteristiche idonee all'uso in sistemi elettrochimici. Sono stati sviluppati processi di post-processing mediante trattamento di "annealing" termico per carbonizzare/grafitizzare materiali carboniosi di basso costo, inducendo variazioni nanostrutturali al fine di ottenere opportune prestazioni per l'uso nel campo dell'accumulo di energia.

In particolare, l'attività di ricerca è stata focalizzata sulla produzione di nanoparticelle carboniose (CNP) con differenti caratteristiche chimico-fisiche ottenute variando i parametri operativi di processo di un reattore a fiamma laminare premiscelata (FLP). La FLP è stata alimentata con etilene ed aria opportunamente premiscelate in modo da ottenere diverse tipologie di fiamme, identificate pertanto dal rapporto carbonio/ossigeno (C/O) della miscela di alimentazione. Nelle varie fiamme, le CNP sono prelevate dalle fiamme a diverse altezze dal bordo del bruciatore (HAB), che corrispondono a diversi tempi di permanenza in fiamma, e caratterizzate mediante analisi fisico-chimiche (v.d. D. 1.6, 1.7). La composizione del materiale è stata variata producendo diversi gradi di grafitizzazione, stimati dall'unità CNR-IRC mediante misure della dimensione L_a delle isole aromatiche, ottenute con spettroscopia Raman. Si presentano di seguito i risultati ottenuti su campioni, corrispondenti a materiali prodotti in due fiamme con un differente rapporto di alimentazione e prelevati in differenti posizioni di fiamma, con uno spessore dell'ordine di 40-50 nm.

- C/O=0.72 HAB=14 (campione 072-14), $L_a = 1,20$ nm;
- C/O=0.72 HAB=15 (campione 072-15), $L_a = 1,24$ nm;
- C/O=0.77 HAB=15 (campione 077-15), $L_a = 1,26$ nm.

Studi di letteratura condotti su analoghi materiali carboniosi riportano una dipendenza della conducibilità dalla dimensione delle isole aromatiche contenute nel materiale. La conducibilità σ per i tre campioni risulta:

- 072-14: $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-2}$ S/m;
- 072-15: $\sigma = 8.5 \cdot 10^{-2}$ S/m;
- 077-15: $\sigma = 6.0 \cdot 10^{-4}$ S/m

Si può osservare che per i campioni prelevati nella fiamma 0.72, all'aumentare di HAB il materiale diviene più grafítico e migliora la conducibilità. Il materiale 077-15 contiene isole grafítiche più ampie degli altri due campioni mentre presenta un valore di conducibilità più basso. Di seguito si riportano i dati elettrochimici condotti dal CNR ITAE. La risposta elettrochimica mostra una discreta reversibilità per il processo catodico, i cui valori di ΔV risultano essere pari a 0.08 V, 0.11 V e 0.21 V, per il CNP 072-15, 072-14 e 077-15, rispettivamente. Per quanto riguarda il processo anodico, si può osservare come sulla superficie di tutti i campioni avvengano processi irreversibili, con evidente fenomeno di evoluzione di idrogeno.

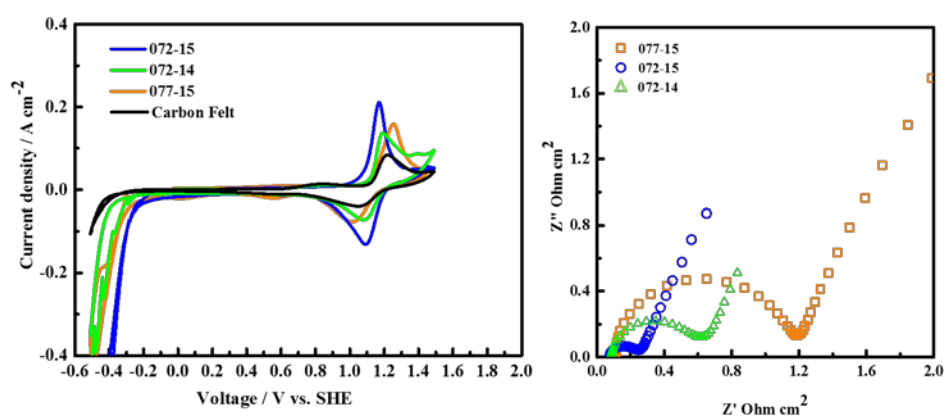


Fig. 5 curve di CV ed EIS del CNP sintetizzato per procedura a fiamma

Dai dati chimico-fisici in nostro possesso, basandoci esclusivamente sui valori di conducibilità, possiamo presumibilmente attribuire la migliore reversibilità, riscontrata per il campione 072-15, al carattere maggiormente grafítico che questo campione presenta rispetto agli altri campioni sintetizzati. Tale

parametro sappiamo essere di grande importanza ai fini del miglioramento dell'attività elettrocatalitica all'interfaccia di reazione. Il riscontro a quanto osservato dovrà essere validato in cella singola mediante interpretazione dei processi di carica/scarica. Un'altra attività di grande interesse è rivolta a test elettrochimici su campioni alternativi, sintetizzati a partire da biomasse mediante sintesi solvotermica. Tali ulteriori campioni, sono stati sintetizzati e caratterizzati da CNR IRC ed UNINA dal punto di vista chimico-fisico e dal CNR ITAE dal punto di vista elettrochimico. Lo scopo è investigare gli effetti della diversa metodologia di sintesi, sulla morfologia del campione e la conseguente risposta in termini elettrochimici. Le caratteristiche chimico-fisiche dei diversi campioni sono rimandate all'interno di specifiche deliverable di pertinenza del CNR IRC (D.1.6, D.1.11, D.1.12) ed UNINA (D.1.7 e D.1.13); nella presente relazione viene valutata esclusivamente la prestazione elettrochimica in semicella a tre elettrodi, basandosi sui dati di natura chimico-fisica.

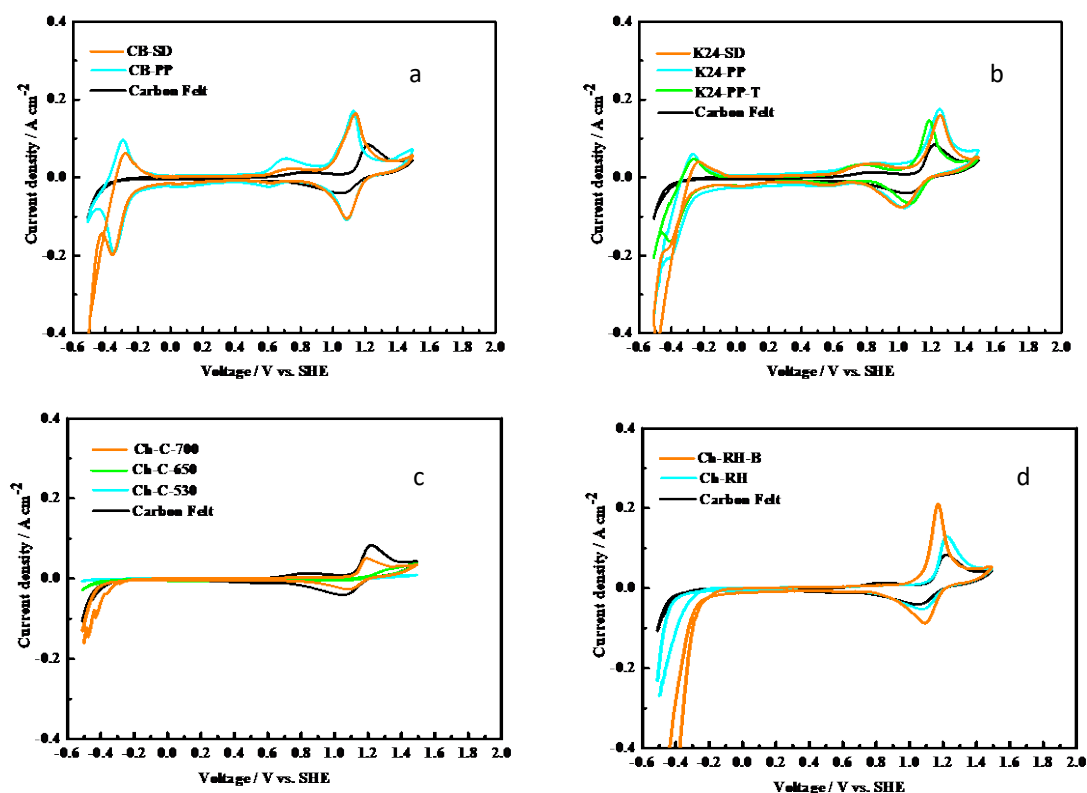


Fig. 6a-d curve di CV (a) dei materiali derivanti da scarti di biomasse

Tra tutti i campioni sintetizzati, quelli identificati con le sigle CB-PP ed CB-SD, indicativi di un carbone commerciale nanostrutturato (carbon black), hanno dimostrato un'ottima reversibilità cinetica con valori di peak to peak separation notevolmente bassi per entrambi i processi di reazione (Fig. 6a). Entrambi i campioni sono morfologicamente simili ma con una lieve differenza in termini di percentuale di gruppi ossigenati, 4,8% e 5,2%, CB-PP e CB-SD, rispettivamente. Le modifiche superficiali introducono numerosi cambiamenti nel CB in termini di composizione, gruppi funzionali e proprietà del materiale. In tabella 2 si riportano i dati relativi all'analisi elementare (D. 1.11, CNR IRC).

Tab.2 Analisi elementare

	Campione	C wt.%	H wt.%	N wt.%	O wt.%	Ash wt.%
Gruppo A	CB-PP	93.8	0.66	0.14	4.8	0.6
	CB-SD	94.7	0.04	0.06	5.2	1.4
Gruppo B	CB24-PP	69.1	1.4	0.1	29.4	n.d
	CB24-SD	75.1	0.9	0.6	23.4	n.d
	CB24-PP-T	89.6	0.4	0.5	9.5	n.d

In Fig. 6b si riportano le voltammetrie dei campioni di CB commerciali sottoposti a ossidazione solvotermica con acido nitrico a 100°C per 24h, denominati con le sigle kB24-PP, kB24-SD ed kB24-PP-T; quest'ultimo campione è relativo al CB sottoposto a trattamento termico fino a 600 °C per 7 ore in atmosfera di azoto al fine di favorire la devolatilizzazione dei gruppi ossigenati diminuirne la polarità, aumentare la conducibilità elettrica e aumentare l'area superficiale mediante incremento della microporosità. Di seguito (Tab. 3) si riportano alcuni risultati delle misure in DC eseguite da UNINA (D.1.13) sui campioni analizzati.

Anche le misure EIS (v.d. D.1.4, CNR ITAE)) dimostra valori di resistenza al trasferimento di carica molto simili, a conferma della prestazione similare registrata.

Tab. 3. Gruppo A e B, misure di conducibilità elettrica DC

Campione	Rs [kΩ / sq.]	ρ [Ω·m]	σ [mS / m]
CB-PP	60.5	19.3	52
CB-SID	73.3	23.4	43
Campione	Rs [MΩ / sq.]	ρ [κΩ·m]	σ [mS / m]
KB24-SID	66·10 ³	2.1·10 ⁴	4.7·10 ⁻⁴
KB24-PP-T	5.6	1.9	0.53
Campione	Rs [GΩ / sq.]	ρ [MΩ·m]	σ [nS / m]
CB-RH	130	41	24
CB-RH-B	44	13	76

Le misure di conducibilità elettrica DC (σ) hanno mostrato risultati differenti a seconda della "famiglia" di campioni considerati. I campioni CB (commerciali) presentano i maggiori valori di σ tra i materiali investigati (0.05 S/m). I campioni ottenuti dalla ossidazione del CB risultano molto poco conduttivi: frazioni di 1 μ S/m per campioni sottoposti al trattamento ossidativo per 24 ore ed il differente comportamento nel trasporto elettrico è da imputare al grado di ossidazione dei composti. E' stato inoltre osservato che il trattamento termico migliora la conducibilità dei campioni ossidati fino a raggiungere σ dell'ordine del mS/m (D.1.13, UNINA).

Il procedimento di ossidazione con cui si ottiene kB24 dal CB introduce gruppi funzionali ossigenati pari a circa il 29.4%, il 23.4% ed il 9.5%, per il kB24-PP, kB24-SD ed kB24-PP-T, rispettivamente. La risposta elettrochimica registrata per i campioni (Fig. 5b) mostra come, una elevata percentuale di ossigeno sulla superficie di reazione, porti ad un aumento di tipo resistivo, che inficia la prestazione. L'aumento dei gruppi

ossigenati, passando dal CB tal quale al CB più funzionalizzato (k24-PP), conduce ad una riduzione dell'attività elettrocatalitica, confermando che il giusto valore percentuale, utile al processo catodico, è pari a circa il 5%.

Notevole interesse riveste una ulteriore classe di materiali ottenuti da carbonizzazione di biomasse reali (pula di riso, rice husk (RH) ecc.) ed identificate con le sigle Ch (char)-RH e di biomasse da fibre di cellulosa, Ch-C. Questi ultimi, al fine di aumentarne la conducibilità e l'area superficiale, sono stati sottoposti a pirolisi lenta a diverse temperature e sono stati siglati come Ch-C-°C (°C, temperatura di pirolisi); all'aumentare della temperatura di pirolisi aumenta l'area superficiale, passando da 351 m²/g (Ch-C 530) a 593 m²/g (Ch-C 700). L'interesse verso questa classe di materiali risiede nella loro origine naturale e nella loro utilizzazione, trattandosi di biomasse di scarto aventi un impatto in termini di emissioni in atmosfera pari a zero. Per i campioni trattati a 530 e 650 °C non si osserva alcuna reazione all'interfaccia di reazione (Fig. 5c-d). La caratteristica di tali materiali, altamente microporosi, non favorisce la reversibilità del processo all'interfaccia di reazione. Il solo campione che ha fornito una discreta prestazione è stato il Ch-RH-B (Fig. 5d); quest'ultimo è caratterizzato da una elevata fase grafitica, in grado di migliorare la conducibilità elettrica con conseguente miglioramento della prestazione sulla superficie di reazione. Considerando l'interesse verso tale classe di materiali, il prossimo step sarà finalizzare la sintesi di quest'ultimi campioni in termini di morfologia, in particolare, grafitizzazione e mesoporosità, per l'impiego in VRFB. Inoltre, sarà interessante verificare la prestazione dei migliori catalizzatori sintetizzati in cella singola, valutando i parametri elettrochimici di cella quali round-trip efficiency, voltage efficiency, ciclabilità, e capacità a diverse correnti.

Task 1.2.2 Design di cella bipolare (CNR ITAE)

I test eseguiti sui componenti e sulle differenti geometrie realizzate hanno permesso di risolvere in parte le criticità rilevate nei test precedenti. In particolare la nuova geometria ha permesso di minimizzare l'assorbimento del vanadio da parte della grafite grazie alla riduzione degli spessori dei componenti e alla selezione di materiali meno permeabili. L'utilizzo di materiali isolanti per la realizzazioni dei manifolds per l'adduzione dell'elettrolita in cella ha permesso di ridurre le correnti parassite durante il funzionamento. Infine, la corretta scelta dei gasket in termini di spessore e materiali ha migliorato il contatto elettrico tra elettrodo, piatto e membrana.

Questi miglioramenti hanno portato a tre principali risultati:

- Riduzione della resistenza di cella;
- Miglioramento della tenuta;
- Corretto rapporto di compressione dell'elettrodo con conseguente miglioramento della permeabilità dell'elettrolita nell'elettrodo.

Il design di cella è stato progettato con lo scopo di ottenere una struttura semplice che permettesse di sfruttare al massimo l'area attiva. Rispetto al precedente design che prevedeva l'uso di un piatto di grosso spessore (circa 2 cm) (D. 1.8), il nuovo approccio ha permesso l'impiego di un piatto dello spessore di 7 mm connesso ad un piatto di serraggio in plexiglass; quest'ultimo con la duplice funzione di serrare omogeneamente la cella e di fungere da manifold per l'ingresso dell'elettrolita in cella (fig. 7 A). I piatti per la distribuzione dell'elettrolita sulla parte attiva sono mostrati nella figura 8 B,C. I test sono stati condotti sia con piatti realizzati in acciaio AISI 316 che in grafite. Di seguito è mostrato un esempio di assemblaggio di semicella formata dal componente A con i componenti B o C di figura 7. Il componente B o C è incastrato nel componente A che funge da piatto di serraggio. L'assemblaggio dei vari componenti è effettuato tramite dei tiranti posizioni nei punti indicati in figura 8.

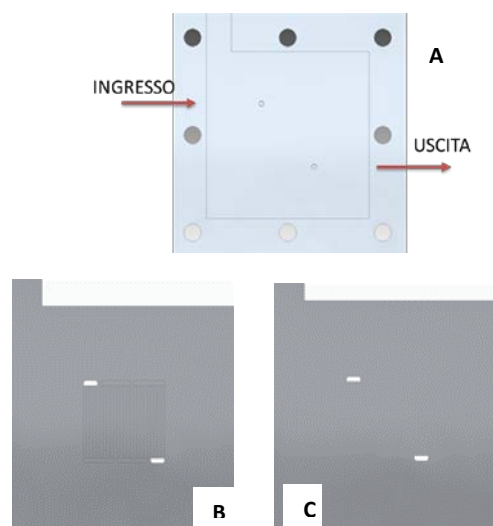


Fig. 7 Piatto di serraggio (A) e piatti della semicella (B)(C).

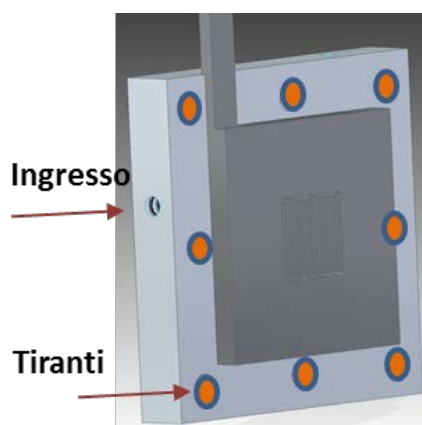


Fig. 8 Semicella utilizzata per le prove

Il piatto mostrato in figura 7 B, presenta una serpentina con ingressi ed uscite contrapposti. I test elettrochimici con questa tipologia di cella sono stati eseguiti sia con elettrodi di spessore sia di 0.2 mm che di 4.6 mm. La cella mostrata in figura 7 C è piatta (senza flow field) e l'elettrodo è direttamente appoggiato sulla grafite; come nel caso precedente l'ingresso e l'uscita dalla cella sono contrapposti. In questa configurazione non essendoci la serpentina, l'elettrolita è forzato a passare attraverso l'elettrodo. La scelta dello spessore del gasket diventa determinante per evitare che durante la fase di serraggio della cella, una compressione elevata dell'elettrodo impedisca il passaggio dell'elettrolita.

Nella seguente tabella 4 sono riportati gli spessori dei componenti utilizzati nei test elettrochimici per le due tipologie di celle con e senza serpentina. Gli elettrodi utilizzati nelle prove sono prodotti dalla SGL (GFA5 SGL-Carbon Group, Germany) mentre la membrana è della Fumatech con uno spessore di 60 μm .

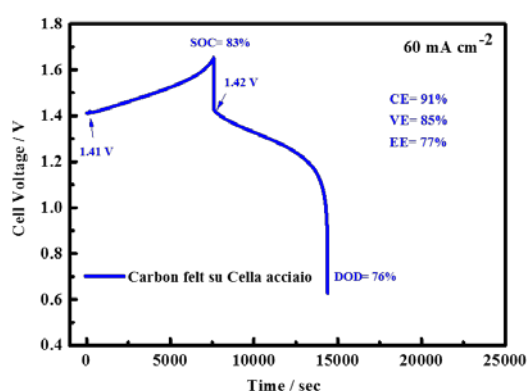
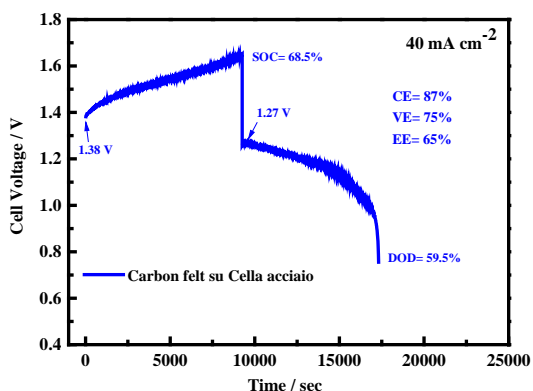
Tabella 4. Spessori dei componenti utilizzati per i test elettrochimici.

	PIATTO SENZA SERPENTINA	PIATTO CON SERPENTINA	
	Spessore [mm]	Spessore [mm]	
GASKET (PTFE ESPANSO)	3	3	0.5
ELETTRODO	4.6	4.6	0.2
PIATTO	7	7	7

Il piatto senza serpentina è stato testato solo con l'elettrodo di spessore maggiore poiché quello più sottile ha generato grosse perdite di carico con conseguente malfunzionamento delle pompe. Le migliori prestazioni della batteria sono state registrate con la configurazione di cella senza serpentina che ha permesso di raggiungere livelli di SOC e DOD maggiori rispetto al piatto con serpentina.

In conseguenza, tutte le prove di valutazione riportate di seguito sono state eseguite con la configurazione senza serpentina avente uno spessore di elettrodo iniziale di 4.6 mm.

I test elettrochimici condotti con i piatti di acciaio hanno mostrato inizialmente delle buone prestazioni che però non si sono mantenute costanti nel tempo. In dettaglio, la seguente figura mette a confronto le curve di carica/scarica di questa tipologia di cella a 40/60/80/120 mA. Le migliori prestazioni sono raggiunte ad una corrente di 60 mA/cm² dove si sono registrati valori di SOC e DOD rispettivamente del 83% e del 76%. In questo caso, le tensioni di inizio carica e di inizio scarica sono molto simili e i parametri di VE e EE risultano i più alti rispetto alle altre condizioni operative. Dopo alcuni cicli di carica /scarica, le celle hanno subito un decadimento delle prestazioni attribuibile all'attacco chimico verso il metallo da parte dell'acido solforico contenuto nella soluzione e alla tensione di lavoro (0.8-1.65 V). Le analisi chimico fisiche effettuate sull'elettrolita hanno confermato la presenza di ioni metallici rilasciati dell'acciaio e probabilmente responsabili del decadimento delle prestazioni della batteria. I valori degli ioni metalli rivelati nelle soluzioni sono stati rispettivamente di < 0.1 mg/l in V⁺⁴, < 0.1 mg/l di cromo e 67.4 mg/l di ferro in V⁺³. Gli ioni metallici infatti, danneggiano la funzionalità della membrana riducendole la capacità di trasporto ionico.



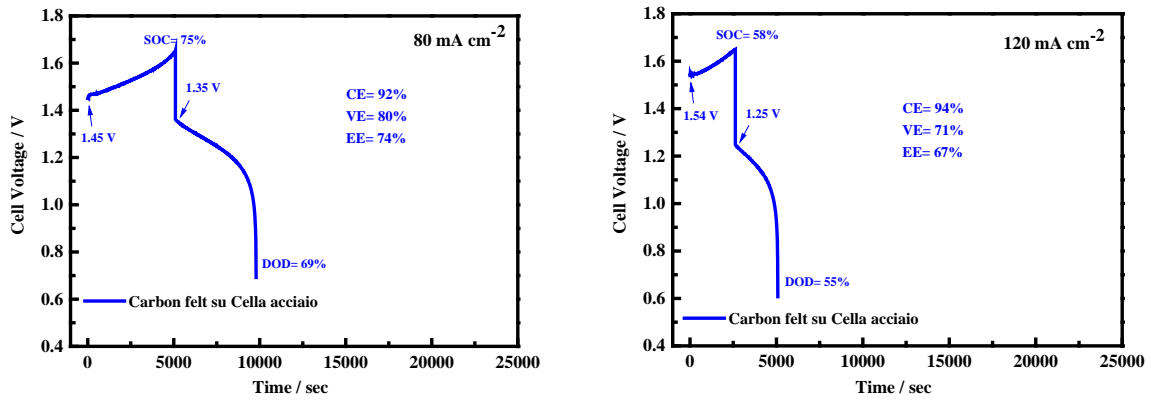


Fig. 9 Cicli di carica/scarica della cella in acciaio.

Il calo di prestazioni nel tempo della cella in acciaio è mostrato nella seguente figura dove sono messe a confronto il SOC e DOD a 60 mA/cm² dopo 1, 15, 30 e 50 cicli di carica/scarica; il SOC iniziale del 83% ottenuto nel 1° ciclo scende al 51% durante il 50° ciclo mentre il DOD dal 76% al 48%.

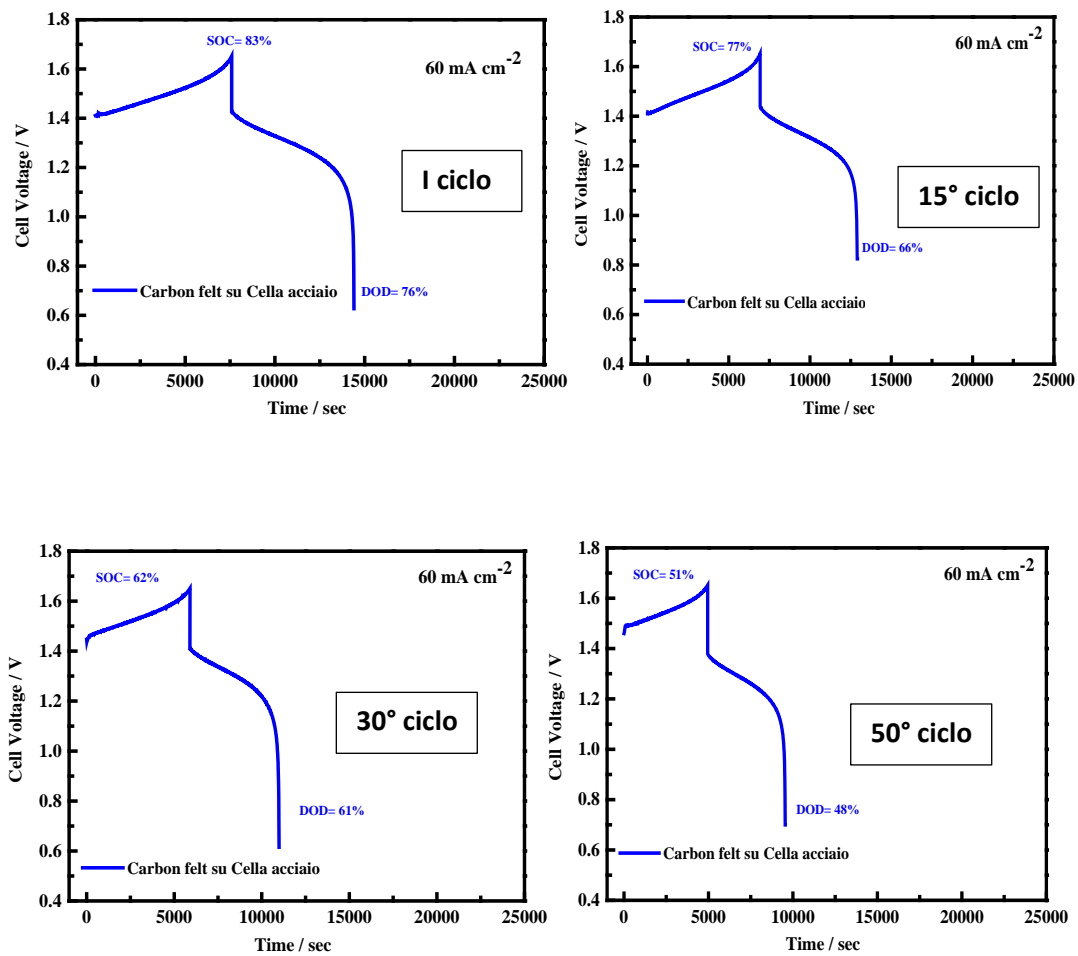


Fig. 10 Confronto di prestazioni a 60 mA/cm² della cella in acciaio dopo 1 e 50 cicli di carica/scarica

La tabella 5 riassume le prove eseguite con la cella in acciaio a differenti correnti e cicli di lavoro. Alla corrente di 80 ma/cm² si osserva una riduzione del SOC di circa il 33 % e del DOD del 36%.

Tabella 5. Decadimento delle prestazioni della cella in acciaio con il numero di cicli.

		Corrente di lavoro [mA/cm ²]		
		40	60	80
Numero cicli	1	SOC 87%-DOD 52%	SOC 83%-DOD 76%	SOC 75%-DOD 69%
	15	SOC 86%-DOD 65%	SOC 77%-DOD 66%	SOC 64%-DOD 58%
	30	SOC 68.5%-DOD 59.5%	SOC 51%-DOD 48%	SOC 45%-DOD 42%
	50	SOC 60%-DOD 52%	SOC 62%-DOD 61%	SOC 50%-DOD 44%

Le valutazioni della cella realizzata in grafite è stata eseguita testando differenti tipologie di grafite commerciale; le caratteristiche tecniche sono riportate in tabella 6. Le grafiti presentano densità variabili che vanno da circa 1.72 a 2 g/cm³ e differenti granulometrie. In dettaglio, la grafite di tipo 1 riporta una granulometria doppia rispetto alle altre e una maggiore porosità della grafite tipo 3.

Tabella 6. Specifiche tecniche delle grafiti testate nei cicli di carica/scarica.

	Densità [g/cm ³]	Dimensione grani [µm]	Resistenza elettrica in piano [µΩm]	Porosità [%]	Resistenza alla flessione [MPa]	Spessore piatto [mm]
Grafite tipo 1	1.8	40	15	17	35	7
Grafite tipo 2	1.9	20	12	9	50	7
Grafite tipo 3	1.72	15	12	15	45	7

Le grafite sono state testate con dei cicli di carica scarica alla corrente di lavoro di 80 mA/cm² come riportato in figura 11. I risultati ottenuti hanno evidenziato un diverso comportamento delle grafiti con una notevole influenza sulle prestazioni. La grafite di tipo 3 ha fatto registrare la prestazione peggiore con un SOC del 44% e un DOD del 27%. La curva migliore è stata ottenuta con la grafite tipo 2 con un SOC del 74% e un DOD del 70%. La grafite tipo 3 ha mostrato una prestazione intermedia ma decisamente inferiore alla grafite tipo 2. Dalle informazioni tecniche sulle grafiti testate e dai risultati sperimentali, è stato possibile formulare delle ipotesi sulle cause che hanno influenzato le prestazioni.

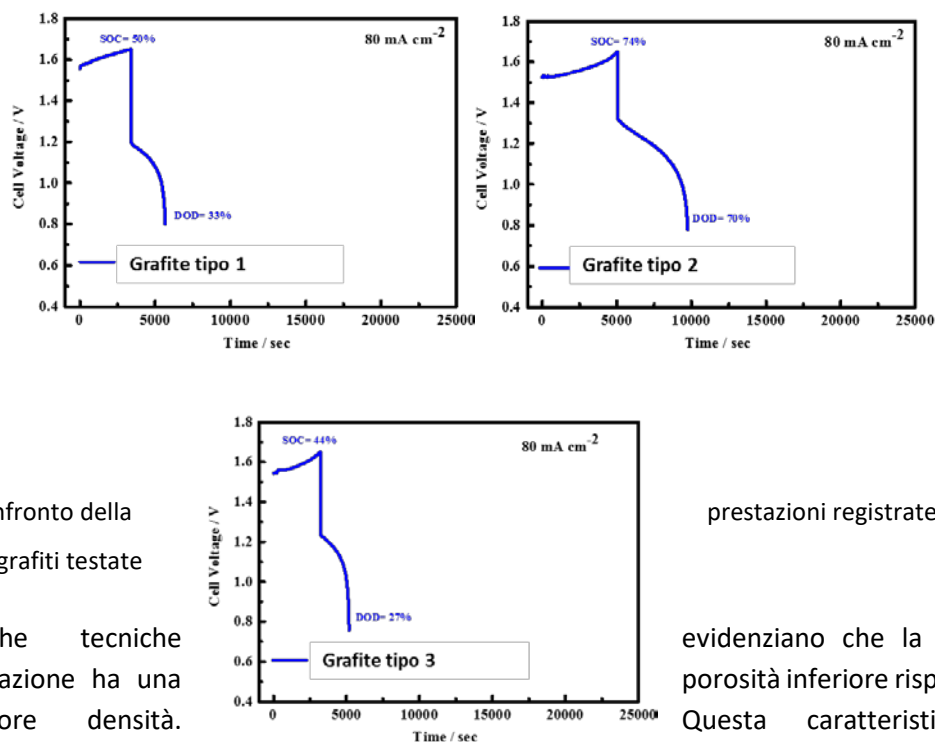


Fig. 11. Confronto della tipologie di grafiti testate

Le specifiche tecniche migliori prestazione ha una una maggiore densità. riscontrata anche durante i

piatti dopo aver lavorato. Le grafiti del tipo 1 e 3 infatti, hanno mostrato una evidente permeabilità alla soluzione di vanadio che è stata confermata anche dalla mancanza di soluzione nei serbatoi iniziali. La grafite tipo 3 ha una densità inferiore rispetto alla grafite 1 ma porosità simili e le dimensioni dei grani sono nettamente inferiori (15 vs 40 μm). Si deduce che anche la tecnica di compattazione incide sulla permeabilità finale della grafite. In dettaglio, sarebbe utile conoscere la tipologia di resine che vengono utilizzate per la compattazione. La resina infatti, può mostrarsi più o meno vulnerabile all’attacco chimico da parte della soluzione. Purtroppo, queste informazione non sono state fornite da parte dei produttori e lasciano aperte delle questioni su questo aspetto. L’evidenza sperimentale però, ha mostrato una correlazione tra l’assorbimento della soluzione di vanadio e il decadimento delle prestazioni delle grafiti. Nella tabella 7 sono riportate le prove registrate sulle grafiti con altri parametri prestazionali come la Energy Efficiency (EE), la Voltage Efficiency (VE) e la Coulomb Efficiency (CE). Le tensioni di inizio carica tra le grafiti sono molto simili tra loro mentre quelle di inizio scarica hanno uno scarto maggiore. Questo fenomeno evidenzia il cambiamento delle condizioni iniziali delle grafiti durante le fase di lavoro. Infatti, il SOC della grafite del tipo 1, pur essendo maggiore di quella del tipo 3 ha un V_{scar} inferiore. Questo fenomeno evidenzia che la differenza tra le tensioni iniziali in fase di scarica non può essere solo attribuibile all’assorbimento della soluzione da parte della grafite ma anche ad un cambiamento delle proprietà chimico fisiche della grafite; probabilmente ad un aumento della resistenza elettrica.

prestazioni registrate per le diverse

evidenziano che la grafite con le porosità inferiore rispetto alle altre e Questa caratteristica è stata test attraverso l’analisi viva dei

Tabella 7. Confronto di prestazioni tra le tipologie di grafite testate.

Campioni	Corrente di carica/scarica	EE (%)	VE (%)	CE (%)	SOC (%)	DOD (%)	Vcar	Vscar
Grafite tipo 1 Soluzioni 1M	80 mA cm ⁻²	45	67	66	50	33	1.55	1.19
Grafite tipo 2 Soluzioni 1M	80 mA cm ⁻²	70	75	94	74	70	1.52	1.32
Grafite tipo 3 Soluzioni 1M	80 mA cm ⁻²	36	58	61	44	27	1.54	1.24

Al fine di valutare l'influenza della soluzione sulle prestazioni della grafite è stato condotto un ulteriore test. La migliore grafite tra quelle testate in precedenza è stata sottoposta ad un prova di durata aumentando la capacità dei serbatoi a parità di corrente di carica/scarica. In particolare, il volume iniziale delle soluzioni utilizzate per le prime prove è stato incrementato di 1.6 volte, passando quindi da 30 a 48 ml. In questo modo, è stato aumentato il tempo di permanenza della soluzione a contatto con i piatti di grafite. Nella seguente figura sono confrontate le due prove eseguite sulla grafite di tipo 2. Nella prova con 48 ml il SOC del 67% è stato raggiunto dopo circa 7500 secondi mentre nella prova con 30 ml il SOC del 74% è stato ottenuto dopo circa 5000 secondi. Il maggior tempo di permanenza della soluzione a contatto con la grafite ha causato un maggior assorbimento e una maggiore alterazione delle proprietà della grafite che si è tradotto in una riduzione del volume delle soluzione e una diminuzione delle prestazioni.

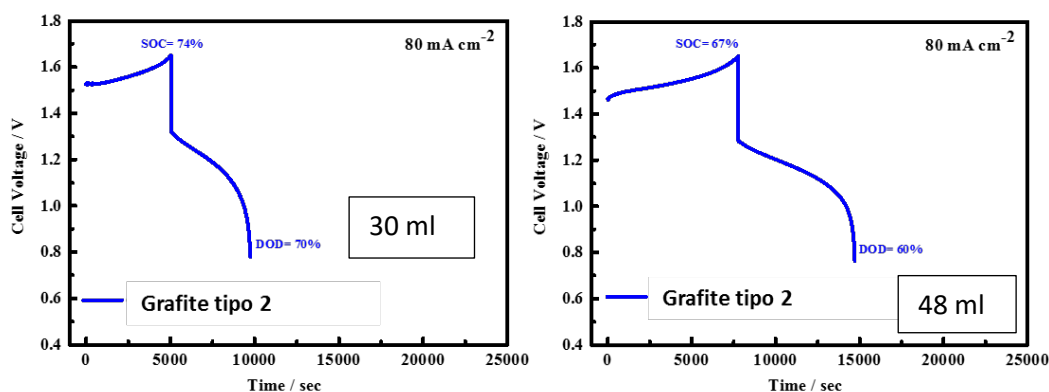


Fig. 12 Confronto di carica/scarica tra la grafite di tipo 2 con volumi di soluzioni iniziali differenti; 30 e 48 ml

L'assorbimento della soluzione causa una riduzione della capacità della batteria mentre l'aumento della resistenza un peggioramento delle prestazioni elettrochimiche della cella.

Attualmente la tipologia di grafite che è stata individuata come la migliore (grafite del tipo 2) ha permesso di ottenere dei buoni risultati in termini di prestazioni e stabilità. Tuttavia, sono necessari ulteriori studi per capire meglio il fenomeno della permeabilità della soluzione di vanadio nella grafite e come ridurre i fenomeni ad esso collegati.

Stato dell'arte

La finalità della presente attività è rivolta all'indagine delle performance ed del decadimento dei diversi chimismi delle batterie litio quando utilizzate nei servizi di regolazione della rete elettrica. In letteratura esistono numerosi studi sulle cause principali di degradazione dei diversi chimismi ma, solitamente, tali studi adottano profili di ciclabilità per applicazioni in autoveicoli oppure classici cicli di carica/scarica per applicazioni stazionarie. Al contrario, ad oggi non risultano indagini in merito ad applicazioni per il bilanciamento di reti. La diversa ciclabilità necessaria a queste applicazioni potrebbe comportare una risposta dei sistemi a batteria differente a quanto finora emerso per le altre applicazioni. Dunque, manca uno scouting e trade-off tra le tecnologie di accumulo basate sui diversi chimismi del litio, quali LiNiMnCoO₂, LiMnOx, LiNiOx, Litio nanofosfati e Litio polimeri, necessari a soddisfare le richieste per la regolazione dei parametri della rete elettrica. In letteratura si denota in particolare la mancanza di protocolli di test accelerati.

Obiettivi

L'attività è stata rivolta alla caratterizzazione di sistemi di accumulo avanzati state-of-art di batterie litio ione. Più dettagliatamente, si è operato all'individuazione di procedure di caratterizzazione adatte alla definizione di una o più tecnologie al litio ione utilizzabili nel bilanciamento di rete. Il lavoro svolto ha visto la raccolta di dati elettrochimici e chimico-fisici utili per stabilire la linea di base per l'attività successiva di confronto tra le varie tecnologie di batterie al litio. I dati elettrochimici offrono un confronto reale, in termini di efficienza e ciclabilità, tra i vari chimismi delle batterie. I dati chimico-fisici consentono di individuare le cause principali di degrado ed di fine vita, relativo ai materiali utilizzati. Tali informazioni risultano utili in una fase successiva per indirizzare la ricerca verso il miglioramento dei materiali fino ad oggi utilizzati. Lo scopo è ottenere una matrice che tenga in considerazione i chimismi e le prestazioni, riferite allo specifico servizio di rete selezionato, definendo dei protocolli di test.

Risultati conseguiti

Le batterie oggetto di indagine sono state dapprima sottoposte a cicli di condizionamento elettrico ed analisi elettrochimiche attraverso test di impedenza complessa. Questa fase ha permesso di misurare e calcolare i principali parametri di ogni singola batteria: capacità, energia, tensione a circuito aperto (Voc), efficienza energetica e amperometrica, resistenza in serie (Rs) e resistenza al trasferimento di carica (Rct). Successivamente, le batterie sottoposte a condizionamento sono state disassemblate in glove-box e sottoposte ad indagini chimico-fisiche al fine di individuare la composizione e la morfologia dei materiali. Tali caratterizzazioni sono fondamentali per comprendere al meglio la correlazione tra degradazione chimico-fisica e perdita di efficienza elettrica (CNR ITAE).

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Task 1.3.1 Caratterizzazione chimico-fisica di campioni di celle litio-ione fresh

La scelta dei chimismi si è indirizzata su tre tipologie oggi largamente diffuse, ovvero litio polimeri, litio ferrofosfati e litio ossidi misti, intendendo, per queste ultime, batterie realizzate con chimiche a base di ossidi misti di nichel, manganese e cobalto. Prima di procedere alle analisi chimico-fisiche, le batterie sono state sottoposte ad un adeguato condizionamento elettrochimico, i cui risultati si rimandano alla D1.8. Brevemente si ricorda che le fasi relative al condizionamento hanno previsto per ogni tipologia di batteria,

cinque cicli completi di carica/scarica ad una corrente (C-rate) prestabilita. Alla conclusione dei cicli di carica/scarica si è provveduto a ricaricare completamente le batterie preparando così i campioni alla successiva analisi dell'impedenza complessa.

Dopo il condizionamento, le batterie sono state disassemblate in glove-box e sottoposte ad indagini chimico-fisiche al fine di individuare la composizione e la morfologia dei materiali. La necessità di eseguire l'apertura delle batterie in glove-box nasce per evitare il contatto diretto del litio metallico con molecole come ossigeno ed acqua, presenti in atmosfera, con le quali tale elemento risulta altamente reattivo. Nonostante tali accortezze, una è stata oggetto di un cortocircuito. Al momento, si è deciso di sospendere il disassemblaggio delle batterie di capacità più elevata (BT64 e BT67), al fine di individuare una metodologia che consenta di agire in totale sicurezza per operatori ed apparecchiature.

Per l'esecuzione di tali analisi si sono adoperati un diffrattometro a raggi-X (XRD) Philips X-pert 3710 ed un microscopio a scansione elettronica dotato di spettroscopio a dispersione di energia (SEM-EDX) FEI XL30 SFEF. In Fig. 1 si riportano le immagini della batteria BT69 aperta in glove-box.

a **b** **c**

Fig. 1. Particolari batteria BT69; a) interno della batteria ad involucro aperto; b) elettrodo anodico; c) elettrodo catodico.

Le analisi SEM sono state condotte sui materiali elettrodi di cinque delle sette batterie sottoposte a condizionamento elettrochimico. Le immagini panoramiche condotte a 1kx di ingrandimento hanno mostrato una buona omogeneità per tutti i campioni analizzati (v. fig. 2). Su ogni elettrodo, positivo e negativo, sono state effettuate ulteriori ingrandimenti ed eseguite analisi EDX.

In Fig. 3 si riportano le microscopie relative agli anodi delle cinque batterie eseguite a differenti ingrandimenti. Come da attendersi, ogni batteria presenta, a vista, una morfologia differente dalle altre.

Le analisi EDX condotte su ogni anodo, al contrario delle immagini, hanno evidenziato una composizione più uniforme dal punto di vista chimico. Tutti gli anodi analizzati sono contraddistinti dalla presenza in percentuali variabili di carbone, ossigeno, fluoro e fosforo (v. fig. 4). La presenza di tali elementi è attribuibile alla composizione tipica di un elettrodo anodico per batterie a litio ioni. Infatti, un anodo per batterie a ioni di litio è composto da: grafite per l'intercalazione del litio; da un elettrolita a base di esafluorofosfato di litio (LiPF₆), disperso in miscele di carbonati organici come l'etilencarbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC), e da un legante come ad esempio il polivinilidenefluoruro (PVDF).

In Fig. 4 si riporta l'analisi EDX relativa all'anodo della sola batteria BT69, la quale risulta essere analoga, in termini qualitativi, alle analisi condotte sugli anodi delle altre tipologie di batterie investigate. Le variazioni in intensità dei singoli elementi, riscontrati nei vari spettri EDX effettuati sugli altri anodi dipende dalla quantità e dalla tipologia dei singoli materiali, selezionata dal singolo produttore per la loro fabbricazione. La presenza di rame in Fig. 4 è da attribuire al supporto, che funge anche da collettore di corrente, sul quale viene depositato il materiale anodico.

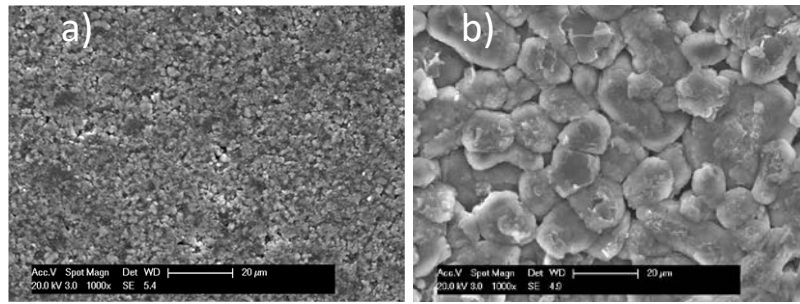


Fig. 2. Analisi SEM: a) panoramica a 1kx del materiale catodico della batteria BT68; b) panoramica a 1kx del materiale anodico della batteria BT63.

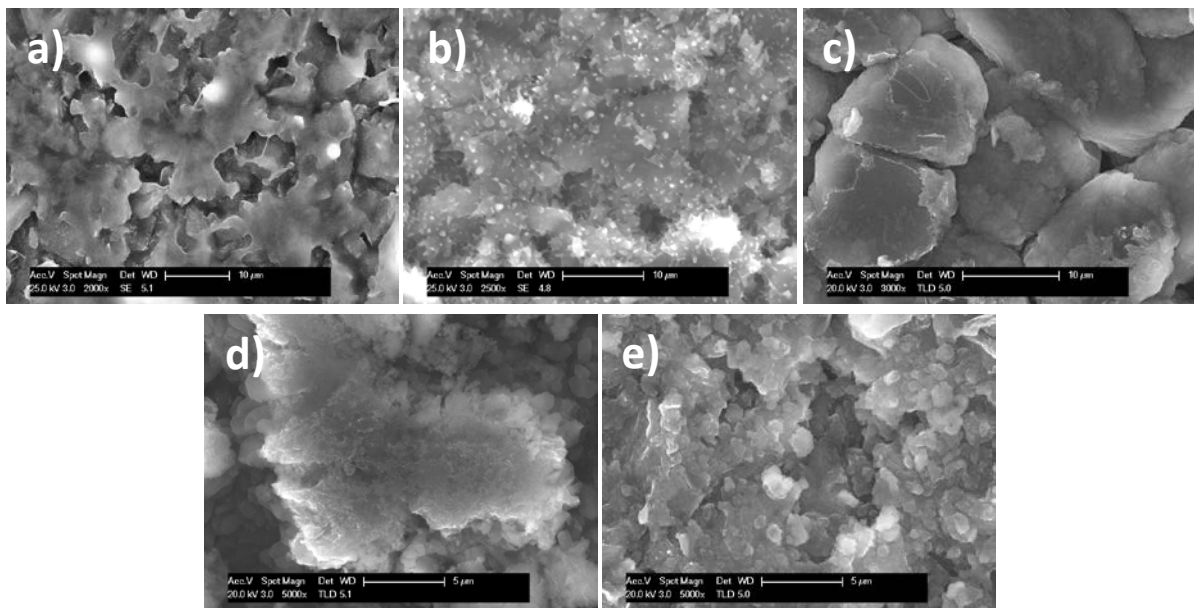


Fig. 3. Analisi SEM dei materiali anodici delle cinque batterie a differenti ingrandimenti: a) BT59 a 2.0kx; b) BT61 a 2.5kx; c) BT63 a 3.0kx; d) BT68 a 5.0kx; e) BT69 a 5kx.

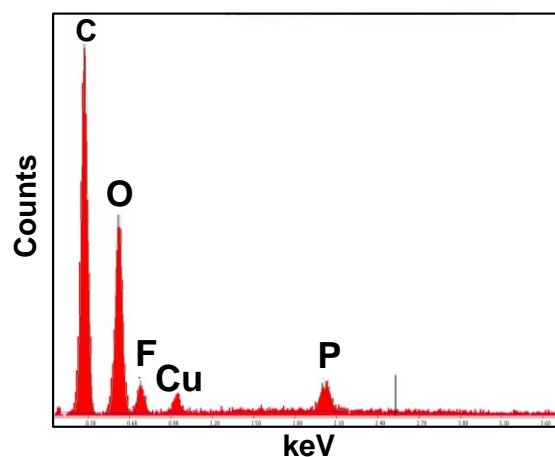


Fig. 4. Analisi EDX del materiale anodico della batteria BT59.

Analoghe analisi sono state condotte sul materiale catodico. La microscopia SEM, condotta a basso ingrandimento (150x) sul catodo della batteria BT69 a base di ferrofosfati (v. fig. 5a), ha evidenziato la presenza di piccole zone scure rispetto al resto dell'elettrodo. Aumentando l'ingrandimento a 10kx (v. fig 5b)

si può notare una netta separazione tra le due suddette zone. Sulla sinistra dell'immagine 5b si ha la presenza di materiale scuro e uniforme mentre, sulla destra si nota la presenza di particelle frastagliate più chiare. Le analisi EDX, condotte puntualmente sulle due distinte zone (v. fig. 6), hanno permesso di valutare la composizione di entrambe le aree. Lo spettro di figura 6a, relativa all'analisi EDX condotta sulla zona chiara, ha confermato che la composizione principale è a base di ferrofosfati (v. picco del ferro a 6.40keV). Mentre, l'analisi EDX effettuata sulla zona più scura (v. fig. 6b) ha messo in evidenza un maggiore contenuto di carbone (picco a 0.28keV), dovuto alla presenza di materiale grafittico adoperato per aumentare la conducibilità elettrica all'interno del catodo. Infine, come per gli anodi, il picco del fluoro a 0.68keV può attribuirsi alla presenza di elettrolita (LiPF_6) mentre, quella del carbone è attribuibile a materiale grafittico, a leganti ed a solventi organici.

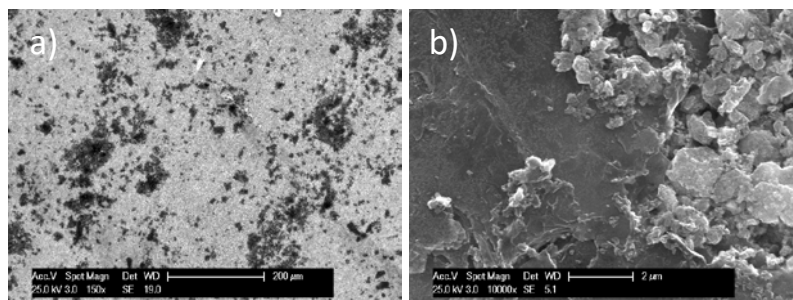


Fig. 5. Analisi SEM del materiale catodico della batteria BT59 a differenti ingrandimenti: a) panoramica a 150x; b) microscopia a 10kx.

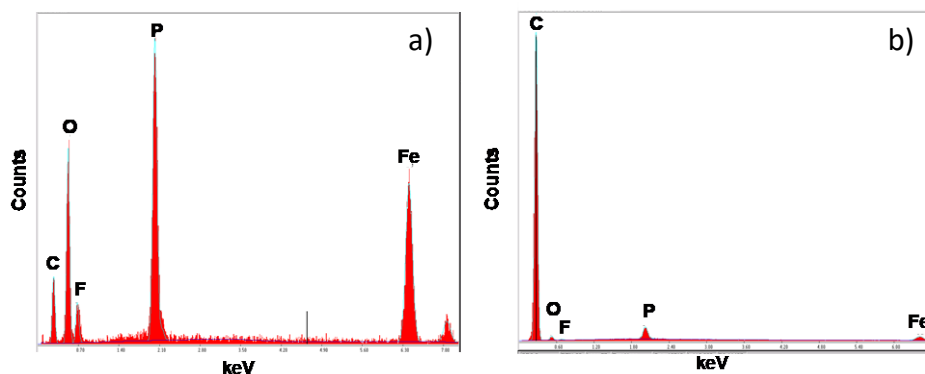


Fig. 6. Analisi EDX del materiale catodico della batteria BT59: a) EDX puntuale sulla zona chiara (dx) di figura 5b; b) EDX puntuale sulla zona scura (sx) di figura 5b.

In Fig. 7 si riportano le immagini SEM effettuate ad ingrandimenti differenti su diverse zone della batteria BT61 a base di ossidi misti (Ni, Co e Mn). In questo caso, le analisi EDX sono state condotte in modo puntuale su due diverse zone dell'elettrodo catodico (v. fig. 7b e 7c) che presentano forme e strutture differenti; forma sferica in figura 7b e forma quadrata in figura 7c.

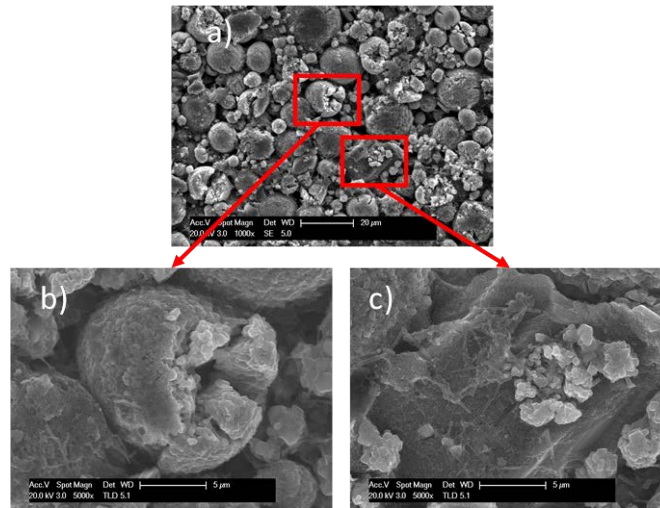


Figura 7. Analisi SEM del materiale catodico della batteria BT61; a) panoramica dell'area sottoposta ad indagine a 1kx di ingrandimento; b) particolare a 5kx del materiale catodico della batteria BT61 con forma sferica; c) particolare a 5kx del materiale catodico della batteria BT61 con forma squadrata.

Gli spettri dell'indagine EDX, eseguiti sulle due differenti particelle della batteria BT61, sono riportati in maniera dettagliata all'interno della specifica deliverable (D. 1.9). L'intensità dei picchi dei vari elementi varia in funzione della zona sottoposta ad indagine. La particella sferica, riporta una maggiore presenza di nichel rispetto al cobalto e manganese. L'analisi EDX condotta sulla particella più squadrata presenta invece un maggiore contenuto di cobalto rispetto agli altri due elementi (Ni e Mn). Tali risultati sono indicativi che il catodo di questa batteria sembra presentare una composizione a base di una miscela di almeno due composizioni di $Ni_xMn_yCo_zO_n$ ($0 \leq x, y, z, \leq 1$) con percentuali e morfologia differenti. Con riferimento alla batteria BT63, basata come la BT61, su di un chimismo a base di ossidi misti, le immagini SEM (v. fig. 8) hanno, anche in questo caso, permesso di notare la presenza di particelle con morfologia differente.

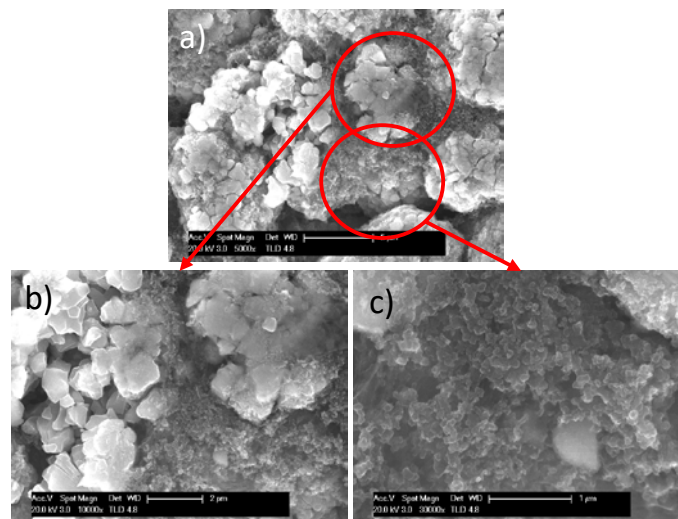


Fig. 8. Analisi SEM del materiale catodico della batteria BT63; a) panoramica dell'area sottoposta ad indagine a 5kx di ingrandimento; b) particolare a 10kx del materiale catodico della batteria BT63 con particelle di maggiore granulometria; c) particolare a 30kx del materiale catodico della batteria BT63 con particelle di granulometria più fine.

Infatti, dall'immagine di figura 8a si notano particelle con differente granulometria. Una granulometria maggiore si nota più dettagliatamente in figura 8b condotta a 10kx mentre, la microscopia di figura 8c,

eseguita a 30kx, evidenzia la presenza di particelle contraddistinte da una granulometria più fine rispetto a quelle riportate in figura 8b.

Le analisi EDX, riportate di seguito in Fig. 9, si riferiscono ad indagini puntuali condotte rispettivamente sulle particelle di grossa granulometria in Fig. 9a e sulle particelle con granulometria più fine in Fig. 9b. Dal confronto degli spettri delle due analisi EDX si nota: a) una minima variazione nel contenuto di ossidi misti, denotando in questo caso una maggiore omogeneità nella composizione elettrodica di tali ossidi a base di nichel, manganese e cobalto; b) un maggiore contenuto di carbonio nello spettro di Fig. 9b (picco a 0.28keV) indice del fatto che la granulometria più fine può essere attribuita a materiale di base carboniosa, introdotto per aumentare la conducibilità elettrica del catodo.

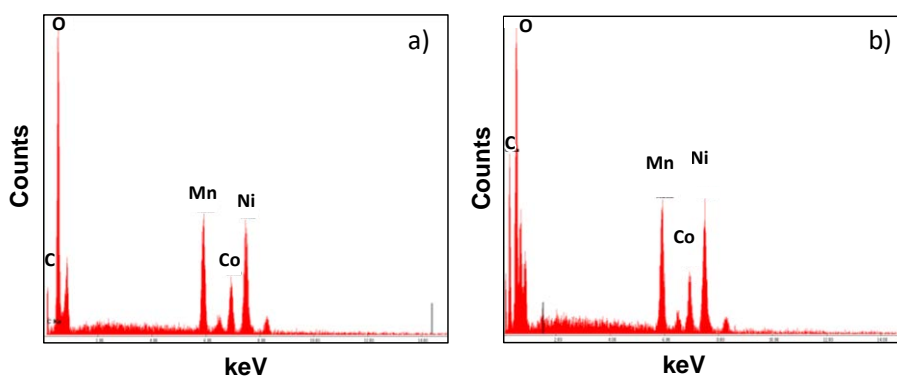


Fig. 9. Analisi EDX del materiale catodico della batteria BT63. a) analisi condotta sulla zona relativa all'immagine di fig. 9b; b) analisi condotta sulla zona relativa all'immagine di fig. 9c.

In Fig. 10 sono riportate le immagini SEM relative alla batteria BT68 a base di ferrofosfati. In questo caso, dalle microscopie condotte a vari ingrandimenti, non sono emerse significative variazioni in termini di morfologia. Il materiale catodico in questo caso si presenta abbastanza uniforme. Solo ad elevati ingrandimenti a 30kx (v. fig. 10b) si riesce a notare la presenza di particelle con morfologia e granulometria differente ovvero, particelle di dimensioni di circa $1\mu\text{m}$ incluse tra particelle di dimensioni molto inferiori. Lo spettro EDX relativo al catodo della batteria BT68 (v.d. D 1.9) conferma la composizione a base di ferrofosfati per questa tipologia di batteria.

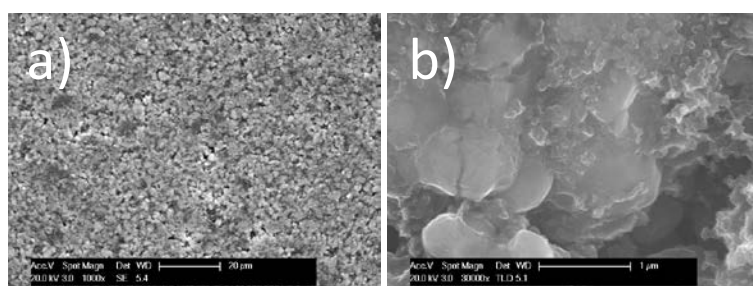


Fig. 10. Analisi SEM del materiale catodico della batteria BT68; a) panoramica dell'area sottoposta ad indagine a 1kx di ingrandimento; b) particolare a 30kx del materiale catodico.

Le microscopie SEM, a differenti ingrandimenti, della batteria BT69 sono riportate in fig. 11. Il materiale catodico di questa batteria si presenta uniforme nella morfologia delle particelle anche se, queste ultime,

variano leggermente nelle dimensioni. L'analisi EDX (v. D.1.9) conferma una omogeneità nella composizione chimica a base di ossidi misti con la presenza di nichel e cobalto.

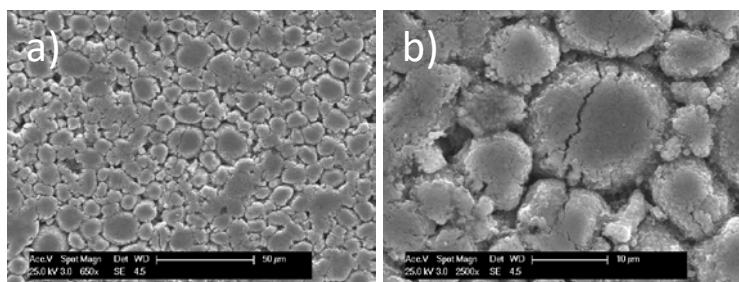


Fig. 11. Analisi SEM del materiale catodico della batteria BT69; a) panoramica dell'area sottoposta ad indagine a 1kx di ingrandimento; b) particolare a 30kx del materiale catodico.

Di seguito si riportano i risultati delle analisi XRD (v. fig. 12). Queste ultime hanno confermato quanto emerso nelle analisi EDX. In particolare le composizioni e le strutture degli elettrodi catodici a base di ossidi misti variano da batteria a batteria. Più dettagliatamente, le strutture presentano una struttura romboedrica per il nichel ossido. In funzione della tipologia di batteria, per l'ossido di cobalto le strutture variano tra cubica e monoclina mentre, per l'ossido di manganese si alternano tra cubica ed esagonale. Le batterie a base di ferrofosfati presentano tutte una struttura a base di heterosite. Infine, per gli anodi (non riportato) è evidente una composizione principalmente basata su strutture grafitiche con intercalazioni di ioni litio (es. LiC_6 , LiC_{12}).

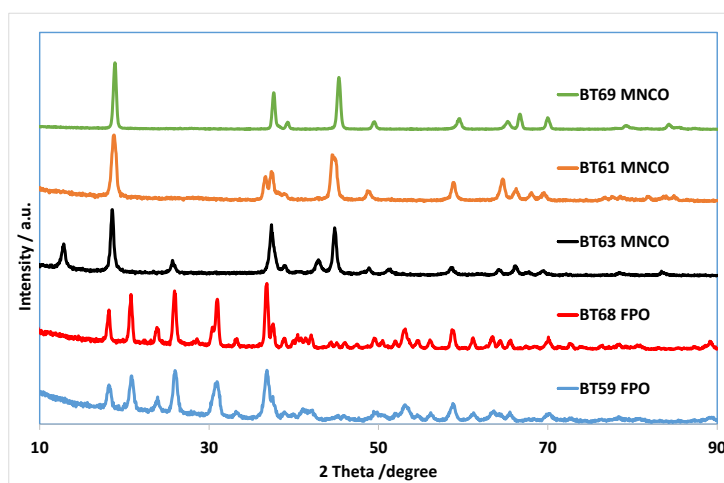


Fig. 12. Analisi XRD dei materiali catodici. FPO materiali catodici a base di ferrofosfati. MNCO materiali catodici a base di ossidi misti ($\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_n$ con $0 \leq x, y, z \leq 1$).

Le investigazioni chimico-fisiche condotte hanno permesso di individuare la composizione base di quasi tutte le batterie analizzate. Le problematiche riscontrate durante l'apertura di una delle batterie ha al momento ritardato le indagini chimico-fisiche su due delle sette batterie investigate. Saranno analizzate differenti soluzioni per il disassemblaggio di queste batterie in condizioni di massima sicurezza sia per gli operatori che per le apparecchiature adoperate. In ogni caso le indagini elettrochimiche (v. Deliverable 1.8) potranno permettere di ricavare dati sufficienti per individuare le tecnologie migliori per i servizi di bilanciamento di rete.

Le analisi chimico-fisiche effettuate potranno, eventualmente, permettere di correlare le cause principali del degrado elettrochimico con la composizione e la morfologia dei materiali utilizzati nella realizzazione

delle diverse tipologie di batterie. Tali informazioni potranno essere di notevole interesse per future attività di ricerca da condursi sui materiali.

Task 1.3.2 Test elettrochimici su diversi campioni di celle litio-ione

Le batterie commerciali sono state sottoposte a cicli di condizionamento elettrico ed indagini elettrochimiche attraverso l'analisi dell'impedenza complessa. Questa fase ha permesso di misurare e calcolare i principali parametri di ogni singola batteria: capacità, energia, tensione a circuito aperto (Voc), efficienza energetica e amperometrica, resistenza in serie (Rs) e resistenza al trasferimento di carica (Rct). In tabella 6 si riportano i dettagli delle batterie sottoposte ad indagine.

Tabella 6. Dettagli batterie da schede tecniche.

Batteria	Tensione nom. (V)	Capacità (Ah)	Descrizione	Chimismo
BT59	3.3	1.1	Celle cilindriche	Litio-nanofosfati
BT61	3.7	1.1	Celle cilindriche	Litio manganese
BT63	3.7	2.2	Celle cilindriche	LiNixOx
BT64	3.7	10.0	Celle prismatiche	Litio Polimeri
BT67	3.2	10.0	Celle cilindriche	LiFePO4
BT68	3.2	3.5	Celle cilindriche	LiFePO4
BT69	3.6	3.1	Celle cilindriche	LiNixOx

Per le prove elettrochimiche si è operato in una camera climatica e di sicurezza Angelantoni Discovery 600. La temperatura è stata impostata a 25 °C per tutte le prove. Per l'esecuzione dei test di ciclaggio e per le analisi di spettroscopia di impedenza complessa si è adoperato un potenziostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT302. Al fine di operare un adeguato condizionamento delle batterie, per ogni tipologia si sono effettuati cinque cicli completi di carica/scarica. I cicli di carica sono stati eseguiti operando dapprima in modalità galvanostatica ad una corrente (C-rate) prestabilita. Raggiunto il valore di tensione massimo (cut-off) della batteria si è operata una carica potenziostatica al valore massimo di tensione fino al raggiungimento di una corrente minima pari all'1% della C-rate. I cicli di scarica sono stati effettuati impostando lo strumento in modalità galvanostatica ad una corrente, pari ed opposta a quella impostata per la carica, fino al raggiungimento del valore minimo di cut-off. Tra ogni carica e scarica si è impostata una pausa pari a 10 minuti per la stabilizzazione della batteria. Alla conclusione dei cicli di carica/scarica si è provveduto a ricaricare completamente le batterie secondo la stessa procedura descritta in precedenza, preparando così i campioni alla successiva analisi dell'impedenza complessa.

I valori di C-rate, come anche i cut-off di tensione, sono stati ricavati dalle schede tecniche di ogni singola batteria. Si è deciso quindi, di adottare tali parametri durante le misure per non alterare, in questa fase, le condizioni ottimali di lavoro di ogni singola batteria.

In Fig. 13 si riporta il grafico tensione/corrente relativo al condizionamento di carica/scarica della batteria BT61.

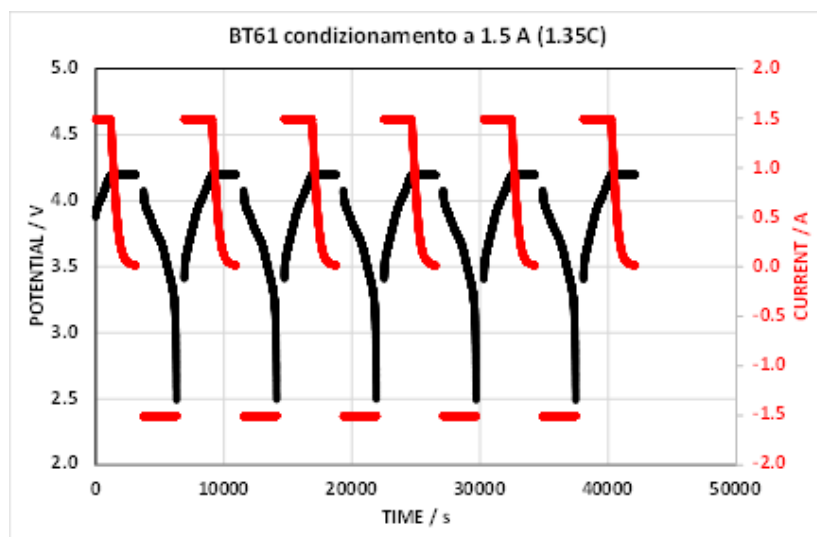


Fig. 13 Grafico V/I relativo al condizionamento della batteria BT61.

Dai test elettrochimici operati è stato possibile ricavare per ogni tipologia di batteria la capacità amperometrica ed energetica, l'efficienza amperometrica ed energetica e il Voc. Tali parametri sono riportati in tabella 7 nella quale si riportano anche i valori di capacità teorica e le correnti alle quali si sono operati i ciclaggi.

Tabella 7. Parametri elettrochimici delle batterie testate.

PARAMETRI	BATTERIA						
	BT64	BT59	BT67	BT68	BT61	BT63	BT69
Voltaggio nom. (V)	3.7	3.3	3.2	3.2	3.7	3.7	3.6
Capacità nom. (Ah)	10.0	1.1	10.0	3.5	1.1	2.2	3.1
Capacità misurata (Ah)	10.0	0.9	9.4	3.2	1.1	2.2	3.0
Cap Ener. Teor.* (Wh)	37.0	3.6	32.0	11.2	4.1	8.1	11.2
Cap Ener. misurata (Wh)	37.8	2.8	26.6	10.3	3.9	7.9	11.0
C-rate (C)	0.5	1.4	0.5	0.5	1.4	0.5	0.2
Corrente effettiva (A)	5.00	1.50	5.00	1.75	1.50	1.10	0.59
EFF. Energetica (%)	95.7	92.6	78.0	95.0	93.5	95.2	98.9
EFF. Amperometrica (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Voc** (V)	4.20	3.60	3.65	3.65	4.20	4.20	4.20
Chimismo***	A	B	B	B	C	C	C

* Intesa come prodotto tra tensione e capacità nominali; ** Misurato a batteria carica; ***A = polimeri; B = ferrofosfati; C = ossidi misti a base di Mn, Co, Ni.

Per tutte le batterie, tranne la BA67, l'efficienza energetica è risultata superiore al 90% e, come era da attendersi, aumenta al diminuire della C-rate applicata. Anche in questo caso, a parità di C-rate, le batterie litio polimeri e litio ossidi misti presentano prestazioni lievemente superiori alle altre. Infine, come ben risaputo per le batterie litio, l'efficienza amperometrica registrata è risultata per tutte pari al 100%.

Le prove condotte mettono in evidenza che le batterie basate su tecnologia litio polimeri (BT64) e litio ossidi misti (BT61, BT63, BT69) presentano, a parità di C-rate, prestazioni lievemente superiori a quelle litio ferro fosfati. Solo due delle batterie analizzate (BT67 e BT69) presentano valori differenti dalla media.

Considerando la capacità amperometrica si nota che le batterie basate su tecnologia litio ferfosfati presentano un rapporto tra capacità dichiarata e misurata inferiore all'unità (tra 0.8 e 0.9) mentre per le altre due tecnologie tale valore è pari ad 1. Stesso andamento si registra per la capacità energetica, ovvero dal rapporto tra capacità energetica teorica e misurata. E' da precisare però, che in quest'ultimo caso la capacità teorica non è riportata nelle schede tecniche ma è stata ottenuta dal prodotto tra tensione e capacità nominali.

Anche se è necessario attendere i dati conclusivi dell'indagine per una più sicura valutazione, una iniziale analisi prestazionale delle varie batterie può essere estrapolata dai dati finora ottenuti.

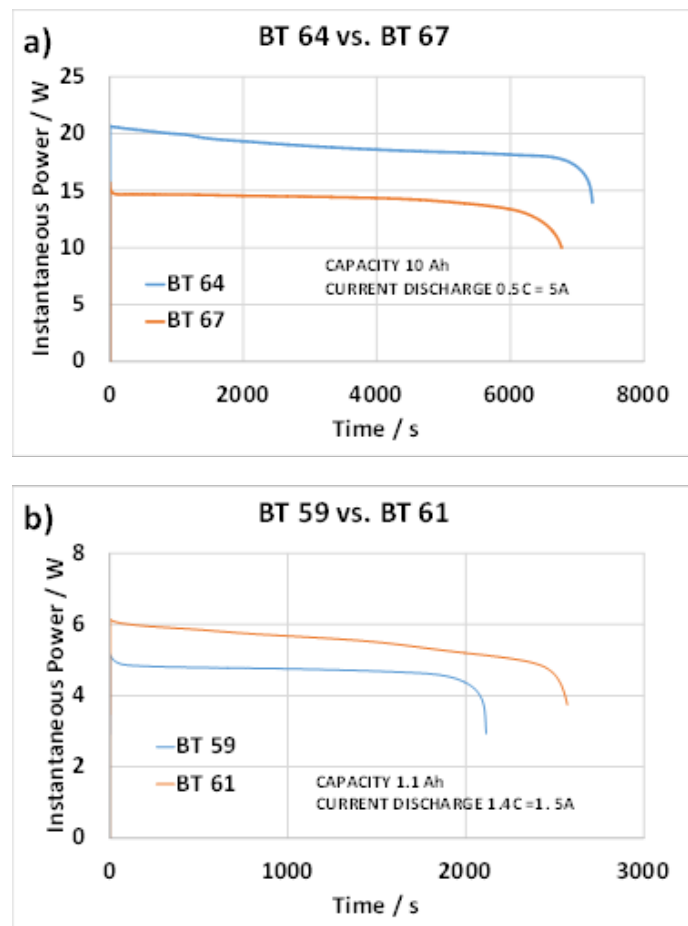


Fig. 14. Confronto della potenza istantanea erogata. a) batterie BT64 e BT67; b) batterie BT59 e BT61.

Il primo aspetto che si può valutare è il profilo nel tempo della potenza istantanea erogata. E' ben noto infatti che per i sistemi ausiliari di potenza è quasi sempre preferibile avere una erogazione costante nel tempo della potenza richiesta

In fig.14 si riportano i profili della potenza istantanea erogata durante la quinta ed ultima fase di scarica del condizionamento di quattro delle diverse batterie investigate. Per comodità illustrative, le batterie sono

stati raggruppate in due differenti grafici (fig. 14a e 14b) in funzione del valore della capacità amperometrica dichiarata. La figura 14a riporta i dati relativi alle batterie BT64 e BT67, dotate entrambe della maggiore capacità amperometrica (10Ah) e condizionate entrambe con correnti di scarica pari a 0.5C (5A). Il profilo della potenza istantanea erogata evidenzia che la batteria BT64 basata sulla tecnologia polimerica fornisce, come ben noto, una maggiore potenza in virtù di una più alta finestra operativa in termini di potenziale elettrico rispetto alla batteria BT67. Analizzando i profili di potenza si nota invece una erogazione più costante, nella prima ora (3600 s) di scarica, della batteria ai ferfosfati. Simile andamento si registra confrontando le batterie BT59 e BT61 (v. fig. 14b) dotate entrambe di una capacità di 1.1 Ah e condizionate ad una corrente uguale pari a 1.4C (1.5A). Anche in questo caso l'erogazione più costante, nella prima mezz'ora (ca. 1800 s), viene erogata dalla batteria basata su ferfosfati mentre la maggior potenza viene erogata dalla BT61 basata su tecnologia ad ossidi misti.

Dai profili di potenza istantanea erogata delle altre tre batterie, BT 63, BT 68, BT 69, al momento, non è possibile fare una iniziale comparazione a causa delle differenti capacità amperometriche possedute dalle stesse e dai diversi valori di corrente utilizzati per il loro condizionamento.

Un altro dato utile ad una prima valutazione sempre relativo alle 4 batterie dotate di simile capacità amperometrica e sottoposte a correnti uguali per il condizionamento (BT64 e BT67; BT 59 e BT 61) è il valore netto di energia totale erogata durante la scarica. Tal valore per le batterie basate su tecnologia ai ferfosfati risulta in entrambi inferiore del 30% rispetto sia alla tecnologia litio polimeri che a quella litio ossidi misti (v. fig. 15). Il minor valore di energia totale erogata deriva, ovviamente, dalla più bassa finestra operativa in termini di potenziale elettrico delle litio ferfosfati rispetto a quelle delle altre due tecnologie (litio polimeri e litio ossidi misti).

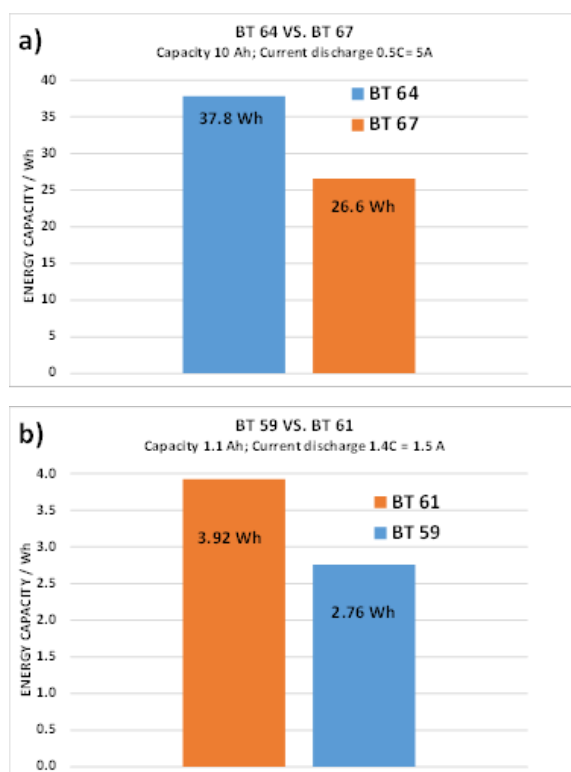


Fig. 15. Energia totale erogata. a) batterie BT64 e BT67; b) batterie BT59 e BT61.

Le batterie, una volta effettuato il condizionamento, sono state sottoposte ad analisi di spettroscopia di impedenza complessa (EIS). Le analisi EIS sono state eseguite sempre in condizioni di open circuit voltage (OCP) per cinque livelli di stato di carica (SoC): 100%, 75%, 50%, 25% e 0%. Da queste indagini è stato possibile

ricavare dati come la resistenza in serie e la resistenza al trasferimento di carica. Tali informazioni saranno utili durante i test di durata al fine di provare a correlare il livello di degrado delle batterie all'eventuale variazione di tali parametri nel tempo. In fig. 16 si riporta il grafico EIS relativo alla batteria BT63

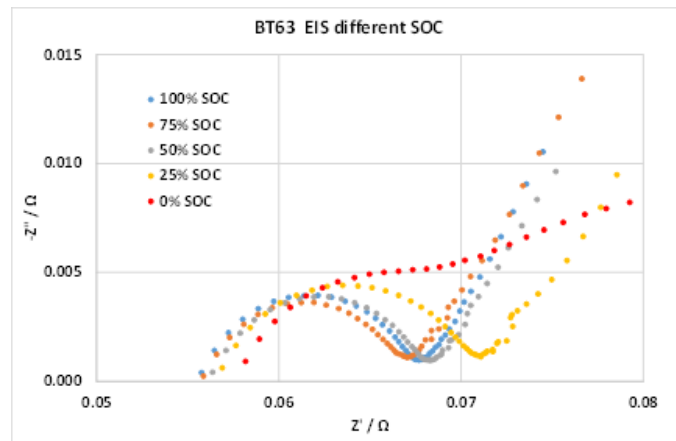


Fig. 16. Spettroscopia di impedenza complessa della batteria BT63 a differenti stati di carica.

In fig. 17a si riportano i valori delle resistenze in serie (R_s) misurate al 50% di SoC di tutte le batterie tramite spettroscopia di impedenza complessa. La resistenza in serie rappresenta la resistenza al trasferimento elettrico (elettroni e ioni) interno alla batteria tra i due poli. Anche se essa dipende dalla somma delle singole resistenze dei diversi componenti della batteria (elettrolita, connettori, conducibilità elettrica dei materiali elettrodici, etc.) si può ricondurre il valore della R_s a quello dell'elettrolita visto che il contributo degli altri fattori risulta molto inferiore. Tale misura può essere utile nella fase successiva di caratterizzazione al fine di valutare eventuali degradazioni dell'elettrolita, o di altri componenti, all'interno delle batterie.

In fig. 17b sono invece rappresentati i valori della resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) ottenuti ai diversi stati di carica delle batterie. Il valore della R_{ct} rappresenta un parametro cinetico delle reazioni che avvengono all'interno delle batterie. Un valore di R_{ct} più basso rispetto ad un altro è indice, a grandi linee, di una migliore cinetica chimica dell'intero sistema. Quello che si evidenzia dai profili di R_{ct} delle diverse batterie è che, come atteso, il valore assoluto diminuisce passando dal 100% al 75 % di SoC. Si ha, quindi, un valore pressoché stabile tra il 75% e il 25% di SoC, per poi registrare nuovamente un aumento della R_{ct} a batteria scarica (0% di SoC).

Vista la minima differenza dei valori ottenuti tra le diverse batterie, al momento non è possibile poter effettuare una valida comparazione tra loro. In ogni caso, una variazione della R_{ct} nel tempo potrebbe permettere, nella fase successiva di studio, di valutare anche il grado di decadimento delle batterie dal punto di vista cinetico.

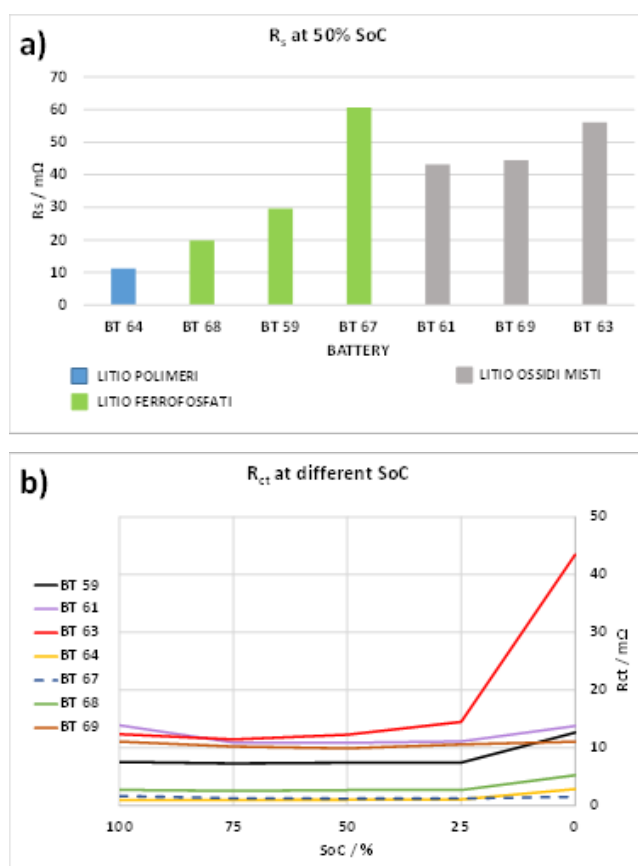


Fig.17. Analisi di spettroscopia di impedenza complessa. a) R_s delle diverse batterie al 50% di SoC; b) R_{ct} delle diverse batterie a diversi stati di SoC.

Le batterie una volta caratterizzate elettrochimicamente sono state disassemblate in glove-box e sottoposte ad analisi chimico-fisiche (v. Deliverable D.1.9, CNR ITAE).

Le indagini elettrochimiche hanno permesso di ricavare i parametri principali di tutte le batterie investigate. Tali dati rappresentano la linea di base per i successivi test di durata.

Tale caratterizzazione rappresenta il primo step per la successiva attività di confronto, tra le varie tecnologie a ioni di litio, per il loro utilizzo nei servizi a supporto delle reti elettriche. Tale attività potrà essere utile nel contribuire ad individuare le tecnologie più adatte per i servizi di bilanciamento di rete grazie alla determinazione del degrado prestazionale delle varie batterie.

WP1.4 Sviluppo di materiali e componentistica per batterie metallo-aria. (CNR ITAE, CNR IRC, UNINA)

Stato dell'arte

Le batterie Ferro-aria operanti a bassa temperatura con elettrolita alcalino garantiscono ottime prospettive di utilizzazione grazie ai valori teorici di capacità specifica (nominale fino a 960 Ah/kg), di elevate densità di energia (fino a 400 Wh/kg), costi ridotti (100 €/kWh) ed elevati requisiti di sicurezza. Ancora oggi, le maggiori criticità e dunque i maggiori limiti che ne ostacolano l'introduzione sul mercato riguardano la ciclabilità (stabilità) nel tempo, la limitata capacità, principalmente dovuta alla reazione parassita di evoluzione di idrogeno, che avviene sull'elettrodo di Ferro durante la carica, e alla scarsa utilizzazione della materia attiva (che è miscelata con carbone per aumentarne la conducibilità elettrica), e gli elevati sovrapotenziali richiesti

per le reazioni di riduzione ed evoluzione dell'ossigeno (elettrodo positivo). Per le batterie Fe-aria di nuova generazione, l'ottimizzazione delle caratteristiche dei materiali in termini sia di chimismo che di morfologia insieme ad una appropriata configurazione di cella 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.

Per l'alta temperatura si tratta di ridurre le reazioni di passivazione e migliorare l'efficienza faradica.

Obiettivi

Per quanto concerne l'attività sui materiali elettrodici per applicazione in batteria ferro-aria a bassa temperatura (Task 1.4.1 ed 1.4.2.), l'obiettivo è la sintesi e la caratterizzazione di materiali a basso costo, preparati tramite elettrospinning e costituiti principalmente da ossidi a base di cobalto, nickel, ferro supportati su nanofibre di carbone. Nello specifico, la finalità è rivolta alla sintesi e caratterizzazione di ossidi di ferro aventi una struttura cristallografica opportuna (per esempio ematite) e con dimensioni di particelle tali da garantire un buon compromesso in termini di prestazioni e stabilità ai cicli di operazione (30-50 nm). Per quanto concerne l'elettrodo positivo (ad ossigeno), si punta alla riduzione dei sovrapotenziali per le reazioni di riduzione ed evoluzione di ossigeno ed alla riduzione dei costi associati all'utilizzo di metalli nobili (come il Pd usato nel precedente programma di ricerca).

I risultati attesi al termine di questa attività progettuale possono essere riassunti nei seguenti punti:

- messa a punto di materiali nanostrutturati per la realizzazione di elettrodi di ferro e ad aria operanti a bassa temperatura in elettrolita alcalino;
- ottenimento di capacità superiori a 500 mAh/g_{Fe} per l'elettrodo di Ferro;
- ottenimento di correnti per la riduzione e l'evoluzione di ossigeno superiori a 500 mA cm⁻² in elettrolita alcalino a T < 80°C;
- dimostrate caratteristiche di ciclabilità (20-30 cicli);
- sintesi di materiali avanzati a base di carbonio e di ibridi nanostrutturati mediante protocolli di sintesi solvotermica;
- definizione delle proprietà di trasporto elettrico dei materiali, evidenziandone le eventuali correlazioni con le proprietà morfologiche, le caratteristiche chimico-fisiche, i processi di sintesi, e verificando che l'elevata area superficiale.

La tecnologia ferro aria operante ad alta temperatura nasce dall'esigenza di superare dei limiti offerti dalla medesima tecnologia operante a bassa, quali la formazione di strati passivanti sulla superficie del ferro con conseguente aumento della resistenza della cella, e diminuzione dell'efficienza di utilizzazione del ferro. L'interesse è rivolto a temperature comprese tra 800 °C e 500°C. Le batterie operanti a queste temperature possono utilizzare calore di scarto e risultano meno influenzate dalle condizioni ambientali. Relativamente all'attività sulla batteria Fe-aria ad alta temperatura (Task 1.4.3 ed 1.4.4.) si riassumono di seguito in maniera puntuale gli obiettivi prefissati da progetto:

- Messa a punto di processi ceramici per la formatura di batterie complete Fe-aria ad ossidi solidi operanti ad alta temperatura e caratterizzazione elettrochimica;
- Ottenimento di densità di energia per la batteria ad ossidi solidi superiori a 250 mWh/g a 650 °C con capacità superiore a 300 mAh/g;
- Ottenimento di densità di corrente per l'elettrodo ad ossigeno operante ad alta temperatura superiori a 500 mA cm⁻²;

- Ottenimento di una efficienza di voltaggio per la batteria ad ossidi solidi superiore al 70 % in presenza di una efficienza di corrente migliore del 60 %;
- Ciclabilità per la batteria ad ossidi solidi superiore a 100 cicli senza apprezzabile degradazione (<5%) per i parametri di capacità, tensione media ed efficienza faradica.

Risultati conseguiti

- Caratterizzazione elettrochimica di materiali elettrodi sintetizzati per Adams Fusion, electrospinning e processo solvotermico (CNR ITAE);
- Capacità per l'elettrodo di ferro superiori a 500 mAh/g_{Fe} con una dimostrata stabilità di almeno 20 cicli (CNR ITAE);
- Una densità di corrente maggiore di 500 mA cm⁻² è stata ottenuta sia per la ORR che per la OER con catalizzatori a basso costo (ossidi a base di nickel e cobalto preparati per electrospinning)
- Sintesi e caratterizzazioni chimico-strutturali di carbon black (CB) nanostrutturato (CB-PP e CB-SD) mediante processo solvotermico (CNR IRC);
- ossidazione solvotermica dei CB al fine di aumentarne la porosità e la polarità della superficie (CB24-PP, CB24-SID, CB24-PP-T (CNR IRC);
- sintesi e caratterizzazione chimico-fisica a partire da char ottenuti da carbonizzazione di biomasse reali (pula di riso, rice husk, RH) e di biomasse modello (fibre di cellulosa), rispettivamente (CNR IRC);
- misure di trasporto elettrico sono state effettuate su tutti i campioni prodotti opportunamente incrociati con misure morfologiche AFM), con caratterizzazioni di spettroscopia di impedenza. Test delle proprietà di trasporto elettrico e loro correlazione con le proprietà morfologiche dei materiali elettrodi investigati (UNINA).

L'attività prevista per le task 1.4.3 ed 1.4.4 ha portato al superamento degli obiettivi attesi da progetto, con l'ottenimento di una capacità specifica di 547 mAh g⁻¹, una energia specifica di 489 mWh g⁻¹. L'efficienza di tensione ottenuta è stata pari al 72 % mentre l'efficienza faradica del 66 % (CNR ITAE).

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Task 1.4.1 Messa a punto di materiali a base di Fe ed additivi (solfuri) in modo da aumentare la ciclabilità dell'elettrodo negativo in soluzione alcalina (CNR ITAE, CNR IRC, UNINA)

L'attività è stata indirizzata alla preparazione di elettrodi basati su ossidi di ferro, sintetizzati mediante Adams Fusion (Sali fusi), supportati su carbone, usando materiali carboniosi commerciali (Ketjenblack), caratterizzato da una elevata area superficiale. Il carbone è stato miscelato per via meccanica mediante macinazione in mulino planetario con l'ossido di ferro. Il materiale sintetizzato è stato caratterizzato fisico-chimicamente mediante diffrazione di raggi X (XRD), microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e microscopia elettronica a scansione (SEM) con spettroscopia a dispersione di energia a raggi X (EDX) (v.d. D. 1.10 A). L'ossido di ferro sintetizzato presenta una struttura di tipo "ematite" ed una dimensione media dei cristalliti pari a 35 nm. Gli elettrodi sono stati preparati mediante pressatura a caldo e sono stati analizzati in semi-cella utilizzando una configurazione a tre elettrodi (elettrodo di riferimento Hg|HgO, foglio di Ni come contro elettrodo ed elettrodo di lavoro), in una soluzione alcalina (KOH 6M) a temperatura ambiente facendo prove di carica/scarica galvanostatiche. La "rate" utilizzata per la carica e la scarica è stata equivalente a una C/5. Tutti gli elettrodi sono stati preparati per ottenere 75 mg di ferro metallico nell'elettrodo.

Diversi rapporti Ferro/Carbone sono stati considerati nella preparativa degli elettrodi, in modo da ottimizzare le prestazioni, in termini di capacità. In Tabella 1 sono riportati gli elettrodi preparati, con le diverse

percentuali dei vari componenti (Ossido di Ferro, Carbone ed additivo costituito da Bi₂S₃).

Tabella 1. Ossidi di ferro sintetizzati tramite la preparativa dei sali fusi (metodo Adams) con differenti rapporti in peso di ferro-carbone

Materiale	Composizione
Fe ₂ O ₃ /KB-AD-STM-01-46.5%-C	49.5 Fe ₂ O ₃ (≈34% Fe); 46.5 % C; 4% Bi ₂ S ₃
Fe ₂ O ₃ /KB-AD-STM-02-25%-C	71.0 Fe ₂ O ₃ (≈49.3% Fe); 25 % C; 4% Bi ₂ S ₃
Fe ₂ O ₃ /KB-AD-STM-03-10.5%-C	85.5 Fe ₂ O ₃ (≈59.3% Fe); 10.5 % C; 4% Bi ₂ S ₃

Tutti i compositi Ferro/Carbone con diverso quantitativo di carbone (46.5% C, 25% C e 10.5% C) presentano buone performance in termini di capacità, presentando valori oltre i 300 mAh g⁻¹_{Fe}. I compositi con percentuali di carbone di 25 e 10.5 % presentano valori più alti di capacità, oltre i 500 mAh g⁻¹_{Fe}. In Fig. 1 è riportata una curva di scarica, a titolo di esempio, per il campione con il 25% di carbone, in cui si raggiunge una capacità maggiore di 500 mAh g⁻¹_{Fe}, mentre nell’inset sono riportati gli istogrammi della capacità in funzione dei cicli sostenuti.

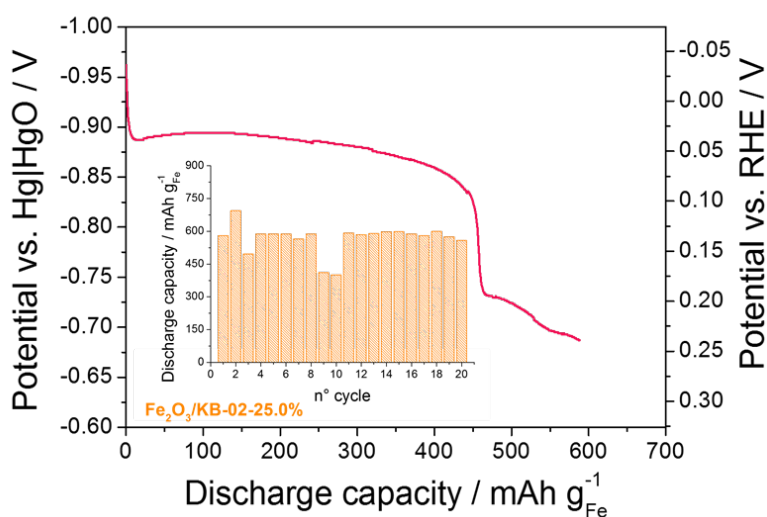


Fig. 1. Curva di scarica (C/5 rate) ed istogramma della capacità in funzione dei cicli (inset) per il campione preparato con sintesi Adams in presenza del 25% di carbone.

Task 1.4.2 Ottimizzazioni di catalizzatori bifunzionali per l’elettrodo ad aria in termini di prestazioni per le reazioni di riduzione ed evoluzione di Ossigeno sia di stabilità ai cicli in ambiente alcalino (CNR IATE, CNR IRC, UNINA)

Allo scopo di ridurre il sovrapotenziale per la reazione di evoluzione di ossigeno ed i costi associati all’utilizzo di un metallo nobile (come il Pd usato nel precedente programma di ricerca), l’attività per il PAR 2015 ha riguardato lo studio di materiali a più basso costo, costituiti principalmente da ossidi a base di cobalto e nickel, supportati su nanofibre di carbone (CNF), preparati per electrospinning. In particolare, in una prima fase, sono state preparate nanofibre di carbone contenenti ossido di cobalto (CoO) e cobalto metallico (Co), partendo da cobalto acetato (Co(OAc)₂) e poliacrilonitrile (PAN) come precursori. Il catalizzatore CoOCo/CNF è stato caratterizzato tramite diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica in trasmissione (TEM) ed a scansione (SEM), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e tramite analisi elettrochimiche in un

elettrodo a disco rotante (RDE) e in una semi-cella convenzionale a tre-elettrodi, depositando il materiale su un elettrodo a diffusione gas (GDE).

In fig. 2 sono riportati i diffrattogrammi del CoO/CNF e delle CNF preparate anch'esse per electrospinning.

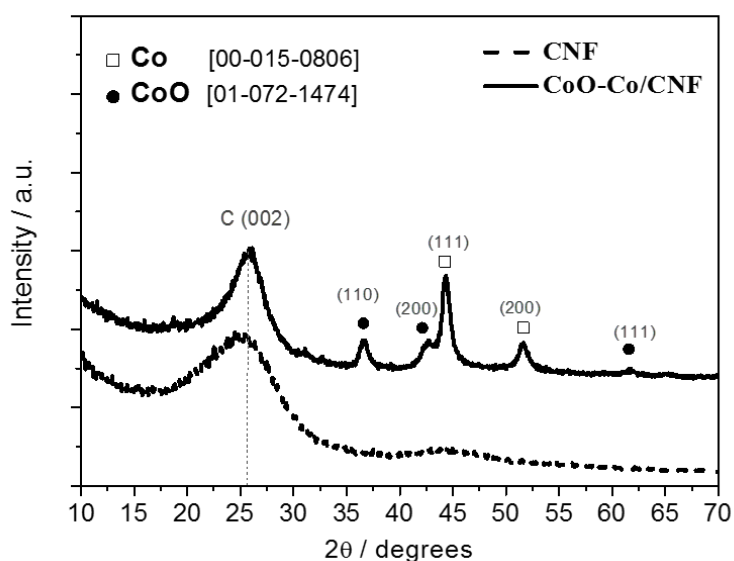


Fig. 2. Pattern di diffrazione per i campioni CNF e CoO-Co/CNF.

Dall'analisi XRD si evidenzia la struttura composta del CoO-Co/CNF caratterizzata dalla presenza di due fasi, quella metallica e quella del CoO monoclina. La presenza del Co metallico è dovuta alla riduzione carbotermica del CoO a 900°C in presenza di atmosfera inerte. Le dimensioni medie dei cristalliti sono state determinate dall'equazione di Debye-Sherrer, risultando circa 10 nm sia per la fase ossido che per quella metallica. La morfologia è stata analizzata tramite analisi SEM e TEM. La fig. 3 mostra alcune immagini TEM delle nanofibre, in cui si evidenzia una buona distribuzione delle particelle a base di Co sulla superficie. La dimensione media delle particelle misurata tramite TEM si è riscontrata pari a circa 12 nm, in buon accordo con gli XRD.

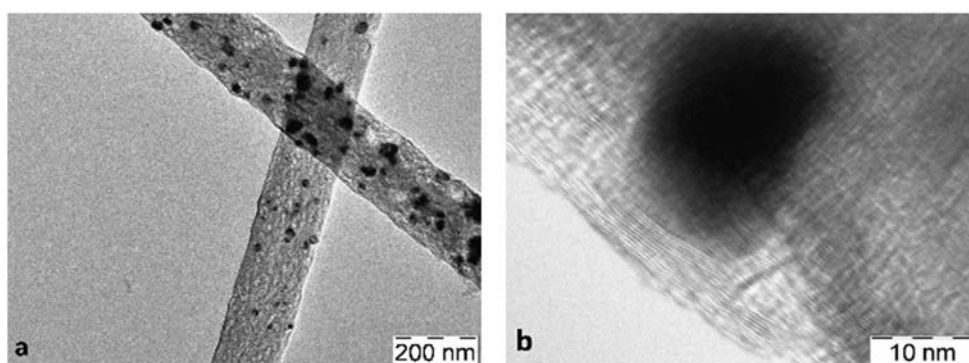


Fig. 3. Immagini al microscopio elettronico in trasmissione (TEM).

Il catalizzatore è stato caratterizzato elettrochimicamente sia in configurazione RDE che GDE, ed è stato confrontato con i catalizzatori a base di metalli nobili che costituiscono lo stato dell'arte per la reazione di riduzione dell'ossigeno (Pt/C) che per la reazione di evoluzione di ossigeno (IrO₂). Inoltre, sono state analizzate le prestazioni e la stabilità sulla base anche dei risultati ottenuti nel precedente programma di ricerca con il catalizzatore Pd/C.

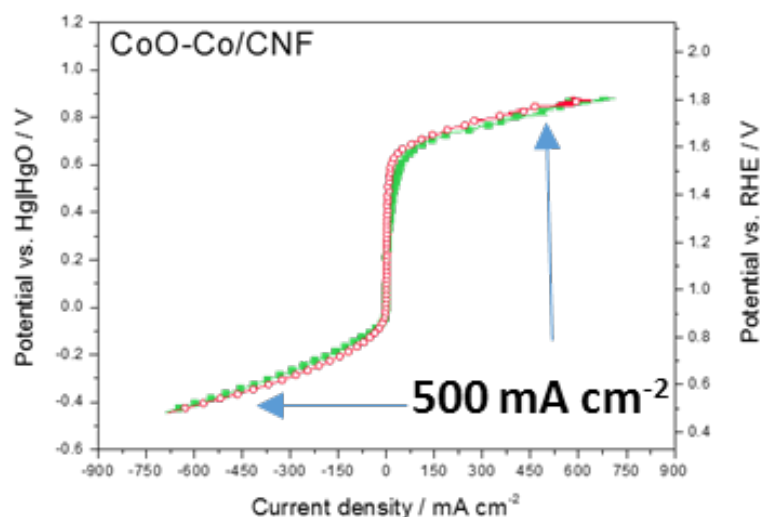


Fig. 4. Curve di polarizzazione per la ORR e la OER ottenute con il catalizzatore CoOCo/CNF prima e dopo “stress” test. Condizioni operative: flusso di O₂ durante la ORR e di N₂ durante la OER; scan rate: 5 mV s⁻¹; elettrolita: 6 M KOH.

La fig. 4 mostra le curve di polarizzazione per le reazioni di riduzione (ORR) ed evoluzione di ossigeno (OER), ottenute utilizzando come elettrolita una soluzione 6 M di KOH, simile a quella usata nelle batterie complete. Le prestazioni ottenute sono in linea con gli obiettivi prefissati; in particolare, una densità di corrente maggiore di 500 mA cm⁻² è stata ottenuta sia per la ORR che per la OER. Questo valore è stato ottenuto ad un potenziale minore rispetto al Pd/C per la ORR (quindi risulta meno performante), mentre per la OER si è ottenuto un miglioramento della prestazione rispetto al Pd/C (come riportato più avanti nel testo). Il catalizzatore è stato sottoposto a diverse procedure di “stress” per valutarne la stabilità. In particolare, visto che la reazione di evoluzione dell’ossigeno richiede condizioni operative caratterizzate da elevati voltaggi, sono state effettuate 5 polarizzazioni sino a 2 V vs. RHE e successivamente 50 cicli veloci (120 secondi ciascuno) a ±20 mA cm⁻². Le polarizzazioni eseguite dopo questi test sono riportate in fig. 4 in confronto con quelle iniziali. Come si evince, le performance rimangono pressoché inalterate dopo questo stress test, indicando una buona stabilità del materiale sintetizzato. Ulteriori test di stabilità sono riportati nella specifica D.1.10 A. Il catalizzatore CoOCo/CNF, oltre ad aver mostrato buone performance elettrochimiche in particolare per la reazione di evoluzione di ossigeno, si è rivelato stabile ai cicli di funzionamento, grazie alla struttura grafica del CNF.

Allo scopo di migliorare ulteriormente la performance, in particolare per la ORR, in modo da avvicinarsi alle prestazioni ottenute con il Pd/C, è stato sintetizzato un catalizzatore misto, a base di Ni e Co, sempre supportato su CNF, tramite electrospinning. Anche in questo caso, come si evince dai diffrattogrammi a raggi X mostrati in Fig. 5, il materiale ha una struttura mista costituita da fasi metalliche di Ni e Co ed ossidi (CoO e NiO).

Il catalizzatore è stato caratterizzato anche in termini di analisi superficiale, tramite XPS, e confrontato con il CoOCo/CNF. In Tabella 2 sono riportate le percentuali dei vari elementi presenti sulla superficie, da cui si evince che la percentuale di Co nei due campioni è simile, mentre la quantità di Ni nel campione misto è limitata allo 0.3%.

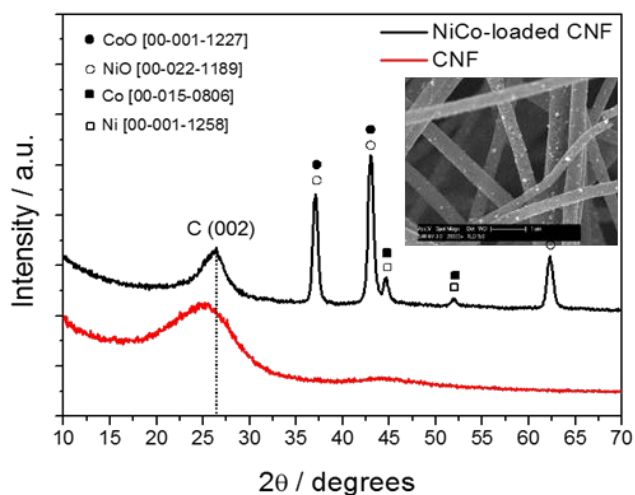


Fig.5. Pattern di diffrazione per i campioni CNF e NiCoOx/CNF (inset: immagine SEM del NiCoOx/CNF).

Tabella 2. Percentuale degli elementi presenti sulla superficie dei campioni CNF, CoOCo/CNF e NiCoOx/CNF.

Sample	C1s	N1s	O1s	Co2p	Ni2p
CNF	89.0	6.8	4.2	-	-
CoOCo/CNF	91.0	2.6	5.2	1.2	-
NiCoO _x /CNF	90.7	3.1	4.7	1.2	0.3

Successivamente il catalizzatore è stato studiato elettrochimicamente per le reazioni di riduzione ed evoluzione di Ossigeno tramite RDE e GDE, in maniera analoga a quanto fatto con il CoOCo/CNF ed il Pd/C. Le polarizzazioni di confronto tra questi tre catalizzatori sono riportate in fig. 6.

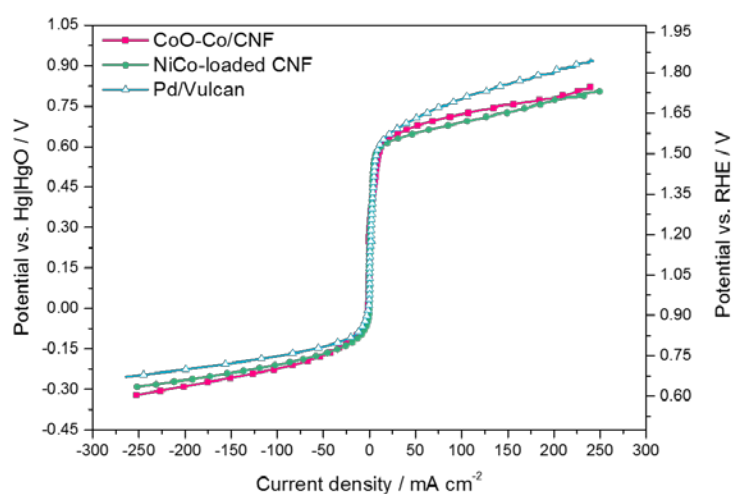


Fig. 6. Curve di polarizzazione per la ORR e OER per il catalizzatore NiCoOx/CNF in confronto con il CoOCo/CNF e Pd/Vulcan.

Il catalizzatore a base di Ni e Co ha mostrato una migliore prestazione rispetto al CoOCo/CNF, sia per la ORR che per la OER. Tuttavia, il Pd/C possiede ancora il miglior comportamento elettrochimico per la ORR, con un più basso sovrapotenziale, ma il NiCoOx/CNF, oltre ad essere una alternativa praticabile dal punto di vista della prestazione (soprattutto per quanto riguarda la carica, in cui avviene la OER), risulta essere una opzione vantaggiosa dal punto di vista economico.

Nel contempo, sono stati valutati anche dei carboni alternativi preparati dall'Istituto IRC-CNR basati su scarti di biomasse (v.d. D1.11 (CNR IRC), D.1.12 (CNR IRC), D.1.13 (UNINA)). Sono stati preparati, in questa fase, catalizzatori a base di palladio (30%Pd/C), tramite metodologia solfiti, e confrontati elettrochimicamente, tramite esperimenti in RDE, con il 30% Pd/Vulcan preparato nel precedente programma di lavoro. I risultati sono riportati in fig. 7 per le reazioni di riduzione e evoluzione di ossigeno. Il catalizzatore Pd/CBPP ha mostrato una migliore attività catalitica rispetto al Pd/Vulcan per la ORR mentre risulta leggermente meno performante per la OER. Il catalizzatore di Pd supportato su "char rice husk" (CHRH) ha invece dato risultati significativamente inferiori rispetto al carbon black; tuttavia, ci sono dei margini per una ottimizzazione delle caratteristiche chimico-fisiche di questi carboni in modo da renderli appropriati per l'applicazione in questi dispositivi elettrochimici.

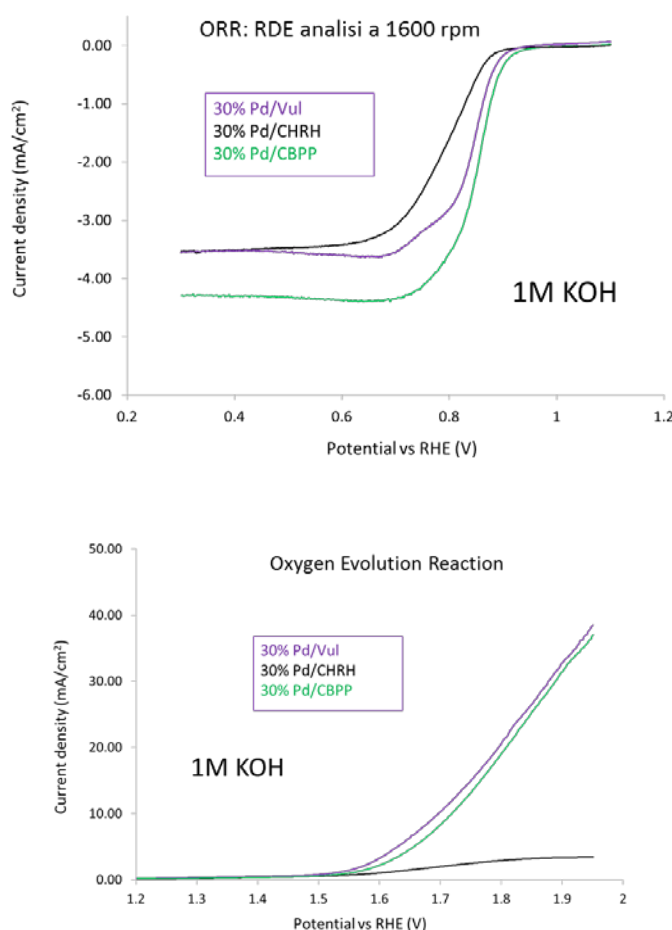
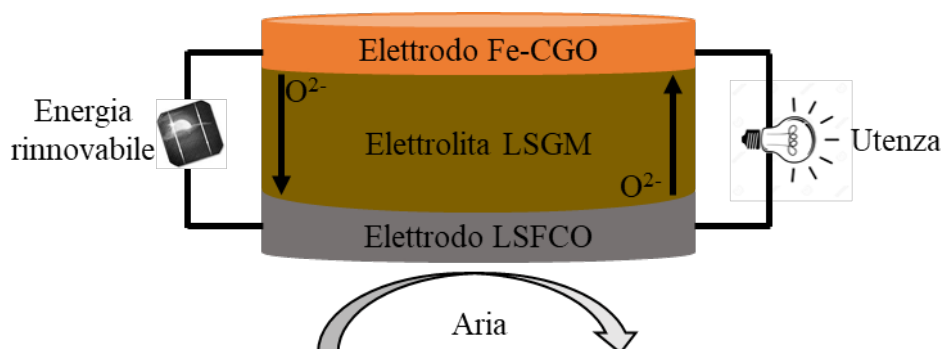


Fig. 7. Confronto elettrochimico in RDE tra catalizzatori di Pd supportati su Carboni differenti (Vulcan commerciale; Carbon Black (CB-PP); Char rice husk (Ch-RH)).

Task 1.4.3 Sviluppo di ossidi di ferro nanostrutturati per migliorare la cinetica di reazione a temperature intermedie (CNR ITAE)

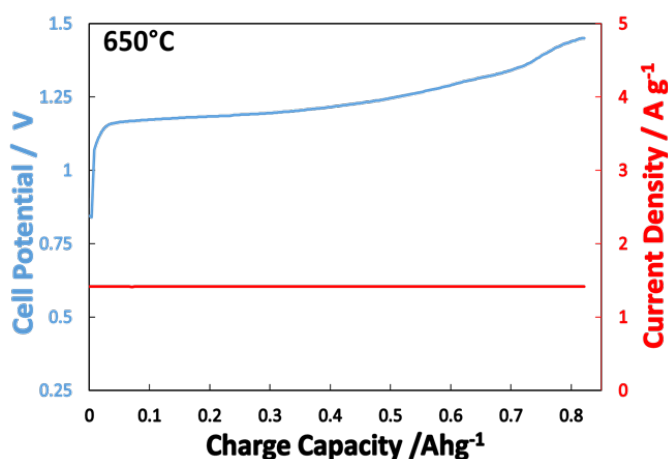
La configurazione della batteria ferro-aria è proposta di seguito:



È stata utilizzata una cella planare ad elettrolita supportante di lantano di gallato drogato con stronzio e magnesio ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3\text{-LSGM}$), con un elettrodo di Fe-CGO composto con 70 wt. % di Fe e 30 wt. % di CGO (1.57 mg cm^{-2} di Fe^0). Come elettrodo ad aria è stata utilizzata una perovskite ovvero ferrite-cobaltite di lantano drogata con stronzio ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3\text{-LSFCO}$). Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate nel range tra $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizzando un potenziostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 Metrohm supportato con un analizzatore della risposta in frequenza (FRA32) per la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Per le misure di corrente e potenziale è stato utilizzato un metodo standard a "4 fili". Durante i test, utilizzando dei regolatori di portata, è stato flussato elio (50 cc/min) sull'elettrodo di ferro, mentre l'elettrodo ad aria è stato esposto all'aria statica.

Questi test sono soprattutto serviti per caratterizzare il materiale anodico nelle condizioni effettive di funzionamento. La procedura di condizionamento per attivare la materia attiva della batteria susseguente all'integrazione del materiale catodico è descritta nella task successiva. Qui si riporta la caratterizzazione della materia anodica nella batteria completa a temperatura intermedia.

Sono stati, quindi, effettuati test a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ con corrente di carica-scarica 1.4 A g^{-1} , tensione alta di taglio a 2 V , tensione bassa di taglio a 0.25 V e tempo limite di 25 min . È stata ottenuta una capacità specifica di 547 mAh g^{-1} , una energia specifica di 489 mWh g^{-1} , una efficienza di tensione del 72% ed una efficienza faradica del 66% (Figs. 8-9).



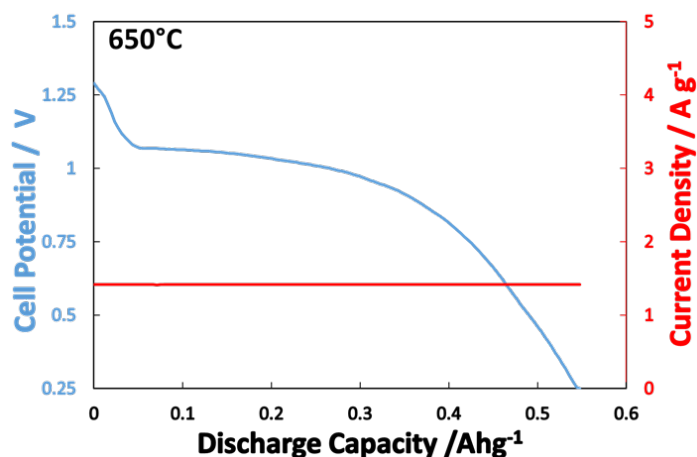


Fig. 8 Ciclo di carica-scarica a 650 °C

In Fig. 9, sono state riportate la capacità specifica e la densità specifica di energia al variare del ciclo. La capacità specifica iniziale è stata di 539 mAh g⁻¹ e l'energia specifica 479 mWh g⁻¹, la capacità specifica finale è stata di 539 mAh g⁻¹, la densità specifica di energia 495 mWh g⁻¹. I valori medi ottenuti erano 508 mAh g⁻¹ per la capacità specifica e 458 mWh g⁻¹ per la densità specifica di energia. La media dell'efficienza di round-trip ottenuta è stata di 53.7 %. La degradazione è inferiore al 5% per i parametri di capacità, tensione media ed efficienza faradica.

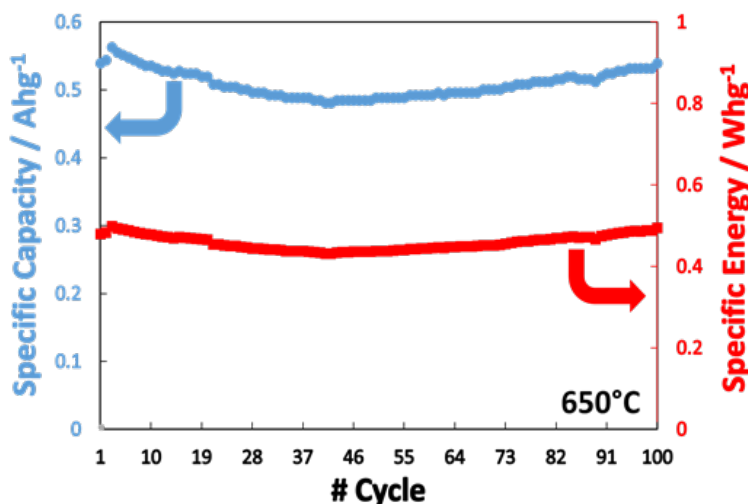


Fig. 9 Cicli progressivi di carica-scarica a 650 °C

Utilizzando le stesse condizioni operative, sono stati effettuati test elettrochimici a 600 °C. In Fig. 10 sono mostrati la capacità specifica e la densità specifica di energia al variare di 20 cicli. La capacità specifica iniziale è stata di 488 mAh g⁻¹ e l'energia specifica 443 mWh g⁻¹, la capacità specifica finale 468 mAh g⁻¹ e la densità specifica di energia 430 mWh g⁻¹. La media della capacità specifica è stata di 467 mAh g⁻¹ e dell'energia specifica di 428 mWh g⁻¹. Nei 20 cicli, la perdita di capacità specifica è del 4 %, ma ciò avviene solo nei primi quattro cicli dopodiché il trend è costante. La media dell'efficienza di round-trip è stata del 54.6 %.

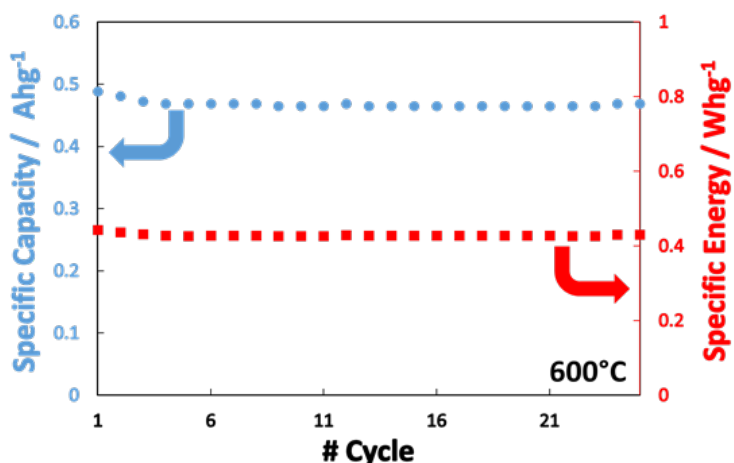


Fig. 10 Cicli progressivi di carica-scarica a 600 °C

In Fig. 11, sono state riportate la capacità specifica e l'energia specifica al variare del ciclo. La capacità specifica iniziale è stata di 252 mAh g⁻¹, l'energia specifica 223 mWh g⁻¹, la capacità specifica finale 244 mAh g⁻¹ e l'energia specifica finale 215 mWhg⁻¹, con una media di 245 mAh g⁻¹ per la capacità specifica e di 217 mWhg⁻¹ per l'energia specifica. La media dell'efficienza di round-trip è stata di 51.4 %.

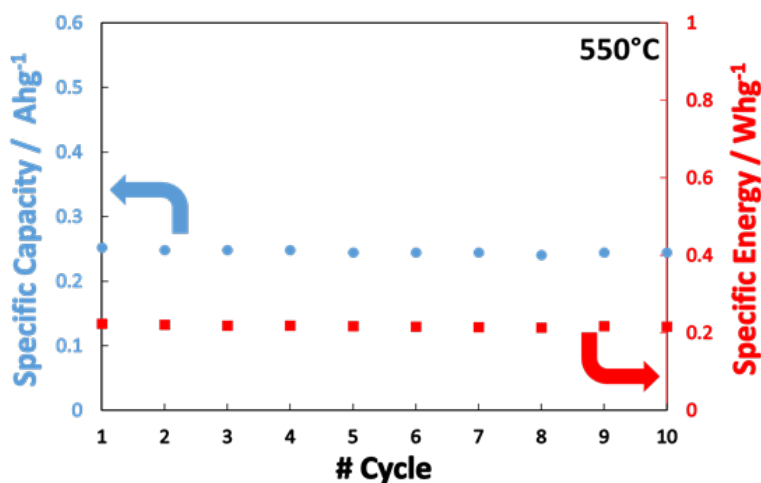


Fig. 11 Cicli progressivi di carica-scarica a 550 °C

Task 1.4.4 Ottimizzazione della cobalto-ferrite come elettrodo positivo per le temperature intermedie(CNR ITAE)

Per l'elettrodo ad ossigeno composto dalla perovskite LSCO (ferrite-cobaltite di lantanio drogata con stronzio) sono state verificate le caratteristiche di reversibilità per l'evoluzione e riduzione di ossigeno ottenendo correnti elevate a bassi sovrapotenziali. Sono state registrate correnti (grafico sottostante) superiori a 0.5 A cm⁻² a 0.15 V di sovrapotenziale per l'elettrodo reversibile ad ossigeno a 650 °C (Fig.12).

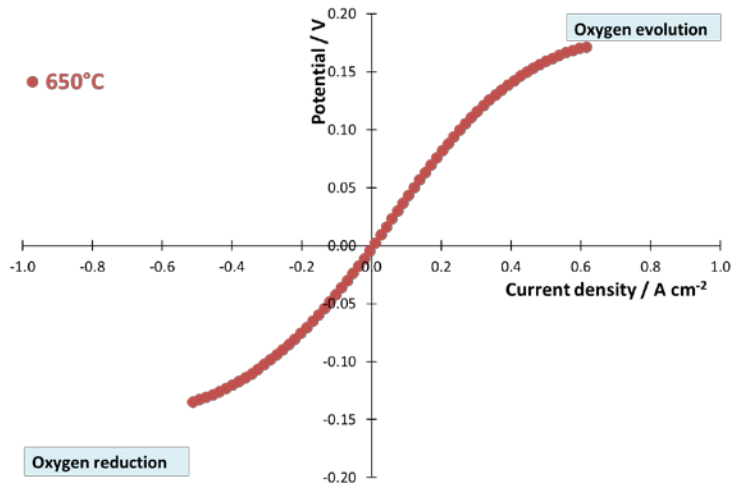


Fig. 12 Caratterizzazione elettrica LSCFO in cella simmetrica a 650 °C

L'elettrodo positivo a base di cobalto ferrite è stato quindi integrato in una cella completa utilizzando un anodo composito a base di ferro-ossido e ceria ed un elettrolita a base di gallato di lantanio. Il sistema è stato attivato attraverso alcuni cicli ad alta temperatura ai quali ha fatto seguito la caratterizzazione della batteria completa a temperatura intermedia come riportato nelle task 1.4.3.

I primi test hanno riguardato essenzialmente il condizionamento della batteria a temperature superiori a quelle di funzionamento. Sono stati registrati i cicli di carica-scarica al variare della temperatura operativa tra 800 °C e 700 °C. La corrente di carica è stata 1.4 A g⁻¹ e quella di scarica 530 mA g⁻¹. È stata scelta una tensione alta di taglio di 2 V ed una tensione bassa di taglio di 0.5 V con un tempo limite di 60 min. È stata ottenuta a 800 °C una capacità iniziale specifica di 128 mAh g⁻¹ ed una energia specifica di 123 mWh g⁻¹, accoppiate ad una efficienza di voltaggio del 75 % e ad una efficienza faradica iniziale piuttosto modesta del 9 %. Come discusso, il test ad 800 °C ha rappresentato in realtà un ciclo di condizionamento. Questa temperatura non è stata investigata ulteriormente essendo stata oggetto di indagine nel precedente PAR. A 750 °C, la batteria ha mostrato una capacità specifica di 230 mAh g⁻¹ ed una energia specifica di 226 mWh g⁻¹. In questo caso, l'efficienza di tensione è stata del 83 % e l'efficienza faradica del 16 %. A 700 °C, è stata misurata una capacità specifica di 239 mAh g⁻¹ ed una energia specifica di 219 mWh g⁻¹, una efficienza di tensione del 79 % ed una efficienza faradica del 17 %.

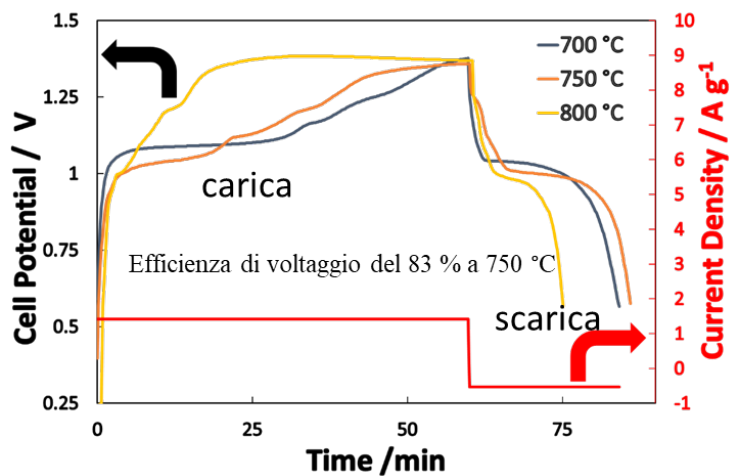


Fig. 13 Cicli di condizionamento batteria Fe-aria

L'andamento del potenziale di cella, mostrato nella precedente figura, può essere dovuto ai differenti stati di ossidazione del ferro e della ceria nell'elettrodo e degli ioni gallio nell'elettrolita. Al diminuire della temperatura c'è un leggero aumento della forza elettromotrice netta, rispetto a quella riportata ad 800 °C.

Nel complesso sono stati eseguiti circa 500 cicli in diverse condizioni. Sono state dimostrate le caratteristiche elettrochimiche di questo dispositivo in un intervallo di temperature tra 800 °C e 500 °C. I risultati, ottenuti in presenza di una semplice configurazione della batteria, hanno mostrato, a 650 °C, una capacità specifica di almeno 500 mAh/g, una energia specifica superiore a 400 mWh/g, una ciclabilità stabile di almeno un centinaio di cariche-scariche, una degradazione ridotta. Riferendosi allo stato dell'arte, è stato ottenuto alla stessa temperatura un valore di energia specifica più elevato e una minor perdita di energia in funzione del numero di cicli. In comparazione al lavoro nel PAR precedente sono stati ottenuti valori di capacità specifica ed energia specifica più elevati ed a temperature più basse. Ciò rappresenta è un punto di partenza importante per offrire a questi dispositivi elettrochimici una prospettiva di larga diffusione come sistemi di accumulo di energia ausiliaria e stazionaria (v.d D.1.10B).

WP1.5 Life Cycle Assessment ed ecodesign di diverse tipologie di batterie (CNR ITAE, UNIPA)

La Life Cycle Assessment e l'ecodesign di tecnologie per l'accumulo elettrochimico di energia elettrica riveste un ruolo sempre più rilevante in ambito europeo ai fini del sostegno alla competitività del settore manifatturiero continentale. Lo sviluppo e l'introduzione nel mercato di tecnologie con minor impatto ambientale e capacità di recupero dei materiali utilizzati ha ricadute benefiche sia in termini di competitività, di sostenibilità che di ridotta necessità di accedere a materie prime di cui l'Europa non ha disponibilità.

Pertanto la CE sta promuovendo attraverso differenti strumenti lo sviluppo eco-sostenibile delle batterie litio e post-litio, tra questi:

In seono alla **Erupoean Energy research Allinace**, il **JP Energy Storage** ha attivato al proprio interno un Sub-Programme *"Techno-economics and sustainability"* in cui il WP3 in particolare è indirizzato all'analisi del ciclo di vita e all'eco-design di differenti tecnologie di accumulo, ivi incluso l'accumulo elettrochimico. Il CNR-ITAE è coinvolto nelle attività del SP ES-TEC ed in particolare co-coordina il suddetto SP (<https://eera-es.eu/sp6-techno-economics-energy-storage/>).

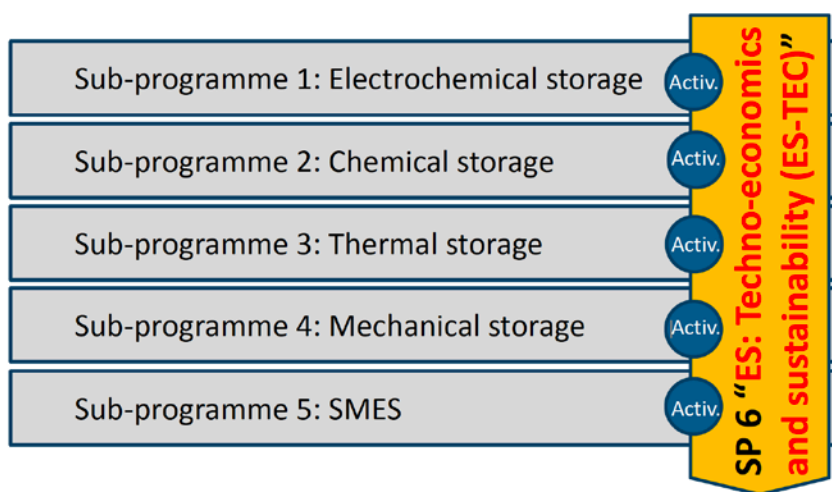


Fig. 14 Schema organizzazione EERA JP Energy Storgae in Sub-programmes in cui si evince la trasversalità del SP *"Techno-economics and sustainability"*

In seno alle azioni promosse dal SET-PLAN e all'interno del IWG "Action 7 on Batteries" la CE si è impegnata a creare un "ecosistema" di batterie competitivo in Europa anche attraverso la creazione della European Battery Alliance al fine di "sostenere l'occupazione e la crescita in un'economia circolare ... promuovendo un approccio europeo integrato che copra l'intera catena del valore dell'ecosistema di batterie e concentrandosi sulla sostenibilità" (EUROPE ON THE MOVE - Sustainable Mobility for Europe: safe, connected and clean - ANNEX 2 – Strategic Action Plan on Batteries).

Il gruppo di lavoro nazionale informale sulle batterie a cui partecipa attivamente anche il CNR ITAE, nato in seno al IWG Action 7 on Batteries di cui ENEA è referente nazionale, ha indicato quali azioni prioritarie a cui si candida il sistema Paese, il "**Recycling**" e la "**Second life**".

Sempre la CE ha commissionato un'analisi tecnica, ambientale ed economica delle batterie in conformità con le direttive europee pertinenti. L'analisi è basata sulla metodologia per la progettazione ecocompatibile dei prodotti connessi all'energia (MEErP).

Nell'ambito dello studio sono batterie elettrochimiche ricaricabili con un focus primario sulle 'batterie industriali' secondo le definizioni della Direttiva sulle Batterie (2006/66 / CE), cioè qualsiasi batteria progettata esclusivamente per uso industriale o professionale o usata in qualsiasi tipo del veicolo elettrico.

Informazioni sulla direttiva sulla progettazione ecocompatibile

La politica industriale sostenibile mira in particolare a sviluppare una politica per promuovere prodotti ecologici ed efficienti sul piano energetico nel mercato interno. La direttiva sulla progettazione ecocompatibile 2009/125 / CE è la pietra angolare di questo approccio. Stabilisce un quadro per l'impostazione delle specifiche per la progettazione ecocompatibile dei prodotti connessi all'energia allo scopo di garantire la libera circolazione di tali prodotti nel mercato interno. La direttiva 2009/125 / CE ha abrogato la direttiva originale 2005/32 / CE per la definizione delle specifiche per la progettazione ecocompatibile dei prodotti che consumano energia. Impedisce che legislazioni nazionali disparate sulle prestazioni ambientali di questi prodotti diventino ostacoli al commercio intra-UE e contribuisca allo sviluppo sostenibile aumentando l'efficienza energetica e il livello di protezione dell'ambiente, tenendo conto dell'intero costo del ciclo di vita.

La stessa direttiva sulla progettazione ecocompatibile non stabilisce requisiti vincolanti per i prodotti: fornisce un quadro (regole e criteri) per la definizione di tali requisiti mediante misure di attuazione. È anche possibile introdurre requisiti di informazione per componenti e sottoinsiemi. La Commissione prepara le misure di attuazione solo per i prodotti che hanno importanti vendite e scambi nell'UE, un impatto ambientale significativo e un potenziale di miglioramento.

Il gruppo di lavoro CNR-ITAE/UNIPA partecipa come stakeholder allo studio.

Obiettivi

In questo contesto, e al fine di supportare azioni congiunte in seno ai gruppi di lavoro europei (EERA, SET-PLAN, EBA, ...), sono stati identificati quali prioritarie le seguenti azioni:

- analisi dello stato dell'arte della Life Cycle Assessment di diverse tipologie di materiali o soluzioni tecnologiche da impiegare nelle batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria al fine di verificare: metodologie applicate eventuali carenze di dati primari, ecc.
- Ecodesign di batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria con l'impiego di diverse tipologie di materiali o soluzioni tecnologiche e valutazione delle prestazioni energetico-ambientali di ciclo di vita al fine di analizzare lo strumento dell'eco-design a supporto dello sviluppo di batterie innovative e fornire indicazioni al fine di sviluppare uno strumento condiviso su scala europea.

L'obiettivo generale dell'attività di ricerca è l'identificazione di soluzioni di miglioramento delle prestazioni energetico-ambientali di ciclo di vita di batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria attraverso l'applicazione della metodologia Life Cycle Assessment (LCA). Tali soluzioni sono esaminate in riferimento all'impiego di diverse tipologie di materiali o soluzioni tecnologiche che possono determinare un miglioramento delle prestazioni delle batterie sia in fase d'uso che lungo l'intero ciclo di vita.

Risultati conseguiti

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Task 1.5.1 Life Cycle Assessment di diverse tipologie di materiali o soluzioni tecnologiche da impiegare nelle batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria [M1-M8]

Lo studio ha riguardato 32 materiali e 1 componente (il Battery Management Interface, BMI) impiegati nelle batterie. La ricerca è stata svolta tramite i database ScienceDirect, Scopus e ResearchGate, utilizzando come informazione da inserire nel motore di ricerca il nome e/o la formula chimica (qualora presente) corrispondente al materiale ricercato (ad es. per il "Manganese oxide" sono stati utilizzati come elementi di ricerca sia il nome del componente che la formula chimica Mn_3O_4). Inoltre, sono state utilizzate per la ricerca le seguenti parole chiave: LCA, environmental impact, impact categories, global warming, greenhouse gas, carbon footprint e climate change.

L'analisi svolta può essere suddivisa in 5 fasi principali: due fasi di ricerca, una fase di selezione, una fase di catalogazione e una fase di analisi.

Fase 1: Nella prima fase è stata effettuata una ricerca tramite il database Science Direct o gli altri database, utilizzando le opzioni di ricerca avanzata (Figura 15). In dettaglio, nella sezione "Title, abstract or keywords" (Figura 16) si è inserito il nome del materiale in esame e una delle parole chiave sopra indicate, ripetendo la ricerca per tutte le parole chiave selezionate. Al fine di escludere le pubblicazioni in cui compariva solo una delle due voci (nome del materiale o parola chiave), si è inserita la restrizione 'AND'.

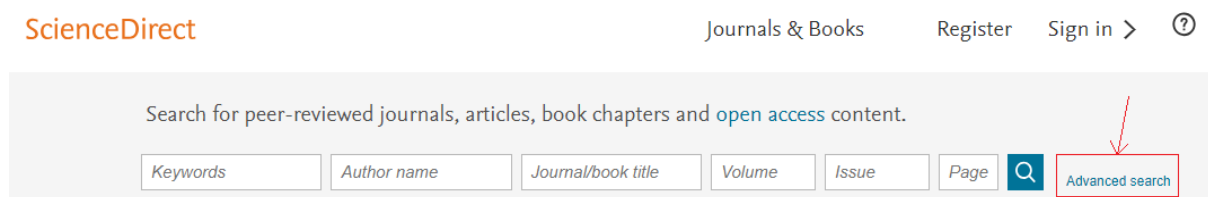


Fig. 15 Interfaccia grafica iniziale del database Science Direct

Advanced Search ^{new}

All of the fields are optional.
Find out [more](#) about the new advanced search.

Find articles with these terms

In this journal or book title Year(s)

Author(s) Author affiliation

Title, abstract or keywords

Fig. 16 Schema organizzazione Interfaccia grafica per la ricerca avanzata

Per alcuni materiali, al fine di evitare la selezione di pubblicazioni non pertinenti con le tematiche e il settore oggetto di questa analisi, sono stati utilizzati dei criteri di esclusione riguardanti la tipologia di pubblicazione (Only research articles/Open access) o il titolo della rivista (es. NO Journal of chromatography, NO Science horticulture, ecc.).

Tale ricerca ha permesso di identificare le pubblicazioni potenzialmente inerenti allo studio in esame. I risultati della ricerca sono mostrati nella Tabella 3.

Tabella 3. Risultati della ricerca bibliografica effettuata tramite il database “ScienceDirect” (In giallo sono evidenziate le sostanze per cui sono stati utilizzati criteri di esclusione)

MATERIALI E COMPONENTI	Parole Chiave							
	LCA	Environmental Impact	Global Warming	Impact categories	Greenhouse gas	Carbon footprint	Climate Change	TOT
Alfa alumina	10	41	16	4	35	9	8	123
Aluminium oxide	2	22	2	2	7	2	4	41
Carbon fibre	22	24	31	0	8	5	3	93
Carbon Materials	3	9	13	2	18	10	8	63
Carbon Paper	1	1	1	1	1	1	0	6
Chloride	18	44	31	15	21	3	14	146
Cobalt Ferrite	0	2	0	0	1	0	0	3
Cobalt manganate	0	0	0	0	0	0	0	0
Copper	74	68	49	20	35	0	0	246
Ferric Oxide	1	2	0	0	1	0	0	4
Graphene	7	2	16	0	0	1	13	39
Iron	57	79	10	16	50	12	67	291

Iron Oxide	1	31	5	0	41	2	24	104
Mica	1	2	3	0	3	0	11	20
Manganese tetroxide	0	0	0	0	0	0	0	0
Nafion	0	4	2	0	5	0	0	11
Nickel	29	38	19	19	2	5	30	142
Nickel cobaltite	0	0	0	0	0	0	0	0
Nickel manganite	0	0	0	0	0	0	0	0
Platinum	11	22	2	2	11	0	2	50
Potassium Hydroxide	4	6	2	0	5	0	0	17
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	1	3	4	0	1	1	0	10
Silica Foam (SiO ₂)	0	0	5	0	0	0	0	5
Sodium	54	41	43	14	0	0	0	152
Sodium Chloride	3	13	2	0	26	0	9	53
Sodium Chloroaluminate	0	0	0	0	0	0	0	0
Sulfur	58	71	40	17	56	14	63	319
Sulfuric Acid	5	26	16	3	24	0	16	90
Vanadium	5	36	6	0	14	1	3	65
Vanadium Oxide Sulphate	0	0	0	0	0	0	0	0
Vulcan (carbon)	0	0	0	0	0	0	0	0
Yttria stabilized zirconia (YSZ)	1	1	1	1	0	0	0	4
BMI	7	6	7	0	8	4	14	46

Fase 2: Nella seconda fase dell'attività è stata effettuata un'ulteriore ricerca per includere anche le pubblicazioni in cui il materiale considerato, pur non essendo al centro della trattazione (e quindi non essendo direttamente citato né nell'abstract né tra le keywords), è comunque un elemento chiave dell'analisi. In dettaglio, nel campo di ricerca "Find articles with these terms" (Figura 17) è stato inserito il nome del materiale, utilizzando sempre le parole chiave nella sezione "Title, abstract or keywords", in modo da ricercare i risultati all'interno dell'ambito desiderato (LCA, valutazione degli impatti ambientali, ecc.).

Advanced Search new

All of the fields are optional.
Find out [more](#) about the new advanced search.

Find articles with these terms

In this journal or book title

Year(s)

Author(s)

Author affiliation

Title, abstract or keywords

Fig. 17 Interfaccia grafica per la ricerca avanzata

Fase 3: In questa fase le pubblicazioni ottenute attraverso le fasi di ricerca 1 e 2 sono state esaminate ed è stata effettuata una selezione delle pubblicazioni di interesse per la presente ricerca. In dettaglio, a seguito della consultazione degli abstract e l'applicazione di criteri di esclusione relativi all'ambito di riferimento (titolo della rivista, tipo di pubblicazione, tematiche trattate, ecc.) (Figura 18), sono state scartate le pubblicazioni che trattavano temi diversi dalla LCA, dall'analisi di inventario o dagli impatti di ciclo di vita dei materiali (è il caso, ad esempio, delle numerose pubblicazioni riferite alla letteratura biomedica, in cui sono descritti i danni sulla salute umana causati dai materiali in esame stimati tramite metodologie e approcci differenti rispetto a quelli utilizzati nella LCA).

11 results

[Set search alert](#)

Refine by:

Years

- 2018 (3)
- 2016 (1)
- 2015 (2)

[Show more](#) ▾

Publication title

- Journal of Cleaner Production (4)
- Energy Conversion and Management (1)
- Science of The Total Environment (1)

[Show more](#) ▾

Access type

- Open access (2)

Fig.18 Esempio di alcuni criteri di esclusione presenti nel database

Inoltre sono state eliminate le pubblicazioni in cui il materiale considerato era soltanto citato, in cui tale materiale presentava un'incidenza marginale sui risultati totali o, ancora, laddove non era possibile ottenere informazioni utili sullo stesso.

Di tutte le pubblicazioni individuate nella Fase 1 (Tabella 4) e nella Fase 2, ne sono state selezionate 30.

Fase 4: In questa fase le 30 pubblicazioni selezionate sono state suddivise in due categorie (Tabella 3.1.2):

- Categoria A: la LCA o la valutazione degli impatti ambientali sono riferite direttamente al materiale o al processo con cui il materiale esaminato viene estratto, prodotto e/o riciclato;
- Categoria B: la LCA non è riferita direttamente al materiale selezionato, ma questo può trovarsi nell'inventario del ciclo di vita o nell'eco-profilo di altri materiali e può incidere in maniera significativa sugli impatti energetico-ambientali del prodotto analizzato nello studio.

Fase 5: L'ultima fase dell'attività ha riguardato l'analisi delle pubblicazioni selezionate e la descrizione, per ciascuna di esse, dei principali aspetti metodologici connessi alla LCA (confini del sistema, unità funzionale, indici di impatto ambientale, ecc.), degli obiettivi e dei risultati ottenuti.

Il dettaglio dell'attività svolta è riportato nel Deliverable 1.14.

Tabella 4 Pubblicazioni selezionate e suddivise per categoria

Materiale/Componente	Risultati	Riferimenti bibliografici
α -alumina	5 pubblicazioni: 2 di cat. A 3 di cat. B	[1] - [5]
Carbon fiber	3 pubblicazioni: 1 di cat. A 2 di cat. B	[9] - [11]
Carbon materials		Nessun risultato
Carbon paper		
Chlorine	2 pubblicazioni: 2 di cat. B	[12] - [13]
Cobalt Ferrite		Nessun risultato
Cobalt manganate (CoMnO_4)		
Copper	7 pubblicazioni: 7 di cat. A	[14] – [20]
Ferric Oxide		Nessun risultato
Graphene	1 pubblicazione: 1 di cat. A	[21]
Iron	3 pubblicazioni: 3 di cat. A	[22] – [24]
Iron Oxide		
Mica		Nessun risultato
Manganese tetroxide (Mn_3O_4)		
Nafion		
Nickel	3 pubblicazioni: 1 di cat. A	[25] – [26]

	1 di cat. B	
Nickel cobaltite (NiCo ₂ O ₄)		
Nickel manganite (NiMn ₂ O ₄)		Nessun risultato
Aluminum Oxide		
Platinum	1 pubblicazione: 1 di cat. B	[27]
Potassium Hydroxide	1 pubblicazione: 1 di cat. B	[28]
PTFE (Polytetrafluoroethylene)		
SiO ₂ foam (Silica foam)		
Sodium		
Sodium chloride		Nessun risultato
Sodium Chloroaluminate		
Sulfur		
Sulfuric acid	1 pubblicazione: 1 di cat. B	[29]
Vanadium		
Vanadium Oxide Sulphate (VOSO ₄)		Nessun risultato
Vulcan carbon		
YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)	1 pubblicazione: 1 di cat. B	[30]
BMI	3 pubblicazioni: 3 di cat. B	[6] - [8]

Task 1.5.2 Ecodesign di batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria con l'impiego di diverse tipologie di materiali o soluzioni tecnologiche e valutazione delle prestazioni energetico-ambientali di ciclo di vita [M8-M12]

L'attività ha riguardato l'analisi delle prestazioni energetico-ambientali di diverse configurazioni delle batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria, al fine di definire possibili criteri di eco-design. Tale analisi è stata effettuata impiegando la metodologia Life Cycle Assessment, in accordo alle norme della serie ISO 14040. Gli eco-profilo degli elementi indagati sono stati espressi in termini di consumo di materie prime, emissioni in aria, emissioni in acqua ed emissioni al suolo.

Gli aspetti energetico - ambientali delle configurazioni indagate sono stati sintetizzati in specifici indici prestazionali relativi ai consumi di risorse ed agli impatti ambientali, calcolati impiegando il metodo di valutazione degli impatti energetici Cumulative Energy Demand e il metodo di valutazione degli impatti ambientali ILCD 2011 Midpoint +. In dettaglio, sono stati calcolati i seguenti indici specifici prestazionali relativi ai consumi di risorse ed agli impatti ambientali:

- consumo di energia primaria totale;
- consumo di energia primaria rinnovabile;
- consumo di energia primaria non rinnovabile;
- effetto serra potenziale;

- distruzione dello strato di ozono;
- tossicità umana - effetti cancerogeni e non cancerogeni;
- formazione di particolato;
- radiazioni ionizzanti;
- formazione di ossidanti fotochimici;
- acidificazione;
- eutrofizzazione terrestre;
- eutrofizzazione d'acqua dolce;
- eutrofizzazione marina;
- ecotossicità d'acqua dolce;
- uso del suolo;
- consumo di risorse idriche;
- consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili.

I dati primari impiegati nell'analisi sono stati forniti dal CNR-ITAE; i dati secondari sono riferiti ai database ambientali Ecoinvent ed IDEMAT.

Eco-design di batterie sodio-nickel cloruro

Con riferimento alle **batterie sodio-nickel cloruro** l'obiettivo dell'analisi è stato quello di esaminare due diverse configurazioni di una cella sodio-nickel cloruro (planare e tubolare), nelle quali sono impiegate diverse quantità di materiali per la materia attiva (catodo ed elettrolita) e per l'anodo, al fine di identificare la configurazione caratterizzata dalle migliori prestazioni energetico - ambientali in un'ottica di ciclo di vita.

L'unità funzionale dell'analisi, intesa come il parametro cui riferire tutti gli elementi che compongono il bilancio ambientale del sistema in esame, è 1Ah di capacità della cella.

I confini del sistema, ossia le unità di processo che devono essere incluse nello studio LCA, includono l'approvvigionamento delle materie prime e i processi di produzione dei principali elementi impiegati per la realizzazione della cella.

I dati primari impiegati nell'analisi sono stati forniti dal CNR-ITAE; i dati secondari sono riferiti al database ambientale Ecoinvent.

I dati primari per la cella planare sono stati stimati analizzando un prototipo di laboratorio realizzato presso il CNR ITAE ed effettuando delle assunzioni sullo stesso mentre quelli per la cella tubolare si riferiscono ad un prodotto commerciale analizzato presso i laboratori CNR-ITAE.

Tabella 5 Materiali impiegati per la realizzazione della cella (dati riferiti ad 1 Ah)

Materiale	Cella planare	Cella tubolare
Na (kg/Ah)	1,65E-03	3,22E-03
Ni (kg/Ah)	3,96E-03	4,03E-03
Cl (kg/Ah)	6,05E-03	4,38E-03
Al (kg/Ah)	9,30E-04	5,81E-04
Fe (kg/Ah)	5,10E-05	2,50E-04
I (kg/Ah)	2,70E-05	1,97E-04
F (kg/Ah)	2,61E-05	1,90E-04

S (kg/Ah)	5,10E-05	3,71E-04
β-alumina (kg/Ah)	1,18E-02	4,06E-03
Totale (kg/Ah)	2,46E-02	1,73E-02

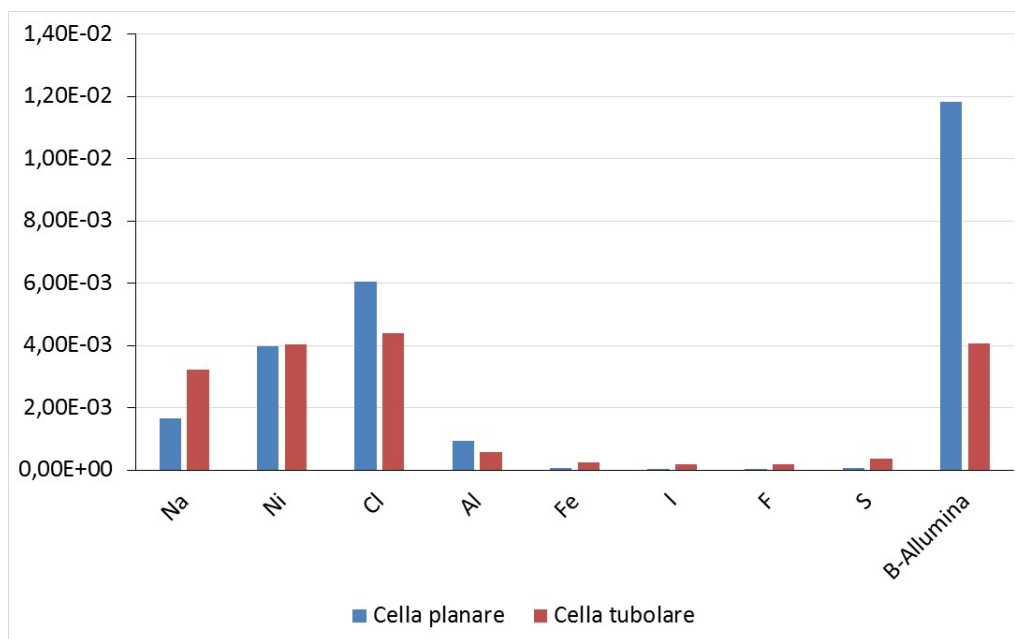


Fig.19 Materiali impiegati per la realizzazione della cella (dati riferiti ad 1 Ah)

L’analisi dei valori sopra riportati mostra che, con riferimento alla capacità di 1 Ah, la cella tubolare necessita di una maggiore quantità di materiali per la sua realizzazione per tutti i componenti che la costituiscono, ad eccezione del cloro, dell’alluminio e della β-allumina. In dettaglio, con riferimento al consumo di ferro (Fe), allo iodio (I), al fluoro (F) e allo zolfo (S) si osservano differenze di un ordine di grandezza, mentre il consumo di sodio (Na) e di nickel (Ni) nella cella tubolare è superiore rispetto a quello nella cella planare di circa il 95,4% e l’1,6%, rispettivamente. Con riferimento al cloro (Cl) e all’alluminio (Al) nella cella planare, si ha un consumo di materiale superiore rispetto alla cella tubolare del 38% e del 60%, rispettivamente, mentre con riferimento alla β-allumina il suo consumo nella cella planare è di un ordine di grandezza superiore rispetto a quello nella cella tubolare.

Inoltre, si osserva che i materiali maggiormente impiegati nella cella planare sono la β-allumina (48,14%), il cloro (24,6%) e il nickel (16,1%), mentre i principali costituenti della cella tubolare sono il cloro (25,3%), la β-allumina (23,5%), il nickel (23,3%) e il sodio (18,6%). Il sodio rappresenta circa il 6,7% del totale nella cella planare, l’alluminio costituisce circa il 3,8% mentre gli altri materiali hanno un’incidenza sulla massa totale inferiore allo 0,2%. L’alluminio costituisce circa il 3,4% della cella tubolare, lo zolfo circa il 2,1% mentre i rimanenti materiali rappresentano, singolarmente, circa l’1-1,5% della massa totale.

Il consumo di energia primaria totale relativo alla produzione della cella è pari a circa 1,3 MJ per la configurazione planare ed a circa 1,1 MJ per la configurazione tubolare. Pertanto, i minori impatti energetici sono attribuibili alla configurazione tubolare della cella (impatti inferiori di circa il 15% rispetto a quelli della configurazione planare).

Ciò, tuttavia, è dovuto principalmente allo stadio di sviluppo delle due celle messe a confronto. Nel caso del prototipo di cella planare incide molto il peso della componente β-allumina in quanto, per potere ovviare alla fragilità del componente ceramico è stato, in una prima fase dell’attività, incrementato lo spessore della

membrana in β -allumina. Al fine di incrementare le prestazioni elettrochimiche ed ambientali della cella, saranno sviluppate nel PAR 2016-17 membrane in β -allumina rinforzate.

Eco-design di batterie flow redox

Con riferimento alle **batterie flow redox** l'obiettivo dell'analisi è stato quello di esaminare diversi materiali compositi a base di nanofibre di carbonio (CNF) da impiegare nelle celle flow redox, al fine di selezionare il materiale con le migliori prestazioni energetico - ambientali in un'ottica di ciclo di vita.

L'unità funzionale dell'analisi, intesa come il parametro cui riferire tutti gli elementi che compongono il bilancio ambientale del sistema in esame, è 1A di densità di corrente della cella.

I confini del sistema, ossia le unità di processo che devono essere incluse nello studio LCA, includono l'approvvigionamento delle materie prime e i processi di produzione dei materiali compositi impiegati per la realizzazione della cella.

I dati primari impiegati nell'analisi sono stati forniti dal CNR-ITAE; i dati secondari sono riferiti ai database ambientali Ecoinvent ed IDEMAT.

La Tabella 6 e la Figura 20 riportano un dettaglio dei materiali compositi in esame, a base di nano fibre di carbonio (CNF), riferiti ad 1 A.

L'analisi dei dati sotto riportati mostra che, con riferimento alla densità di corrente di 1 A, le masse totali dei materiali esaminati sono le seguenti:

- NiMn₂O₄ / CNF: 30,23 g;
- NiCo₂O₄ / CNF: 26,29 g;
- MnCo₂O₄ / CNF: 33,78 g;
- CoFe₂O₄ / CNF: 41,19 g.

Il componente principale impiegato (circa il 76% del totale) è costituito da CNF per tutti i materiali in esame, mentre l'ossigeno O rappresenta circa il 10% della massa totale. Il manganese (Mn) costituisce circa il 9% del materiale e il nickel circa il 5%.

Tabella 6 Materiali compositi impiegati per la realizzazione della cella (dati riferiti ad 1 A)

Materiali	Quantità (g)	Materiali	Quantità (g)
NiMn ₂ O ₄ / CNF		NiCo ₂ O ₄ / CNF	
CNF	22,92	CNF	19,97
Ni	1,45	Ni	1,22
Mn	2,71	Co	2,45
O	3,15	O	2,66
Materiali	Quantità (g)	Materiali	Quantità (g)
MnCo ₂ O ₄ / CNF		CoFe ₂ O ₄ / CNF	
CNF	25,64	CNF	31,25
Mn	1,49	Co	1,96
Co	3,19	Fe	3,72

O

3,46

O

4,26

Gli eco-profilo di materiali e componenti sono stati tratti dal database ambientale Ecoinvent (Tabella 11), ad eccezione dell'eco-profilo delle nano fibre di carbonio che fa riferimento al database IDEMAT.

Tale scelta è imputabile all'assenza di un eco-profilo relativo alle fibre di carbonio nel database Ecoinvent.

L'analisi e l'elaborazione dei dati è stata eseguita tramite l'utilizzo del software SimaPro, che ha permesso di valutare i consumi di energia e materie prime, nonché le emissioni in aria, in acqua e nel terreno, connessi al ciclo di vita dell'unità funzionale in esame.

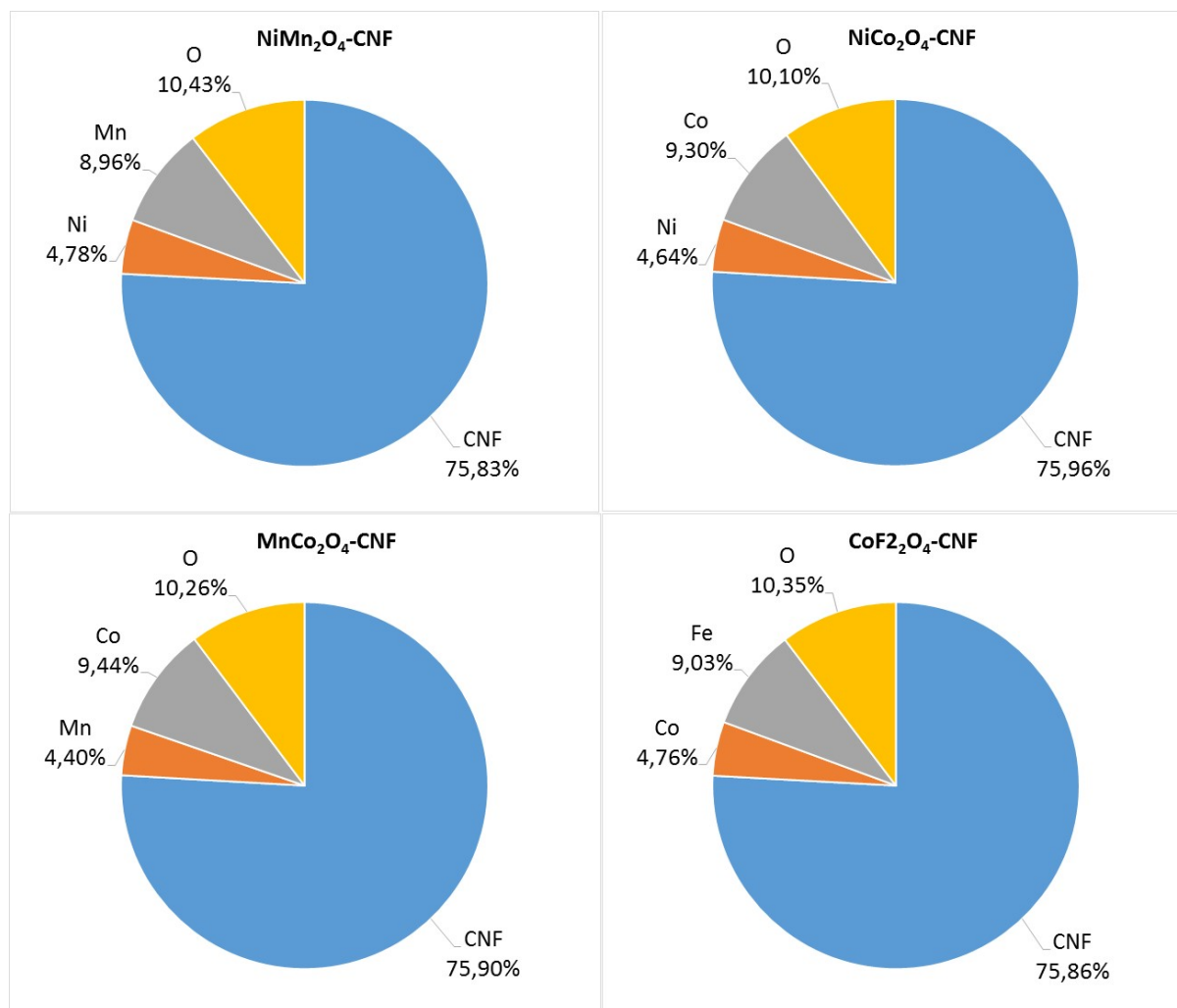


Fig.20 Materiali composti impiegati per la realizzazione della cella: composizione percentuale

L'eco-profilo dei materiali in esame è stato sintetizzato in indici prestazionali riguardanti gli impatti energetici ed ambientali. La Tabella 7 mostra i risultati dell'analisi con riferimento agli impatti energetici.

Il consumo di energia primaria totale relativo ai materiali in esame è il seguente (Figura 21):

- CoFe₂O₄-CNF: 11,24 MJ di cui il 99,77% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;

- $MnCo_2O_4$ -CNF: 9,42 MJ di cui il 99,66% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;
- $NiCo_2O_4$ -CNF: 7,56 MJ di cui il 99,03% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;
- $NiMn_2O_4$ -CNF: 8,33 MJ di cui il 99,20% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili.

I risultati evidenziano che i minori impatti energetici sono attribuibili al materiale $NiCo_2O_4$ -CNF mentre il $CoFe_2O_4$ -CNF è il materiale caratterizzato dai maggiori impatti.

Tabella 7 Impatti energetici dei materiali in esame (dati riferiti a 1 A)

Categoria d'impatto	$CoFe_2O_4$ -CNF	$MnCo_2O_4$ -CNF	$NiCo_2O_4$ -CNF	$NiMn_2O_4$ -CNF
Energia non rinnovabile, fossile (MJ)	1,09E+01	9,06E+00	7,20E+00	8,01E+00
Energia non rinnovabile, nucleare (MJ)	3,48E-01	3,31E-01	2,89E-01	2,53E-01
Energia non rinnovabile, biomassa (MJ)	5,92E-07	9,58E-07	1,18E-06	5,36E-07
Energia rinnovabile, biomassa (MJ)	4,91E-03	7,61E-03	8,67E-03	3,74E-03
Energia rinnovabile, eolica, solare, geoterm. (MJ)	1,19E-03	1,71E-03	1,86E-03	8,36E-04
Energia rinnovabile, acqua (MJ)	1,92E-02	2,26E-02	6,29E-02	6,19E-02

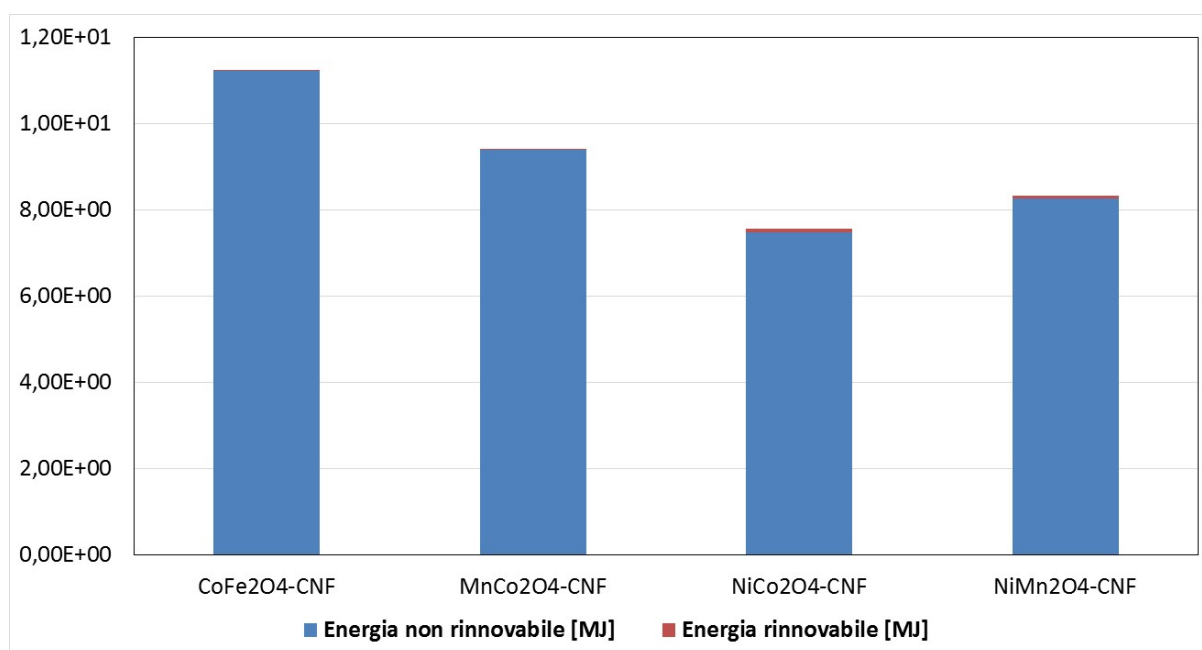


Fig.21 Consumo di energia primaria rinnovabile e non rinnovabile: incidenza percentuale

Per tutti i materiali esaminati, le nano fibre di carbonio sono le principali responsabili dell'effetto serra (88% - 95,5%), sulla distruzione dello strato di ozono (99,8%), sulla formazione di ossidanti fotochimici (63% - 86,5%), sull'acidificazione (58% - 95,6%), sull'eutrofizzazione terrestre (89,5% - 96,6%) e marina (72,5% - 90%). Il cobalto causa, per i materiali $CoFe_2O_4$ -CNF e $MnCo_2O_4$ -CNF, i maggiori impatti per le categorie relative alla tossicità umana (71% - 99,5%), alle radiazioni ionizzanti (79,7% - 88,9%), all'eutrofizzazione d'acqua dolce (82% - 90%), all'ecotossicità d'acqua dolce (90%- 95%), all'uso del suolo

(98,7%), al consumo di risorse idriche (91% - 96%) e al consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili (99,5%). Per i sopra citati materiali, le nano fibre di carbonio sono anche responsabili del maggiore impatto sulla formazione di particolato (83,5% - 90,5%), che è invece imputabile principalmente al nickel (53,5% - 58,5%) per gli altri due materiali esaminati. Per il $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-CNF}$ e il $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CNF}$, il nickel è inoltre il componente più impattante con riferimento all'eutrofizzazione d'acqua dolce (81,5% - 97,8%) e all'ecotossicità d'acqua dolce (92,5% - 99,5%). Con riferimento al materiale composito $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CNF}$ è inoltre il nickel a causare i principali impatti (78,7% - 95,8%) relativi alle radiazioni ionizzanti, all'uso del suolo e ai consumi di risorse, mentre per il $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-CNF}$ tali impatti sono imputabili principalmente al cobalto (63% - 92,4%).

Eco-design di batterie ferro-aria a bassa temperatura

Con riferimento alle **batterie ferro-aria a bassa temperatura** l'obiettivo dell'analisi è stato quello di analizzare tre configurazioni anodiche caratterizzate da diverse composizioni del materiale impiegato nell'elettrodo negativo della cella, al fine di selezionare la configurazione con le migliori prestazioni energetico - ambientali in un'ottica di ciclo di vita.

L'unità funzionale dell'analisi, intesa come il parametro cui riferire tutti gli elementi che compongono il bilancio ambientale del sistema in esame, è 1Ah di capacità della cella.

I confini del sistema includono l'approvvigionamento delle materie prime e i processi di produzione dei materiali compositi impiegati per la realizzazione della cella.

I dati primari impiegati nell'analisi sono stati forniti dal CNR-ITAE; i dati secondari sono riferiti al database ambientale Ecoinvent.

In dettaglio, si è fatto riferimento al materiale dell'elettrodo negativo costituito da ossido di ferro (Fe_2O_3) su carbonio commerciale e da un additivo (Bi_2S_3), per il quale sono state esaminate le configurazioni anodiche riportate in Tabella 8 e in Figura 22, riferite ad 1 Ah.

Tabella 8 Composizione delle configurazioni esaminate (dati riferiti ad 1 Ah)

	Fe₂O₃/KB-AD-STM-01 (49,5% Fe ₂ O ₃ ; 46,5 % C; 4% Bi ₂ S ₃)	Fe₂O₃/KB-AD-STM-02 (71% Fe ₂ O ₃ ; 25% C; 4% Bi ₂ S ₃)	Fe₂O₃/KB-AD-STM-03 (85,5% Fe ₂ O ₃ ; 10,5% C; 4% Bi ₂ S ₃)
C (g/Ah)	3,00	0,89	0,36
Fe (g/Ah)	2,23	1,76	2,04
O (g/Ah)	0,96	0,76	0,88
Bi (g/Ah)	0,21	0,12	0,11
S (g/Ah)	0,05	0,03	0,03
Totale (g/Ah)	6,45	3,55	3,41

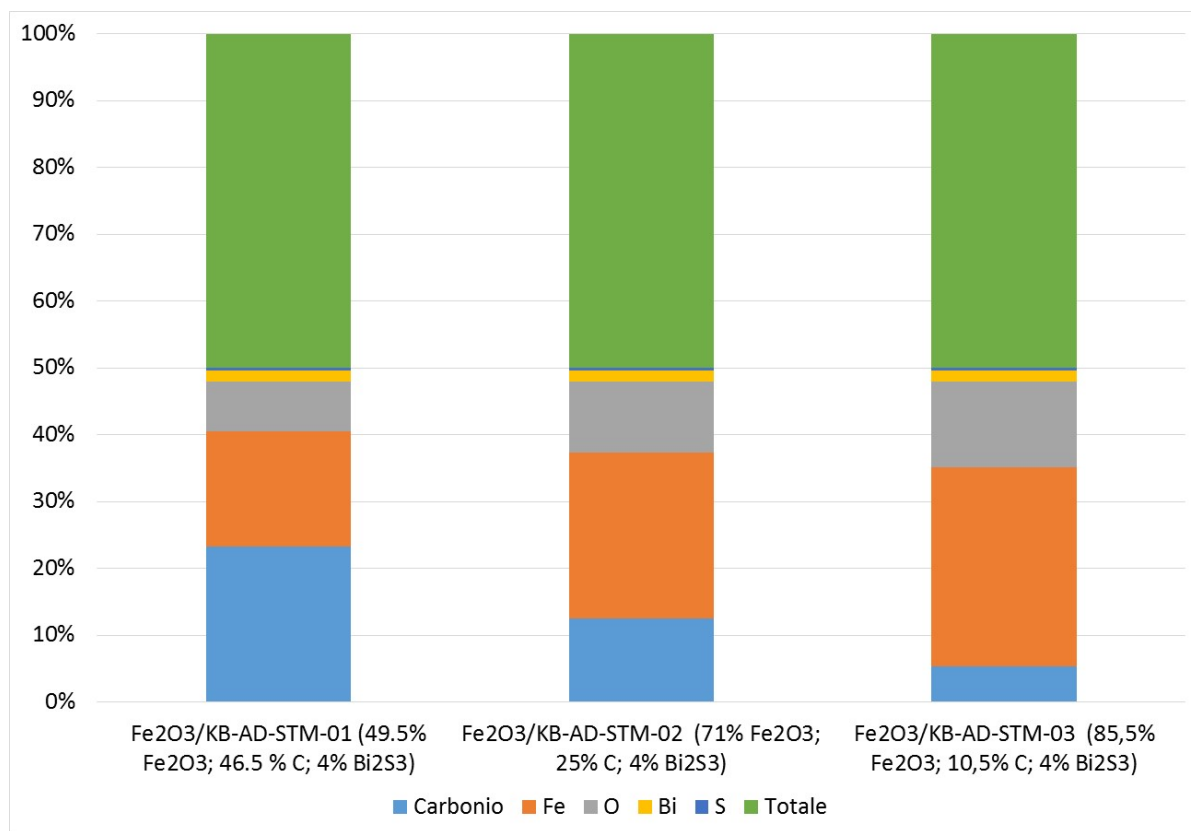


Fig.22 Composizione delle configurazioni esaminate: incidenza percentuale

Si osserva che, per la configurazione N.1, i componenti principali sono il carbonio e il ferro; essi rappresentano rispettivamente circa il 46,5% e il 34,6% della massa totale. L’ossigeno costituisce circa il 14,9% del materiale.

Nella seconda configurazione il ferro è il componente principale (circa il 49,7% della massa totale), mentre il carbonio e il ferro costituiscono, rispettivamente, circa il 25% e il 21,3% della massa complessiva.

Per la terza configurazione si osserva che il ferro rappresenta circa il 59,8% della massa totale, mentre il carbonio e l’ossigeno incidono, rispettivamente, per il 10,5% e il 25,7%.

Per le tre configurazioni in esame il bismuto e lo zolfo costituiscono, rispettivamente, il 3,25% e lo 0,75% della massa totale.

L’eco-profilo delle configurazioni in esame è stato sintetizzato in indici prestazionali riguardanti gli impatti energetici ed ambientali. Con riferimento agli impatti energetici, i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9.

Si osserva che il maggior consumo di energia primaria totale è imputabile alla prima configurazione (1,1E-02 MJ), mentre la seconda e la terza configurazione causano, rispettivamente, un impatto energetico di 7,89E-03 MJ e 8,75E-03 MJ. Circa il 94% del consumo energetico è riconducibile all’uso di fonti energetiche non rinnovabili (Figura 23).

Tabella 9 Impatti energetici delle configurazioni in esame (dati riferiti a 1 Ah)

Categoria d'impatto	Fe ₂ O ₃ -KB-AD-STM-01	Fe ₂ O ₃ -KB-AD-STM-02	Fe ₂ O ₃ -KB-AD-STM-03
Energia non rinnovabile, fossile (MJ)	6,61E-03	4,64E-03	5,11E-03
Energia non rinnovabile, nucleare (MJ)	3,78E-03	2,78E-03	3,13E-03
Energia non rinnovabile, biomassa (MJ)	7,71E-09	3,70E-09	3,19E-09
Energia rinnovabile, biomassa (MJ)	1,28E-04	9,41E-05	1,06E-04
Energia rinnovabile, eolica, solare, geotermica (MJ)	7,10E-05	5,22E-05	5,87E-05
Energia rinnovabile, acqua (MJ)	4,30E-04	3,16E-04	3,55E-04

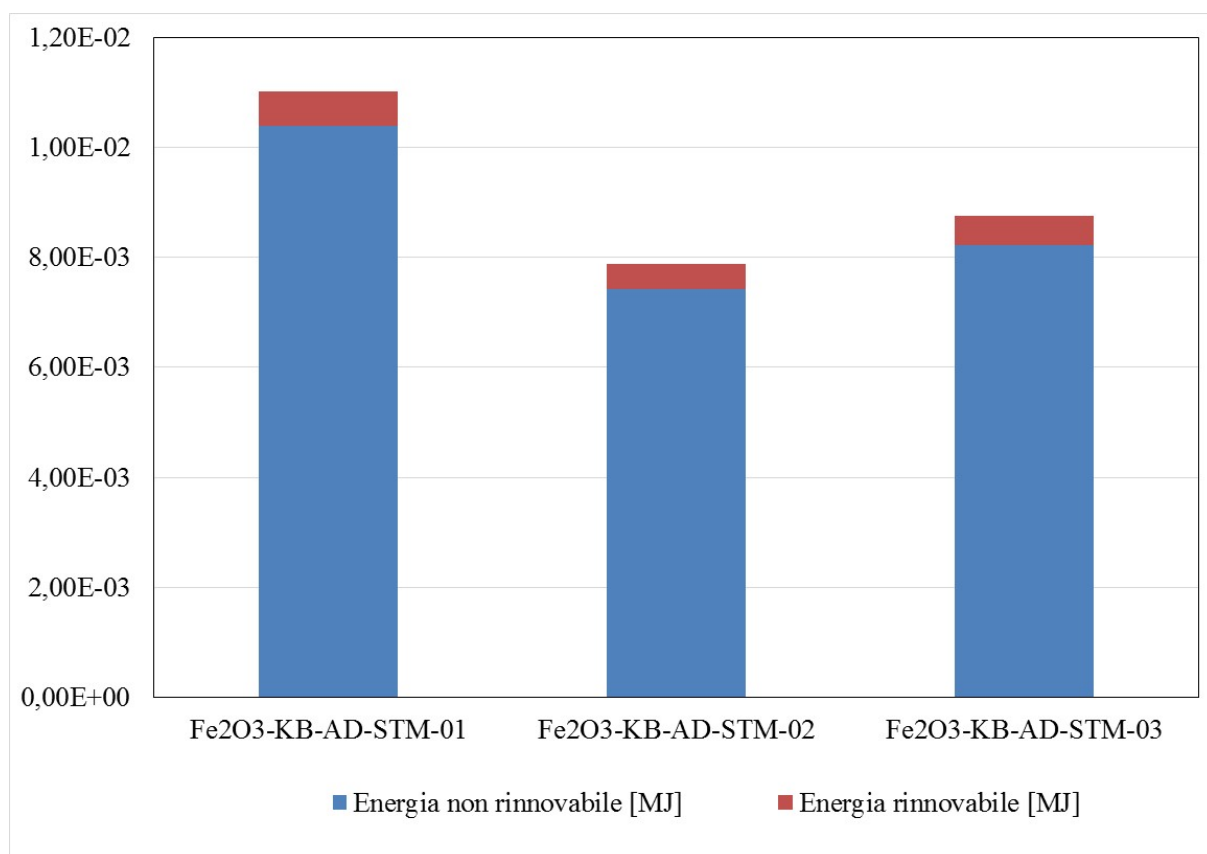


Fig.23 Consumo di energia primaria rinnovabile e non rinnovabile

Al fine di identificare gli elementi responsabili dei maggiori impatti per ciascuna configurazione, è stata effettuata un'analisi di dominanza.

Con riferimento al consumo di energia primaria si osserva che, per le tre configurazioni, i principali impatti sono causati dall'ossigeno (circa il 76,5% per la prima configurazione, circa l'84,6% per la seconda configurazione, circa l'88,3% per la terza) (Figura 24).

Il ferro è responsabile di circa il 6,8% dell'impatto per la prima configurazione, di circa il 7,5% per la seconda e di circa il 7,8% per la terza. Con riferimento all'impatto energetico dello zolfo, l'incidenza percentuale sul totale è pari, rispettivamente, a circa il 2,3%, 1,9% e 1,7% per le configurazioni N.1, N.2 e N.3. L'impatto del carbonio è pari al 14,4% per la prima configurazione e al 6% e 2,2% rispettivamente per la seconda e la terza configurazione.

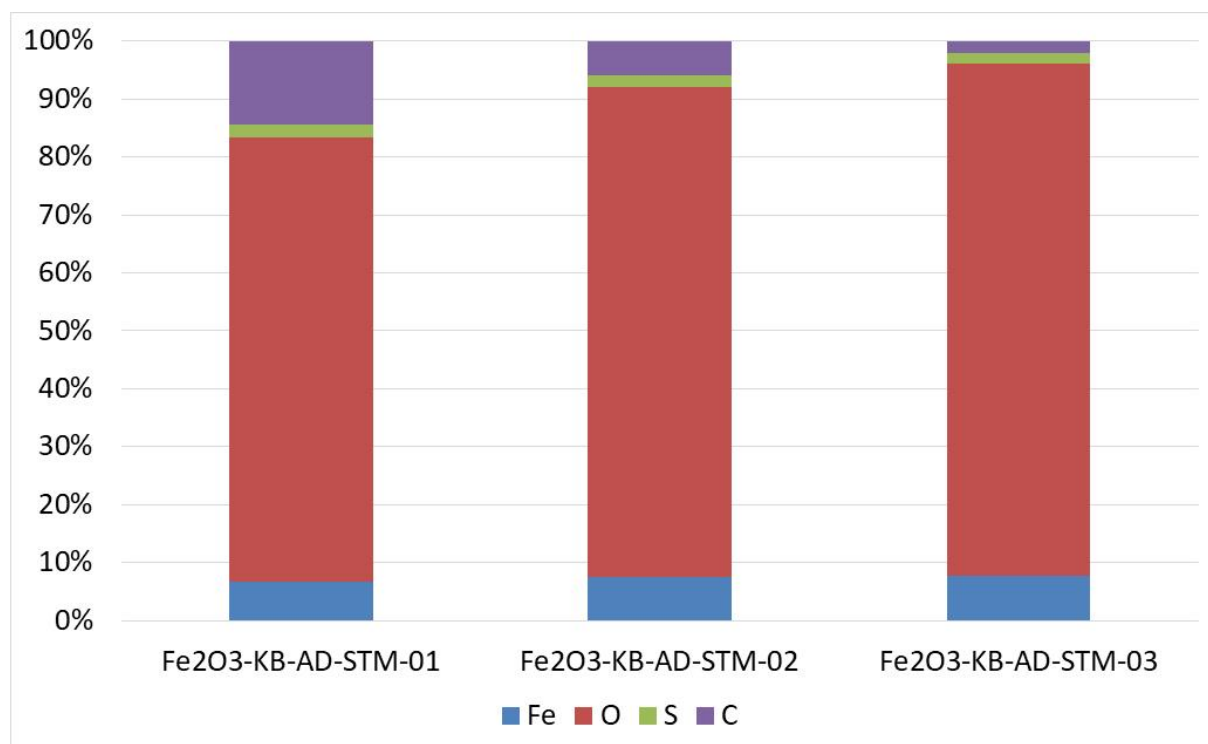


Fig.24 Consumo di energia primaria: incidenza percentuale componenti impiegati

Eco-design di batterie ferro-aria ad alta temperatura

Con riferimento alle **batterie ferro-aria ad alta temperatura** lo studio è stato finalizzato alla stima delle prestazioni energetico-ambientali di una cella ferro-aria ad alta temperatura ed all'identificazione degli hot-spot energetico-ambientali con riferimento ai tre componenti della cella (anodo, catodo ed elettrolita) ed ai materiali che li costituiscono.

L'unità funzionale dell'analisi, intesa come il parametro cui riferire tutti gli elementi che compongono il bilancio ambientale del sistema in esame, è 1Ah di capacità della cella. Il sistema è costituito da tre elementi, di cui si riportano di seguito i materiali che li costituiscono:

- Anodo: 70%Fe₂O₃ - 30%GCO;
- Catodo: La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃;
- Elettrolita: La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃.

I confini del sistema, ossia le unità di processo che devono essere incluse nello studio LCA, includono l'approvvigionamento delle materie prime e i processi di produzione dei principali elementi impiegati per la realizzazione della cella.

I dati primari impiegati nell'analisi sono stati forniti dal CNR-ITAE; i dati secondari sono riferiti al database ambientale Ecoinvent.

In dettaglio, la Tabella 10 e la Figura 25 mostrano i materiali impiegati per ciascun componente della cella, riferiti a 1Ah.

Si osserva che l'anodo è composto principalmente da ferro (circa il 49% della massa totale), mentre il lantanio è il componente principale del catodo (37,4%) e dell'elettrolita (46,8%).

Tabella 10 Impatti energetici delle configurazioni in esame (dati riferiti a 1 Ah)

Anodo	
Fe₂O₃	2,81
Fe	1,97
O	0,85
Gd_{0.1}Ce_{0.9}O₂	1,21
Gd	0,11
Ce	0,88
O	0,22
Catodo	
La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃	1,61
La	0,60
Sr	0,25
Fe	0,32
Co	0,09
O	0,35
Elettrolita	
La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃	0,80
La	0,38
Sr	0,06
Ga	0,19
Mg	0,02
O	0,16

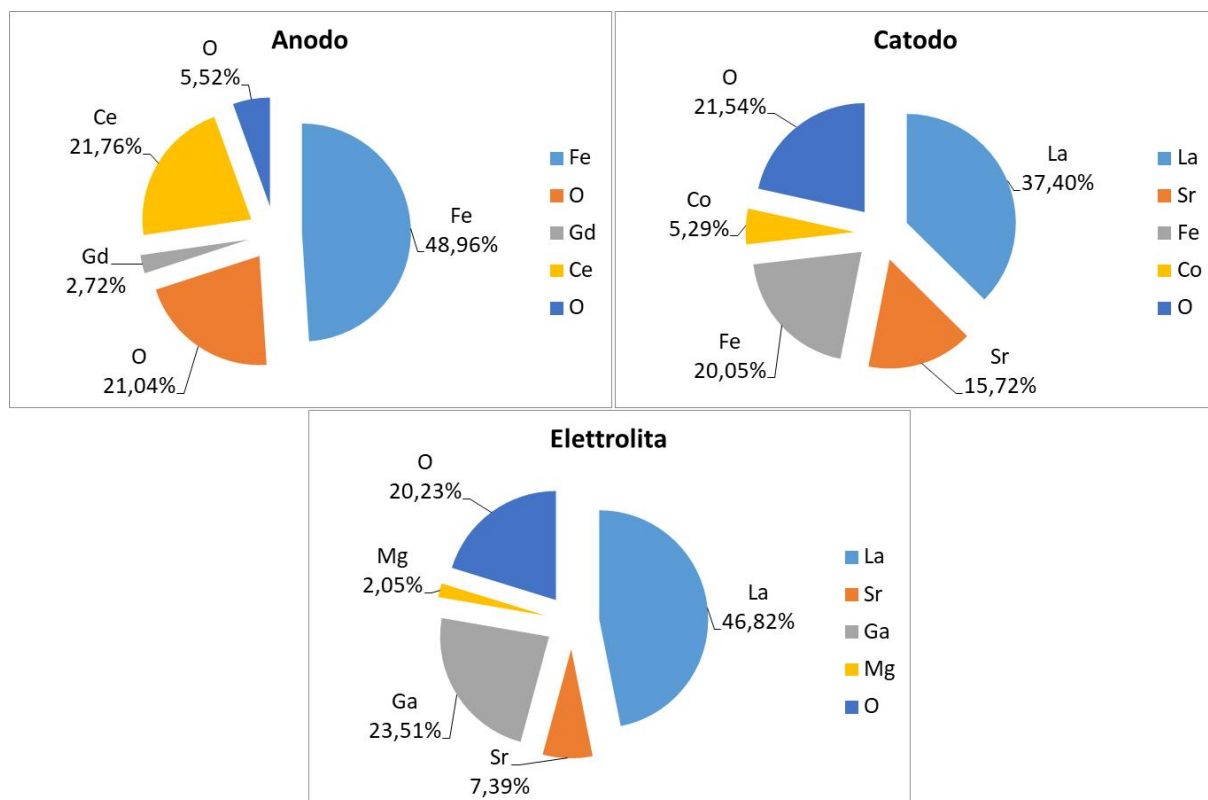


Fig.25 Materiali impiegati per ciascun componente della cella: incidenza percentuale

L’eco-profilo della cella esaminata è stato sintetizzato in indici prestazionali riguardanti gli impatti energetici ed ambientali. Con riferimento agli impatti energetici, i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 11 e in Figura 26.

Il consumo totale di energia primaria è pari a 3,26E-01 MJ, di cui il 95,9% è costituito da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili.

Il componente della cella caratterizzato dai maggiori impatti energetici è l’anodo, che è responsabile di circa l’83,6% dei consumi di energia primaria. Il catodo e l’elettrolita incidono, rispettivamente, per l’11% e il 5,4%.

Gli impatti ambientali sono riportati in Figura 27. Tali impatti sono causati principalmente dall’anodo, con una percentuale variabile dal 59,9% (eutrofizzazione terrestre) all’84,6% (ecotossicità d’acqua dolce), ad eccezione dell’impatto sul consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili in cui l’anodo incide per l’1,4%. Tale impatto è causato principalmente dal catodo (78,7%), che è inoltre responsabile delle altre categorie di impatto con un’incidenza che varia dall’11,35% (effetto serra potenziale) al 31,5% (eutrofizzazione marina). Con riferimento all’elettrolita, questo causa circa il 19,9% dell’impatto sul consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili, circa il 10%-12% degli impatti relativi all’effetto serra potenziale e alle radiazioni ionizzanti, mentre incide sugli altri impatti con una percentuale inferiore all’8,7%.

Tabella 11 Impatti energetici della cella in esame (dati riferiti a 1 Ah)

Categoria d'impatto	Totale	Anodo	Catodo	Elettrolita
Energia non rinnovabile, fossile (MJ)	2,74E-01	2,37E-01	2,62E-02	1,10E-02
Energia non rinnovabile, nucleare (MJ)	3,78E-02	2,72E-02	6,97E-03	3,66E-03
Energia non rinnovabile, biomassa (MJ)	2,58E-04	1,42E-04	7,64E-05	3,96E-05
Energia rinnovabile, biomassa (MJ)	6,62E-03	3,63E-03	1,35E-03	1,64E-03
Energia rinnovabile, eolica, solare, geotermica (MJ)	6,52E-04	4,53E-04	1,22E-04	7,62E-05
Energia rinnovabile, acqua (MJ)	6,09E-03	3,95E-03	1,01E-03	1,13E-03

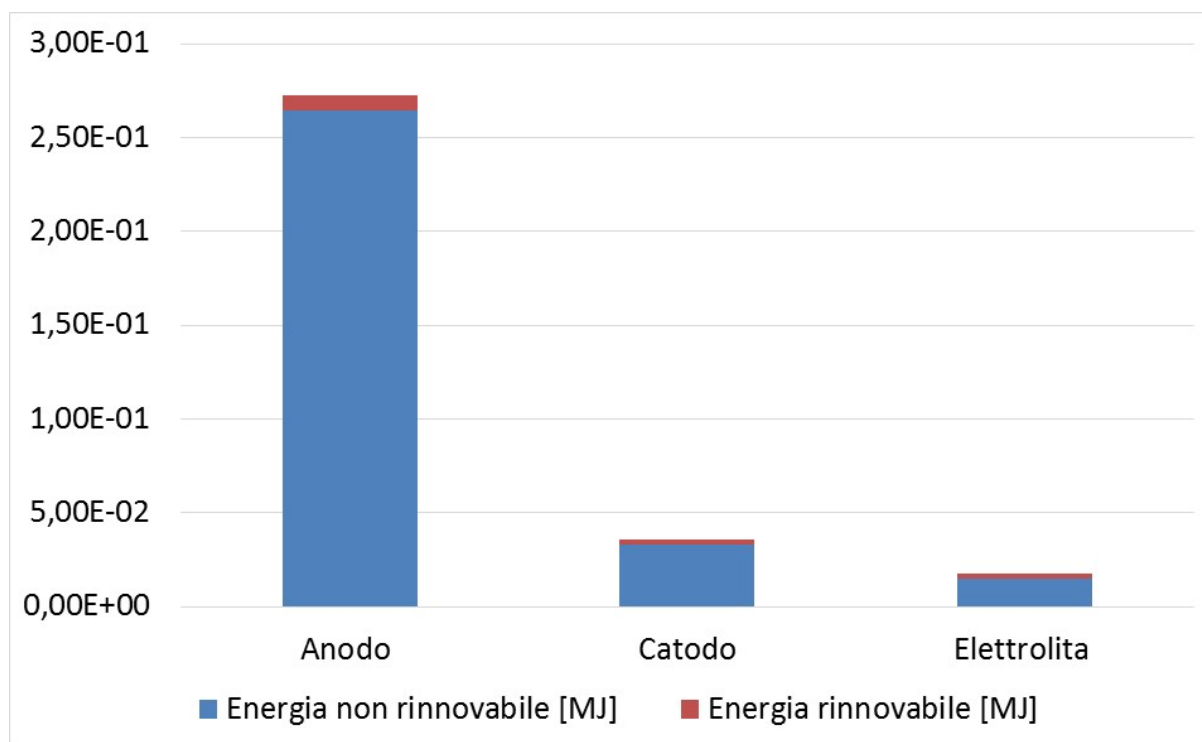


Fig.26 Consumo di energia primaria rinnovabile e non rinnovabile della cella in esame

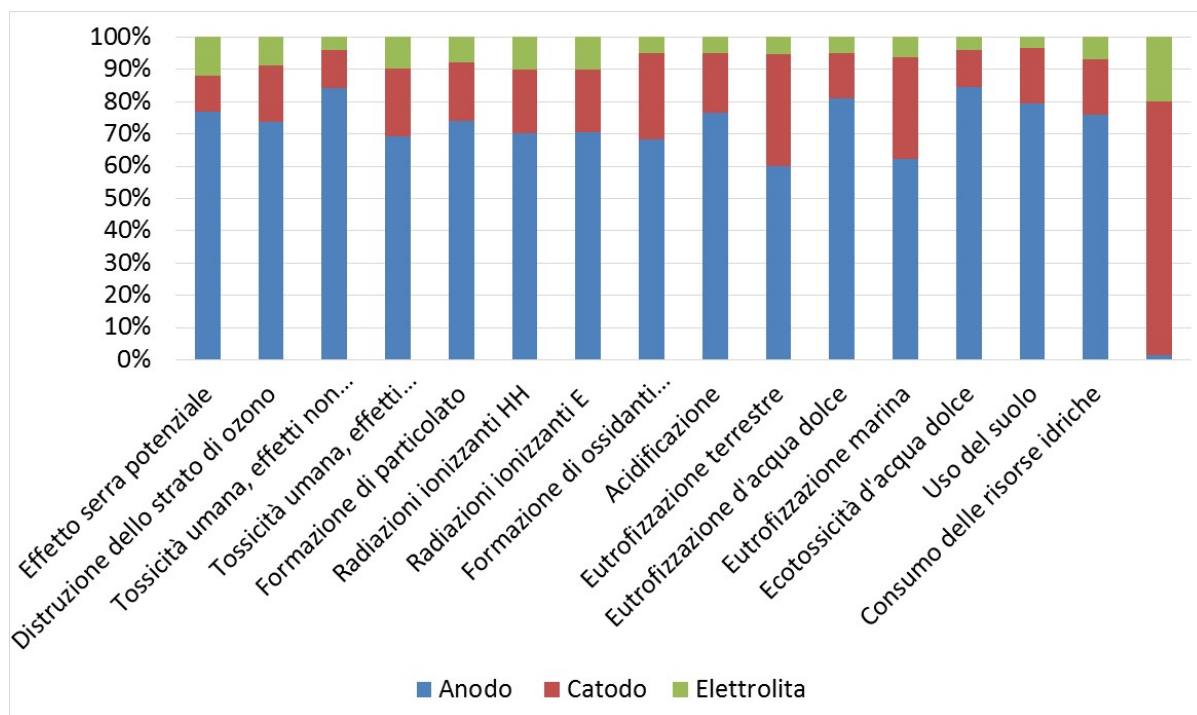


Fig.27 Impatti ambientali della cella in esame: incidenza percentuale

L'attività sviluppata ha permesso di esaminare delle opzioni di eco-design in termini di materiali o soluzioni tecnologiche impiegati per diverse tipologie di batterie. In dettaglio:

Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
CNR ISTEC CNR ITAE	<p>1.1 Data-set delle caratteristiche morfologiche, strutturali ed elettrochimiche dei sistemi ceramici e della materia catodica attiva per batterie ad alta temperatura a cloruri metallici</p> <p>1.2 Report tecnico-scientifico sui materiali sintetizzati</p> <p>1.3 Report tecnico-scientifico sul prototipo di batteria planare</p>	<p>- 10 dischi di 20 mm in diametro a base di Na-β''-Al₂O₃ di adeguata densità, microstruttura e purezza fasica (CNR ISTEC);</p> <p>- 4 dischi di 20 mm in diametro a base di Na-β''-Al₂O₃ rinforzate col 15% vol di YSZ di adeguata densità, microstruttura e purezza fasica (CNR ISTEC);</p> <p>- efficienza faradiche prossime al 70% (CNR ITAE)</p>

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
CNR ITAE CNR IRC UNINA	<p>1.4 Report tecnico sui risultati di caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica in semicella effettuati sui materiali a base di ossidi misti</p> <p>1.5 Relazione su test dei diversi design di cella</p> <p>1.6 Report tecnico inerente le procedure di sintesi in fiamma di aerosol di nanoparticelle carboniose, metodo di deposizione degli aerosol carboniosi per la produzione di film carboniosi nanostrutturati e le procedure di “annealing” termico per la ristrutturazione di materiali carboniosi.</p> <p>1.7 Definizione del grado di conducibilità dei materiali sintetizzati in funzione dei parametri di fabbricazione e della composizione, funzionale alla ottimizzazione delle caratteristiche elettrodiche</p>	<p>- $\Delta V < 0-1 - 0.2V$, per il processo catodico,</p> <p>$\Delta V < 0.3 V$, per il processo anodico (CNR ITAE).</p> <p>- Elevata area superficiale, tra 100 e 400m²/g</p> <p>- sintesi di materiali carboniosi CNP e da biomasse sintetizzati mediante processi a fiamma e solvotermici (CNR IRC)</p> <p>- misure di conducibilità elettrica (UNINA)</p>
CNR ITAE	<p>1.8 Report su test elettrochimici su diversi campioni di celle litio-ione</p> <p>1.9 Report su Analisi chimico-fisiche</p>	-
CNR ITAE CNR IRC UNINA	<p>1.10 Sviluppo di batterie Ferro-aria di nuova generazione operanti a bassa temperatura in presenza di elettrolita alcalino e a temperatura intermedia utilizzando elettroliti ad ossidi solidi per coprire diverse condizioni ambientali di utilizzo.</p> <p>1.11 Protocolli di sintesi di materiali avanzati a base di carbonio ed ibridi a morfologia e porosità controllata.</p> <p>1.12 Protocolli per l’ottimizzazione delle caratteristiche elettrodiche mediante trattamenti termici, chimici e coating/ibridazione con nanoparticelle metalliche.</p> <p>1.13 Report tecnico inerente le definizioni di procedure per la caratterizzazione elettrica dei materiali prodotti. Prime informazioni sul trasporto elettrico e sulla morfologia dei materiali, utili per la successiva ottimizzazione dei processi di fabbricazione</p>	<p>- Capacità per l’elettrodo di ferro superiori a 500 mAh/g_{Fe} con una dimostrata stabilità di almeno 20 cicli (CNR ITAE);</p> <p>- sintesi di materiali carboniosi da biomasse sintetizzati mediante processo solvotermico (CNR IRC)</p> <p>- misure di conducibilità elettrica (UNINA)</p> <p>- Una densità di corrente maggiore di 500 mA cm⁻² è stata ottenuta sia per la ORR che per la OER (CNR ITAE)</p>
UNIPA	1.14 Report tecnico-scientifico sulla valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di diverse tipologie	Analisi stato dell’arte ecoprofilo di 32 materiali e 1 componente (il Battery Management Interface,

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	di materiali o soluzioni tecnologiche da impiegare nelle batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria	BMI) impiegati nelle batterie.
UNIPA	<p>1.15 Report tecnico-scientifico sull'eco-design di batterie sodio-nickel cloruro, flow redox e metallo-aria</p>	<p>- Batterie sodio-nickel cloruro: sono state esaminate due diverse configurazioni della cella (planare e tubolare), nelle quali sono impiegate diverse quantità di materiali per la materia attiva (catodo ed elettrolita) e per l'anodo. I risultati hanno mostrato che, con riferimento a 1Ah, gli impatti energetico-ambientali della configurazione planare risultano inferiori a quelli della configurazione tubolare, con una percentuale variabile dal 49% al 96%.</p> <p>- Batterie flow redox: sono stati esaminati diversi materiali compositi a base di nanofibre di carbonio da impiegare nelle celle. I risultati hanno mostrato che non è possibile identificare un materiale composito caratterizzato dai minori impatti energetico-ambientali per tutte le categorie esaminate. In dettaglio, il CoFe₂O₄-CNF presenta impatti minori per le categorie relative alla tossicità umana (effetto cancerogeno e non cancerogeno), all'eutrofizzazione d'acqua</p>

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
		<p>dolce e all'ecotossicità d'acqua dolce; il MnCo₂O₄-CNF è responsabile di minori impatti con riferimento alla formazione di particolato e all'acidificazione; al NiCo₂O₄-CNF sono imputabili i minori impatti energetici e quelli connessi alle categorie di impatto effetto serra, distruzione dello strato di ozono ed eutrofizzazione terrestre. Per le rimanenti categorie di impatto il materiale più sostenibile è il NiMn₂O₄-CNF.</p> <p>- Batterie ferro-aria a bassa temperatura: sono state esaminate tre configurazioni caratterizzate da diverse composizioni del materiale impiegato nell'elettrodo negativo della cella. La configurazione caratterizzata dai minori impatti energetico-ambientali è quella identificata come "Fe₂O₃-KB-AD-STM-02", ad eccezione della categoria di impatto sul consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili, per la quale i minori impatti sono imputabili alla configurazione identificata come "Fe₂O₃-KB-AD-STM-03".</p>

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
		<p>- Batterie ferro-aria ad alta temperatura: è stata esaminata una particolare configurazione della cella con una specifica composizione dell'anodo, del catodo e dell'elettrolita. L'analisi ha evidenziato che circa l'83,6% degli impatti energetici della cella sono imputabili alla produzione dell'anodo, il catodo incide per circa l'11% e l'elettrolita per circa il 5,4%. L'anodo ha un'incidenza sugli impatti ambientali variabile dal 60% all'84,6%, ad eccezione della categoria di impatto sul consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili (1,4%). L'incidenza percentuale del catodo sugli impatti ambientali varia dall'11,3% (effetto serra) al 34,8% (eutrofizzazione terrestre); inoltre esso è responsabile di circa il 78,7% del consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili. L'elettrolita ha un'incidenza sugli impatti che varia dal 3,2% (uso del suolo) al 19,9% (consumo delle risorse minerali, fossili e rinnovabili).</p>

Benefici per gli utenti finali

L'attività di ricerca specifica sulle diverse tecnologie di accumulo elettrochimico è finalizzata, attraverso la sintesi di materiali innovativi, performanti ed a basso costo, all'ottimizzazione delle prestazioni in termini di stabilità nel tempo e di ciclabilità. Riuscire ad incrementare l'efficienza energetica, significa muovere la tecnologia stessa verso l'introduzione sul mercato, ancora oggi in uno stato di lento ma progressivo avanzamento. In particolare, i risultati contribuiranno in maniera determinante ad accelerare l'avanzamento delle tecnologie in studio nel settore relativo ai sistemi di accumulo elettrochimico. Il focus di tale attività risponde in maniera coerente alle strategie di sviluppo promosse dalle direttive europee, per il perseguimento di un'economia a basse emissioni di carbonio attraverso l'impiego di risorse rinnovabili e l'incremento dell'efficienza energetica. Lo sviluppo di nuove configurazioni di batteria e materiali innovativi che ne riducano sia i costi diretti che indiretti (es. impatto ambientale) consentirà il raggiungimento di target di costo pari a 350 €/kWh per i sistemi di accumulo per applicazioni stazionarie. Per l'utente finale una maggiore efficienza dei sistemi di accumulo comporta un miglioramento della qualità del servizio ed una riduzione dei costi in bolletta per la fornitura dell'energia elettrica.

Diffusione dei risultati

I risultati dell'attività scientifica condotta nel PAR 2015, relativamente all'anno 2017, sono stati divulgati mediante la partecipazione a congressi nazionali ed internazionali, attraverso presentazioni orali e poster. Analogamente, pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali sono state prodotte in relazione alle varie tematiche affrontate inerenti materiali avanzati e nuovi design di cella, investigati per i tutti i sistemi di accumulo. Di seguito si riportano i congressi ed i lavori scientifici pubblicati su riviste internazionali:

Congressi:

- Congresso SDEWES (WP 1.2).
- Partecipazione workshop MoDeSt- Nanomaterials and Biomass for the Next decade, Pantelleria, Italy, 05-07/07/2017. (WP 1.4)
- Congresso Hyceltec 2017, Oporto, portogallo 19-23 June 2017 (WP 1.2, WP 1.3, WP 1.4).
- Congresso EUROMAT 2017, Thessaloniki, Greece, 17-22/09/2017 (WP 1.2, WP 1.3, WP 1.4).
- Metal Air International Congress (WP 1.4).
- Biochars as low-cost CO₂ adsorbents: preliminary results and perspectives (2017) 40th Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Rome, 7-9/06/2017 (WP 1.2, WP 1.4)
- 3rd General Meeting and Workshop on SECs in Industry of SMARTCATs Action, Prague, Czech Republic, 25-27/10/2017 (WP 1.2, WP 1.4).
- From agricultural wastes to advanced sorbent materials for co₂ capture: advantages and shortcomings of carbonized rice husk, MCS-10: Tenth Mediterranean Combustion Symposium, Napoli, 17-21/09/2017. (WP 1.2, WP 1.4).
- IS CARBON SEQUESTRATION A POSSIBLE APPLICATION OF BIOCHAR? MCS-10: Tenth Mediterranean Combustion Symposium, Napoli, 17-21/09/2017 (WP 1.2, WP 1.4).
- Perspectives in the use of biochars as low-cost CO₂ adsorbents, Biochar: Production, Characterization and Applications, An ECI Conference, Alba, Italia, 20-25/08/2017 (WP 1.2, WP 1.4).

- Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS 2017) Siracusa, Italy, 28-30/06/2017 (WP 1.4)
- III metal-air batteries international congress (MABIC 2017) Huesca- Spain, 04-07/06/2017 (WP 1.4)

Pubblicazioni scientifiche:

- E. Mercadelli, A.S. Aricò, A. Gondolini, S. Siracusano, M. Ferraro, V. Antonucci, A. Sanson "Influence of powders thermal activation process on the production of planar β -alumina ceramic membranes" Journal of Alloys and Compounds 696 (2017) 1080-1089 (WP 1.1)
- Busacca C, Di Blasi O., Briguglio N., Ferraro M., Antonucci V., Di Blasi A., Electrochemical performance investigation of electrospun urchin-like V₂O₃/CNF composite nanostructure for Vanadium redox flow battery, Electrochimica Acta 230, 2017, 174-180. (WP 1.2)
- Di Blasi A., Busacca C, Di Blasi O., Briguglio N., Antonucci V., Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with Mn₃O₄ nanoparticles for vanadium redox flow battery application. Applied Energy 190, 2017, Pag 165-171 (WP 1.2)
- Papari G.P.; Gargiulo V.; Alfe M.; Di Capua R.; Pezzella A.; Andreone A., THz spectroscopy on graphene-like materials for bio-compatible devices, (2017) Journal of Applied Physics 121, 145107. (WP 1.2, WP 1.4).
- C. Alegre, C. Busacca, O. Di Blasi, V. Antonucci, A. S. Aricò, A. Di Blasi, V. Baglio, A combination of CoO and Co nanoparticles supported on electrospun carbon nanofibers as highly stable air electrodes, Journal of Power Sources 364 (2017) 101–109.

Inoltre, attraverso i diversi meeting organizzati all'interno di EERA- SP1, in cui il CNR è membro attivo, viene condivisa l'attività scientifica del progetto e le competenze dei diversi gruppi di ricerca, CNR, Università ed altri gruppi affidatari (ENEA ed RSE) coinvolti.

Apparecchiature disponibili e acquisite

WP1.1

Apparecchiature disponibili

- N°1 Potenziostato/Galvanostato Autolab
- Glovebox MBraun mod. LABmaster SP
- Alimentatore
- Forno Lenton
- Licenza ComsolMulini per la macinazione meccanica per reazioni allo stato solido;
- Pressa uniassiale;
- Pressa isostatica;
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata).
- Diffrattometro a raggi X;
- Microscopio elettronico FE-SEM completo di sonda EDS;
- Bilancia di Archimede;
- Macchina universale digitale per prove meccaniche a temperatura ambiente

Apparecchiature acquisite

- Dispositivo per acquisizione dati
- Pastigliatrice per Botton Cell completa di accessori

- Forni
- Alimentatore

WP1.2

Apparecchiature disponibili

- Apparecchiatura di Electrospinning by Linari s.r.l.
- N°3 Potenziostato/Galvanostato Autolab
- Forno tubolare (Lenton LTF)
- FEI XL 30 microscope: Microscopio a scansione Elettronica (SEM) operante a 20kV
- Micromeritics, mod. ASAP 2020: Determinazione di area superficiale e volume dei pori
- Philips X-Pert 3710: Diffrattometro operante a 40 kV e 20 mA.
- Misuratore di mobilità differenziale delle particelle (Vienna-type DMA - TapCon 3/150)
- Spettrografo Raman (Horiba XploRA)
- 2 Reattori a fiamma laminare premiscelata - FLP
- Microscopio a forza atomica (Scanning Probe Microscope NT-MDT NTEGRA)
- 3 Spettrometri di massa
- 1 Cromatografo liquido
- Spettrofotometri UV-visibile e FT-IR
- Spettrofluorimetro
- TGA
- Analisi elementare
- Source Meter Unit (SMU) Keithley 2636B
-

Apparecchiature acquisite

- Pompa peristaltica
- Dispositivo per acquisizione dati

WP1.3

Apparecchiature disponibili

- N°1Potenziostato/Galvanostato Autolab
- Bitrode battery charging
- Angelantoni Discovery 600 - camera climatica e di sicurezza.
- AUTOLAB PGSTAT302 - potenziostato-galvanostato.
- MBRAUN LABmaster Pro workstation - glove box.
- FEI XL30 SFEG – microscopio a scansione elettronica (SEM-EDX).
- Philips X-pert 3710 – diffrattometro a raggi-X (XRD).

Apparecchiature acquisite

- -

WP1.4Apparecchiature disponibili

- Apparecchiatura di Electrospinning Linari s.r.l.
- N°2 Potenzistato/Galvanostato Autolab
- FEI XL 30 microscope: Microscopio a scansione Elettronica (SEM) operante a 20kV
- Micromeritics, mod. ASAP 2020: Determinazione di area superficiale e volume dei pori
- Philips X-Pert 3710: Diffrattometro operante a 40 kV e 20 mA.
- Spettrofotometro FT-IR (FTIR Nicolett is10)
- Termogravimetria (Perkin-Elmer Pyris 1)
- Analisi elementare (Analizzatore CHN 628 LECO)
- Contenuto totale di ceneri (TGA 701 LECO).
- Porosimetro (Autosorb-1 Quantachrome).
- Diffrattometro raggi X (Philips PW1710, CuK α λ = 1.5406 Å).
- Elettrometro Keithley modello 6517A. ;
- picoamperometro Keithley modello 6485.
- generatore di corrente Keithley modello 6220;
- nanovoltmetro Keithley modello 2182A
- AFM XE100 Park (con cantilever non-contact in nitruro di silicio prodotti dalla Nanosensor);
- amplificatore Lock-in SR830 (Stanford Research).

Apparecchiature acquisite

- Sistema per la gestione ed il controllo di stazione elettrochimica
- Dispositivo per acquisizione dati

-

Linea progettuale 2: Power to X (to Power)

Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Wp o sottolinea
CNR- Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR ITAE)	WP 2.1 , task 2.1.1, task 2.1.3, WP2.2 , task 2.2.1
CNR-Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia (CNR ICMATE)	WP 2.1 , task 2.1.4, task 2.1.5
Università di Reggio Calabria-Dipartimento di Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali (UNIRC) – prof.ssa P. Frontera	WP 2.1 , task 2.1.2 WP2.2 , task 2.2.1
Università di Bologna-Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni Meccaniche, Nucleari, Aeronautiche e di Metallurgia (UNIBO) – prof. A. De Pascale	WP 2.1 , task 2.1.6

Obiettivi della linea

L'obiettivo generale della linea riguarda la sintesi di metano attraverso la conversione di syngas prodotto per via elettrolitica di anidride carbonica (CO₂) e acqua in elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) operanti a temperatura intermedia (750°C-600°C). L'obiettivo di tale attività è l'ottimizzazione del processo globale di integrazione tra il processo di co-elettrolisi in cella (SOEC) ed il processo di metanazione, a temperature operative di 650°C. Solo recentemente, l'attenzione si è spostata verso l'integrazione di reattori di metanazione con dispositivi che producono idrogeno e/o syngas per via elettrolitica (SOEC), in questo caso il SNG assume un nuovo ruolo legato all'accumulo di energia (Power to Gas). Il metano prodotto è iniettato nella rete di gas naturale che diventa quindi il sistema di stoccaggio e distribuzione. A tale scopo l'attività dell'intera linea è finalizzata all'ottimizzazione della reazione di metanazione della CO₂ mediante processo a due step che comprende un reattore elettrochimico (Solid Oxide Electrolyzer) costituito da un sistema ad ossidi solidi per la produzione di syngas (possibilmente insieme ad una certa percentuale di metano) ed un reattore catalitico per la conversione downstream del syngas e della CO₂ non convertita nello stadio elettrochimico in metano con arricchimento del metano prodotto nel primo stadio. Tale processo avverrà attraverso test sperimentali in SOEC, la sintesi di catalizzatori sviluppati ad hoc per la specifica operatività per le alte temperature, l'utilizzo di membrane dense selettive all'idrogeno in uscita dalla SOEC; tale operazione consentirà di ottimizzare il rapporto C/H all'ingresso della SOEC attraverso recupero e riciclo di idrogeno dallo stream in uscita dal reattore di metanazione. A supporto dello sviluppo del prototipo saranno condotte attività di modellistica e simulazione con analisi energetiche e analisi LCA.

La linea progettuale 2 è stata suddivisa nelle seguenti attività:

WP2.1 Sviluppo di un processo innovativo di metanazione della CO₂ attraverso l'utilizzo di SOE (Solide Oxide Electrolyzer) per l'accumulo di energia elettrica da fonti rinnovabili in forma di SNG (Substitute Natural Gas)

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE, CNR ICMATE, UNIBO, UNIRC, UNIMORE

WP2.2 Valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di sistemi catalitici impiegati nel processo di metanazione di anidride carbonica (CO₂): definizione di una linea guida basata sulla metodologia Life Cycle Assessment.

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE, UNIPA

Attività**WP2.1 Sviluppo di un processo innovativo di metanazione della CO₂ attraverso l'utilizzo di SOE (Solide Oxide Electrolyzer) per l'accumulo di energia elettrica da fonti rinnovabili in forma di SNG (Substitute Natural Gas)****Stato dell'arte**

Le celle di elettrolisi ad ossidi solidi (SOEC) vengono considerate come una delle possibili tecnologie per risolvere i problemi di accumulo di energia proveniente da fonti rinnovabili intermittenti e non prevedibili mediante la produzione di combustibili a partire da CO₂ e acqua, contribuendo allo stesso tempo alla riduzione delle emissioni di gas serra (GHG). Gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) attuali si basano su celle supportate dal catodo costituite da nickel e zirconia stabilizzata con yttria (Ni-YSZ); queste tipologie di celle sono caratterizzate da una bassa selettività verso la produzione di combustibili diversi da H₂ e CO. In aggiunta, il tipo convenzionale di celle SOEC in commercio funziona a temperature relativamente elevate (superiori a 700 ° C) per promuovere la reazione della CO₂, con alto rischio intrinseco di degradazione; ciò è associato alla necessità di mantenere il catodo in condizioni riducenti immettendo H₂. Un altro aspetto importante è legato alla purezza del flusso di CO₂. Il catodo Ni-YSZ convenzionale soffre della presenza dei più comuni contaminanti degli effluenti industriali (come ad esempio i composti a base di zolfo). D'altro canto, la riduzione di CO₂ in condizioni anidre espone la cella al rischio di formazione di carbone all'interno del catodo e alla conseguente rottura. Pertanto, la risoluzione di tali problemi diventa un obiettivo per le SOEC di nuova concezione con una rinnovata propensione verso applicazioni realistiche e la conseguente migliorata accettazione sociale per questa tecnologia. Relativamente alla metanazione catalitica, questa è stata principalmente studiata in reattori a letto impaccato per motivi soprattutto economici. Questo tipo di letto catalitico presenta alcuni problemi nella gestione di reazioni chimiche rapide e esotermiche, il calore sviluppato causa degli Hot Spot e la disattivazione del catalizzatore a causa del sintering delle particelle della fase attiva. Inoltre, ad alte velocità spaziali i reattori packed-bed mostrano un'elevata caduta di pressione che può influenzare negativamente la distribuzione del flusso all'interno del letto catalitico determinando un tempo di contatto non uniforme. La reazione di metanazione può essere favorita associando al

processo principale la separazione selettiva dell'idrogeno condotta a temperature medio-alte (400-800 °C). Tale stadio, infatti, oltre a mantenere l'equilibrio di reazione spostato verso la produzione di metano, consente di assorbirne il calore di formazione. Tra le diverse tecnologie per la separazione di H₂, la tecnologia a membrana presenta numerosi vantaggi tra cui il basso consumo di energia, la capacità di lavorare in flusso continuo e la semplicità nel portare la tecnologia su scala industriale. Tuttavia, tale tecnologia potrà diventare veramente competitiva solo quando le membrane avranno flusso di idrogeno, costo, durata e tolleranza agli inquinanti adeguati, identificati ad esempio dai target del Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti. La maggior parte delle membrane commerciali contengono membrane metalliche convenzionali costituite da fogli in lega di Pd relativamente spessi (> 20 µm) o membrane tubolari. Tuttavia, per ridurre ulteriormente il contenuto di metallo nobile, una strategia efficace è quella di ridurre le membrane dense a pochi micron di film depositati su substrati porosi idonei. Varie membrane a base di Pd e sue leghe sono state prodotte e testate con film di pochi µm depositati su allumina porosa, nickel o acciaio inossidabile, ma soffrono ancora di insufficiente stabilità e selettività a lungo termine. Al contrario, finora le membrane di vanadio o leghe di vanadio sono state testate solo come fogli o tubi con spessori ≥ 40 µm, che mostrano problemi dovuti all'infragilimento da idrogeno. Queste membrane hanno bisogno di un rivestimento protettivo contro l'ossidazione e il palladio è tipicamente utilizzato con l'ulteriore funzione di strato catalitico per assorbimento/desorbimento di idrogeno. I film sottili di Pd, depositati tipicamente per electroless plating su queste membrane, hanno mostrato alcuni problemi dovuti alla loro delaminazione o a interdiffusione di Pd nella lega sottostante. Una riduzione nei costi delle membrane e nell'uso di metalli nobili risulta fondamentale per garantire la sostenibilità di questa tecnologia, ma le membrane di metallo denso tecnologicamente disponibili sono a base di palladio e generalmente non rispettano tali target. Esiste quindi un forte interesse nello sviluppo di membrane prive o a basso contenuto di Palladio. La riduzione dei costi può essere soddisfatta usando un metallo alternativo più economico del Palladio o limitandone l'uso a strati superficiali molto sottili o a basse concentrazioni nella lega. Una valida alternativa al palladio viene dai metalli appartenenti ai gruppi IV e V, che mostrano elevata permeabilità di idrogeno. In particolare, il Vanadio e le sue leghe presentano permeabilità più elevate del Pd e il trasferimento di idrogeno attraverso il vanadio è il più veloce tra i metalli del gruppo V. Tuttavia, la solubilità di idrogeno nei metalli del gruppo V è talmente elevata che la concentrazione dell'idrogeno disciolto, alle pressioni di interesse, può superare un limite ammissibile in termini di stabilità meccanica, causando principalmente l'infragilimento della membrana anche a temperature relativamente elevate.

A tali aspetti prettamente legati alle problematiche della singola tecnologia, c'è da dire che ad oggi, molto poco esiste sul concetto innovativo di integrazione tra le due tecnologie; la maggiore limitazione è dettata dal fatto che entrambi i processi (SOEC + metanazione) non sono adeguatamente integrati a causa delle diverse temperature di funzionamento a cui operano le due reazioni. Un processo richiede di operare ad alta temperatura, l'altro processo consente di massimizzare la resa termodinamica a temperature più basse (400 °C). E' necessario ridurre questo gap attraverso lo sviluppo di catalizzatori in grado di accelerare entrambe le reazioni dei due processi, evitando nel contempo la deposizione di carbone.

Obiettivi

Sulla base delle problematiche ad oggi presenti, l'obiettivo dell'attività svolta riguarda la messa a punto di formulazioni catalitiche avanzate e l'ottimizzazione di processi, l'analisi dei vari stadi limitanti, in relazione alle caratteristiche termodinamiche in SOEC e cinetiche di processo (endotermico elettrochimico ed esotermico catalitico), in particolare l'individuazione di condizioni migliori di temperatura e di rapporto vapore/CO₂ nello stream di ingresso per le nuove formulazioni. Nello specifico, l'obiettivo delle attività è finalizzato allo sviluppo di catalizzatori strutturati per l'intensificazione del processo di metanazione. Questi sistemi catalitici, infatti, permettono di lavorare con un adeguato controllo del trasferimento di massa e calore, basse cadute di pressione, basso tempo di contatto e elevata superficie di reazione esposta ai reagenti consentendo di realizzare reattori più compatti e produttivi. L'individuazione di metodi di preparazione alternativi alla "wet impregnation", finalizzati a determinare una tecnologia di sintesi capace di integrare riproducibilità e basso costo con la produzione di materiali cataliticamente attivi e stabili per l'idrogenazione della CO₂ ad alta temperatura. Tra gli obiettivi, la messa a punto e lo sviluppo di un modello numerico realizzato mediante software commerciale dedicato (ambiente Aspen®), per il calcolo delle prestazioni di un sistema integrato Power-to-gas, che presenta una fase di co-elettrolisi ad alta temperatura.

Risultati conseguiti

I risultati conseguiti all'interno della presente attività sono di seguito riportati in maniera puntuale e dettagliati nella parte descrittiva suddivisa per singole task.

- realizzazione e studio elettrochimico di materiali catalitici da applicare esternamente al catodo al fine di migliorare la conversione faradica, la selettività a CO, arricchire lo stream in uscita in CH₄ e migliorare la tolleranza alla deposizione di carbone ed infine lo studio gas cromatografico di verifica sui gas effluenti (CNR ITAE)
- sintesi di catalizzatori monometallici contenenti nichel in grado di convertire completamente il monossido di carbonio in metano nell'intervallo di temperatura 200-400 ° C (UNIRC).
- Per i catalizzatori bimetallici, nonostante la conversione complessiva delle specie reagenti sia più bassa di quella ottenuta con catalizzatori monometallici, il valore massimo della conversione è ottenuto a temperature più elevate (UNIRC).
- la "Solution Combustion Synthesis" (SCS) si può considerare come una procedura alternativa ai metodi convenzionali di coating, a basso costo e rapida per la sintesi di catalizzatori da impiegare in processi di metanazione (CNR ITAE).
- La formulazione a base Ni/GDC, ha mostrato buone performance per la metanazione della CO₂ ad alta temperatura, tra 400 e 500°C con una conversione pari a ca. il 70% (CNR ITAE).
- La quantità di nichel ha un effetto positivo sull'attività catalitica di conversione della CO₂ a CH₄: 50Ni/GDC > 30Ni/GDC > 15Ni/GDC (CNR ITAE).
- L'elevata attività del catalizzatore contenente il 50wt.% di nichel è principalmente dovuta alle elevate interazioni metallo-supporto, alla presenza di siti basici e alle vacanze di ossigeno che contribuiscono all'adsorbimento superficiale di CO₂ (CNR ITAE).
- La metodologia di rivestimento dei supporti strutturati basata sulla SCS può essere considerata un'ottima alternativa a basso costo ai tradizionali metodi di "washcoating" (CNR ITAE).
- I campioni strutturati ottenuti mostrano strati catalitici sottili (≈30–50µm), omogenei, uniformemente distribuiti sulle pareti esterne e interne del supporto (CNR ITAE).
- I catalizzatori strutturati consentono una migliore gestione del calore associato alla reazione esotermica, proprietà che contribuisce a migliorare l'attività catalitica. Hanno mostrato, inoltre, un'elevata stabilità catalitica (CNR ITAE).

- L'impiego di sistemi strutturati permette di utilizzare una minore quantità di catalizzatore (circa 40% in meno) rispetto ai letti impaccati convenzionali consentendo, inoltre, di aumentare la produttività di metano lavorando a più alte velocità spaziali in reattori compatti con una maggiore efficienza (10.7 LCH₄/g h 50,000 h⁻¹). Queste caratteristiche, consentono di abbattere i costi di realizzazione del reattore di metanazione e successivamente di ridurre anche i costi di gestione dell'impianto di produzione del CH₄ da CO₂ (CNR ITAE).
- film densi metallici a basso contenuto di Pd di circa 3-4 cm² di superficie con spessore compreso tra 4 e 6-7 microm su substrati porosi ceramici, con permeanza fino a 1x10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ estesamente caratterizzati in termini di struttura, morfologia, composizione, permeabilità a idrogeno ed altri gas e stabilità dopo almeno 1 settimana di testing (CNR ICMATE).
- membrane planari di 2 cm di diametro che hanno mostrato permeanze di 7-9x10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ e stabilità in idrogeno per almeno 2 settimane e stabilità buone anche in condizioni operative. (CNR ICMATE).
- Pellet di forma cilindrica di composito bifasico a conduzione mista protonica-elettronica di 7 cm², e spessore < 1 mm. lo spessore sottile ottenuto aumenta la permeabilità all'H₂ (UNIMORE)
- Compositi cer-cer di composizione ottimizzata: sono state messe a punto nuove formulazioni (con selettività all' H₂ maggiore del 95%) stabili in atmosfera di syn-gas e a temperature ≥ 750°C, BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} (BCZ20Y15)//Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} (GDC15 conduttore elettronico) 50:50, 40:60, 30:70 vol.; BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} (BCZ20Y15)//Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ} (SDC15 conduttore elettronico) 50:50 vol. (UNIMORE)
- messa a punto di un modello numerico realizzato con software dedicato (Aspen HYSYS), per la simulazione del sistema energetico di accumulo di tipo Power-to-gas basato sulla co-elettrolisi di H₂O e CO₂ mediante un elettrolizzatore di tipo SOE (UNIBO)
- Calcolo della produttività del sistema in termini di syngas, al variare delle condizioni operative e in diverse varianti progettuali del sistema energetico oggetto di studio (UNIBO)
- Determinazione delle prestazioni energetiche, di primo e secondo principio della termodinamica, del sistema Power-to-gas in oggetto (UNIBO)
- Confronto numerico tra la soluzione proposta basata sulla co-elettrolisi di H₂O e CO₂ ad alta temperatura e lo stato dell'arte dell'elettrolisi (UNIBO).

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Attività

Task 2.1.1 Elettrocatalizzatori per la conversione elettrochimica di CO₂ in syngas in elettrolizzatori SOEC e sistemi catalitici per la produzione downstream di metano da syngas (CNR ITAE)

L'attività svolta all'interno della seguente task è focalizzata su una nuova classe di catodi a base di leghe di Ni e/o perovskite modificate accoppiati a materiali ceramici aventi proprietà di storage di ossigeno come la ceria allo scopo di migliorare la conversione faradaica, la selettività a CO, arricchire lo stream in uscita in CH₄ e migliorare la tolleranza alla deposizione di carbone. Allo stesso tempo l'uso di elettroliti sottili di zirconia in combinazione con strati barriera di ceria per ridurre eventuali reazioni chimiche con anodi a struttura perovskitica e l'impiego di cobaltiti pure permettono una riduzione significativa della temperatura di esercizio (500 ° C- 700 ° C). Il dettaglio di quanto di seguito riportato è riportato nella specifica deliverable D. 2.1. Il processo di co-elettrolisi è esemplificato nella configurazione di cella sviluppata (fig.1) che include un pre-layer catalitico a base di Ni-Fe / CGO dove la lega metallica favorisce il chemisorbimento dissociativo della CO₂ e la ceria promuove il

trasferimento di ioni ossigeno

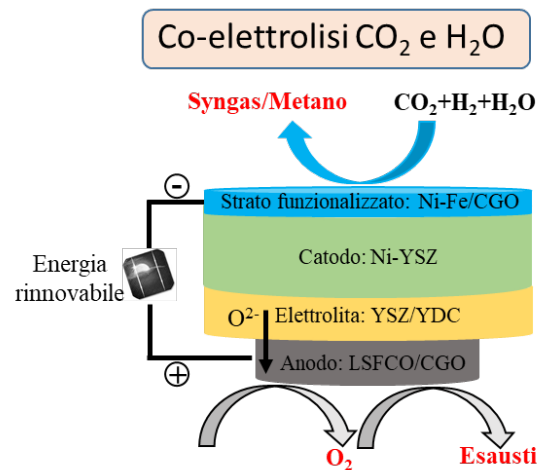
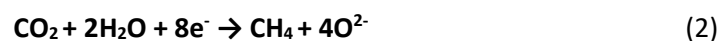
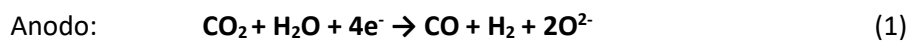


Fig. 1. Schema semplificato dell'architettura di cella, dei materiali usati e dei flussi in/out dalla cella

Le reazioni elettrochimiche coinvolte ad entrambi gli elettrodi sono riassunte qui di seguito:



Pertanto le reazioni totali di co-elettrolisi sono rispettivamente:



Il funzionamento di tale tipologia di celle implica l'utilizzo di temperature superiori a 500°C. Al di sotto di queste temperature, le resistenze interne alla cella a base di materiali ceramici (Ni-YSZ/YSZ/YDC/LSFC) non permettono di ottenere prestazioni apprezzabili. Tuttavia, ad alta temperatura le reazioni sopra elencate sono meno favorite dal punto di vista termodinamico. In particolare all'aumentare della temperatura la reazione di metanazione diretta risulta essere più sfavorita contrariamente a quanto accade invece per la reazione di riduzione della CO₂ a CO. Pertanto la strategia adottata nel PAR 2015 ha riguardato l'adozione di una formulazione catalitica di ricopertura del catodo supportante per migliorare la produzione di CO e allo stesso tempo evitare i rischi di inquinamento della cella derivanti dal loro utilizzo in condizioni pratiche. Dopo una accurata ricerca bibliografica e sulla base degli studi precedenti, la scelta è ricaduta su una lega equimolare di Ni e Fe in combinazione con ceria-gadolinia in rapporto in peso di 70-30 %, rispettivamente. La preparazione del catalizzatore è stata effettuata seguendo una metodica di ossalati con la quale è possibile forzare l'intercalazione dei due metalli su base statistica come dimostrato dallo spettro XRD mostrato in fig. 2

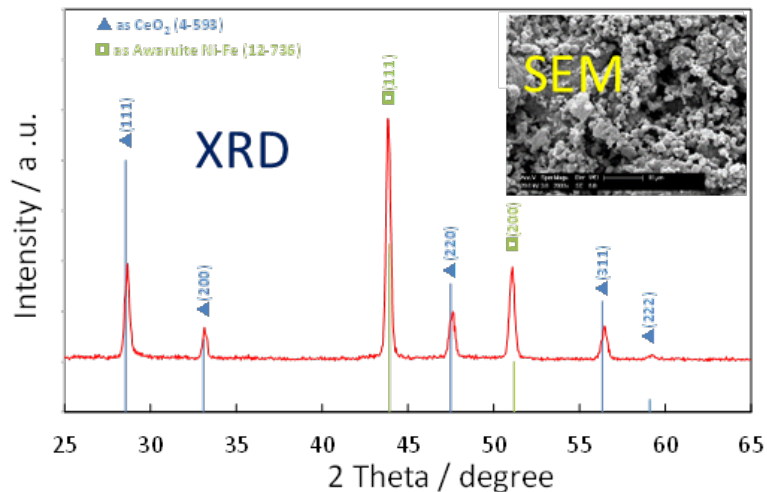


Fig. 2. a) Spettro di diffrazione dei raggi X per il cermet NiFe/CGO; b) immagine di microscopia elettronica che evidenzia la morfologia del catalizzatore a base di NiFe/CGO.

La pre-caratterizzazione del catalizzatore ha anche riguardato lo studio di riduzione a temperatura programmata (TPR) mostrato in fig.3 che ha evidenziato tre stadi evidenti di riduzione attribuibili nell'ordine alla riduzione delle specie superficiali della ceria (450 °C), alla riduzione della lega Ni-Fe (600 °C) e alla riduzione di bulk della ceria (670 °C).

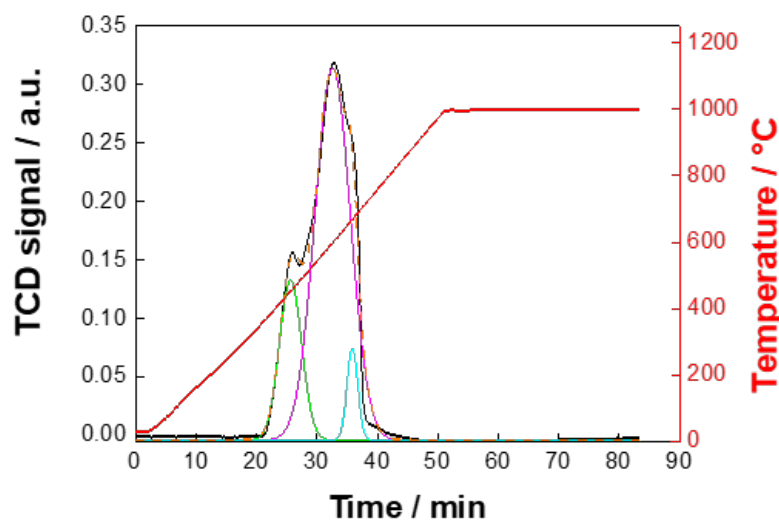


Fig. 3. Profilo TPR del catalizzatore NiFe/CGO

Successivamente il catalizzatore è stato impiegato, come detto sopra, sottoforma di strato protettivo per il catodo di una cella convenzionale (Ni-YSZ/YSZ/YDC/LSFC) in diverse condizioni operative allo scopo di verificare le prestazioni elettrochimiche e la qualità degli effluenti. La figura 4 mostra le prestazioni elettrochimiche avute a 700°C. In questi tests sono state predilette condizioni di reazione con largo eccesso di CO₂ allo scopo di verificare la resistenza di questa tipologia di cella alle condizioni dry (o quasi). Tali condizioni sono in generale da evitare per questa tipologia di cella in assenza di strati protettivi come quello adottato in questo esperimento dato l'elevatissimo rischio di formazione di carbone e la susseguente immediata rottura della cella per delaminazione a livello dell'interfaccia

catodo-elettrolita. Inoltre piccole quantità di idrogeno sono necessario allo scopo di mantenere condizioni riducenti per il catodo. Le prestazioni elettrochimiche a questa temperatura (1 A cm^{-2} @ 1.6V nelle condizioni peggiori) sono quasi il doppio quelle previste dagli obiettivi del progetto (0.5 A cm^{-2} @ 1.8V). In realtà, l'eccesso di CO_2 immessa e l'elevata temperatura di fatto sopprimono la possibilità di formazione diretta di metano, favorendo la formazione di syngas, CO e H_2 (quest'ultimo solo nei tests effettuati con acqua) e solo tracce di metano. La conversione a metano avviene quindi nello stadio puramente catalitico discusso nella task successiva.

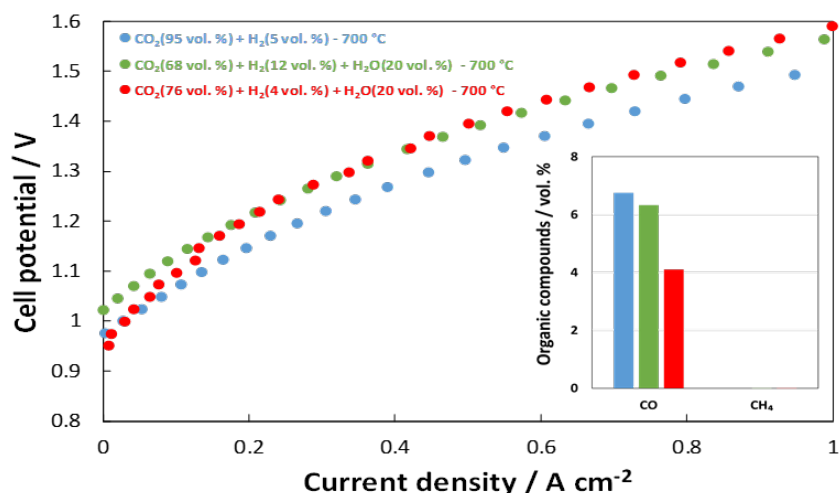


Fig. 4. Profili di corrente-tensione (I-V) per la cella elettrochimica convenzionale (Ni-YSZ/YSZ/YDC/LSFC) ricoperta con strato protettivo a base di NiFe/CGO e studiata a 700 °C variando le composizioni in ingresso. L'inset della figura mostra la composizione percentuale dei composti organici in uscita determinati mediante misure gas-cromatografiche)

Le fig. 5 e 6 mostrano due elaborazione matematiche dei risultati ottenuti mediante misure gas-cromatografiche effettuate in condizioni di corrente (500 mA cm^{-2}) stazionarie.

La figura 5 rappresenta il rapporto tra la CO prodotta e la quantità prevista su base elettrochimica, ovvero quest'ultima è prevista secondo la reazione faradica che fa riferimento all'eq.1. In particolare è stata riscontrata una resa faradica per la formazione di CO che nelle condizioni migliori (condizioni anidre) è risultata essere superiore al 70 %. Cionondimeno, le condizioni "umide" non sono da considerare in assoluto peggiori in quanto la figura 5 riporta la sola conversione faradica a CO ed è pertanto assente la componente di idrogeno che viene a formarsi per riduzione dell' H_2O .

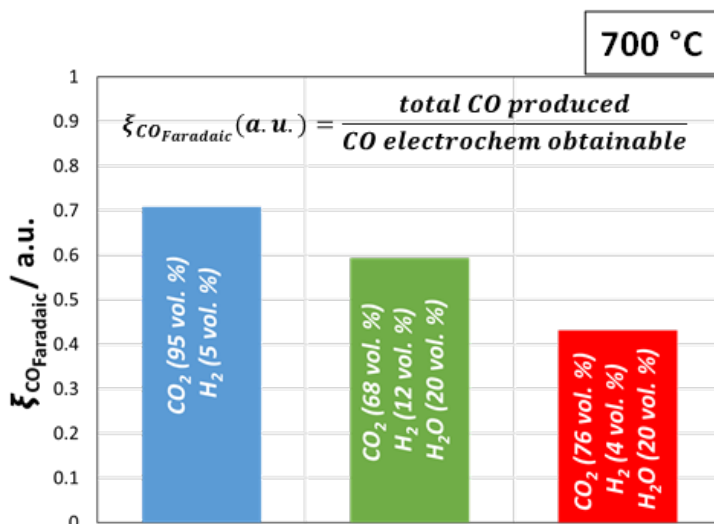


Fig. 5. Istogrammi relativi al rapporto CO prodotto rispetto a CO previsto dalla reazione faradica di riduzione della CO₂.

La figura 6 invece rappresenta il rapporto tra CO prodotto e quantità di H₂ alimentato in ingresso alla cella. Tale rapporto è una misura indiretta di entrambi le reazioni elettrochimica e catalitica. Infatti, quest'ultima reazione che fa riferimento all'eq 7. non può essere esclusa nelle condizioni di reazione. Da questa elaborazione si deduce che la CO prodotta è sempre maggiore della quantità di H₂ alimentato. Questo dato è significativo del fatto che la riduzione elettrochimica della CO₂ è rilevante rispetto alla reazione catalitica pura.

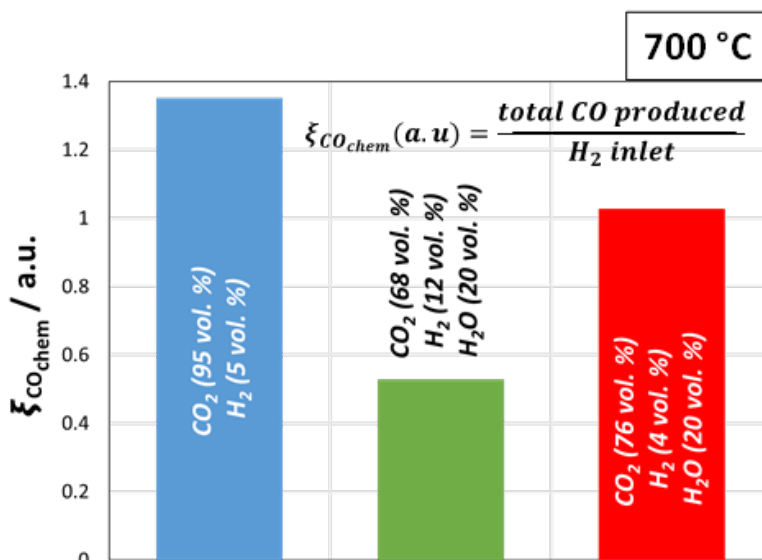


Fig. 6. Istogrammi relativi al rapporto CO prodotto rispetto a H₂ alimentato.

Nel corso di questa fase progettuale è stata messa a punto una metodica per la modifica di celle convenzionali per aggiunta di uno strato protettivo al catodo. Tale approccio ha nelle intenzioni il duplice obiettivo di migliorare la resa in produzione diretta di CH_4 e di mantenere al minimo i rischi di avvelenamento della cella convenzionale in condizioni operative realistiche. Le prove preliminari hanno mostrato che tale la deposizione di uno strato catalitico esterno al catodo non produce effetti negativi riguardo le prestazioni elettrochimiche in quanto le performance ottenute anche nelle condizioni peggiori sono risultate essere più del doppio dei del target previsti nel progetto. Allo stesso tempo le prove eseguite in condizioni anidre o quasi hanno mostrato una soddisfacente resistenza della cella alla formazione di carbone ed allo stesso tempo buone conversioni faradiche della CO_2 ed, in assoluto, una soddisfacente produzione di CO da entrambe le reazioni catalitica e elettrochimica. I risultati elettrochimici e di caratterizzazione gas cromatografica sono in linea con i dati attesi, mentre la formulazione catalitica, la messa appunto della tecnica di manifattura della cella è promettente per il successivo scale-up di un mini-stack. Prestazioni ottenute in condizioni per la co-elettrolisi SOEC: 1 A cm^{-2} @ 1.5 - 1.6V (Obiettivi del progetto per la co-elettrolisi SOEC 0.5 A cm^{-2} @ 1.8V). Quando la cella di elettrolisi opera ad un potenziale più elevato richiede maggior energia (potenza) a parità di corrente (velocità di reazione) e quindi è caratterizzata da una efficienza più bassa. I dati sperimentali mostrano che in presenza di una velocità di reazione pari al doppio di quella prevista negli obiettivi si osserva un potenziale di cella inferiore a quello preventivato e quindi un consumo di energia più basso. L'elettrolisi dell'acqua è una tecnica estremamente promettente per lo storage di energia. La tecnologia ad ossidi solidi è in grado di garantire la contemporanea riduzione dell'acqua e della CO_2 (co-elettrolisi) per la produzione di syngas. La produzione diretta di metano rappresenterebbe un valore aggiunto tuttavia vi sono limitazioni termodinamiche e cinetiche. In conclusione possiamo riassumere quanto segue: l'attività di ricerca prevista per questa fase progettuale era finalizzata allo studio di un dispositivo elettrochimico per la co-elettrolisi di CO_2 e H_2O a temperatura intermedia (fino a $700 \text{ }^\circ\text{C}$) possibilmente con arricchimento in metano. Dalle prove effettuate su una cella commerciale è stato riscontrato che il metano può essere prodotto direttamente in cella solo a bassa temperatura ($525 \text{ }^\circ\text{C}$) e in misura poco rilevante. A bassa temperatura la cella tuttavia risente di limitazioni di tipo cinetico (per la reazione di riduzione di H_2O e CO_2) e di tipo ohmico (a causa della scarsa conducibilità dell'elettrolita). Altra limitazione tipica di queste celle è la propensione spinta verso la formazione di depositi di carbone specie in condizioni non propriamente bilanciate tra H_2O e CO_2 (ancora peggio se anidre) e avvelenamento da zolfo. Pertanto è stato sviluppato un catalizzatore a base di Ni-Fe/CGO il quale sottoposto a stress test ha dimostrato una notevole affidabilità per i processi in questione (deliverable 2.4). Questo materiale utilizzato sottoforma di strato protettivo ha dimostrato in stress test elettrochimici (eccesso di flusso di CO_2 ed in condizioni quasi anidre) che il processo di co-elettrolisi della CO_2 e H_2O è possibile con buone produzioni di CO ma scarsissima produzione di metano (almeno a $700 \text{ }^\circ\text{C}$) senza avere alcun rischio di depositi di carbone. Anche promuovendo di preferenza la riduzione della CO_2 a discapito di quella dell' H_2O (condizioni quasi anidre) non sono stati riscontrati depositi di carbone, tanto sullo strato protettivo quanto sul supporto catodico e ciò porta a concludere che effettivamente lo strato protettivo può avere importanti applicazioni per questo processo e rappresentano un utile punto di partenza per la realizzazione di dispositivi di piccola taglia per la produzione di syngas resistenti alle condizioni di esercizio "reali". Le prestazioni elettrochimiche ottenute nel PAR 2015 mostrano un significativo avanzamento rispetto allo stato dell'arte.

Task 2.1.2 Catalizzatori per processi di metanazione con catalizzatori bimetallici (UNIRC)

L'attività svolta è stata indirizzata verso la preparazione e valutazione delle prestazioni di catalizzatori mono e bimetallici a base di nickel e ferro supportati su ossido di ceria drogato con gadolinio (GDC) per il processo di co-metanazione di CO e CO₂. Il carico metallico totale del catalizzatore è pari al 50% in peso rispetto al catalizzatore. I catalizzatori sono stati preparati con la tecnica dell'impregnazione e caratterizzati tramite varie tecniche analitiche strumentali.

I catalizzatori sono stati preparati mediante impregnazione a umido, usando Ni(NO₃)₂*6H₂O e Fe(NO₃)₃*9H₂O come fonti delle fasi catalitiche metalliche. Il supporto impiegato è Ceria (0,8) drogata con Gadolinia (0,2). I precursori sono stati simultaneamente solubilizzati in soluzione acquosa di etanolo (50%) e quindi impregnati sul supporto a temperatura ambiente. Quindi, i catalizzatori sono stati essiccati a T = 100 ° C per 8 ore e calcinati a T = 600 ° C per 4 ore per formare gli ossidi metallici che vengono ridotti successivamente. Il carico totale di metallo è stato depositato è pari al 50% in peso rispetto al supporto GDC.

Tutti i campioni preparati sono stati caratterizzati tramite le seguenti tecniche analitiche strumentali: diffrazione ai raggi X, riduzione a Temperatura Programmata (TPR di H₂) utilizzando quale agente riducente l'H₂, microscopia a scansione elettronica corredata da micronalisi a dispersione di energia, microscopia a trasmissione elettronica. Gli esperimenti catalitici sono stati condotti a pressione atmosferica utilizzando un microreattore continuo a letto fisso avente un diametro interno di 6 mm.

I test catalitici sono stati condotti nell'intervallo di temperatura 200-400 ° C alla velocità spaziale del gas di 30.000 h⁻¹ (GHSV). I gas effluenti dal reattore sono stati analizzati, dopo la condensazione dell'acqua dal flusso di uscita, da due cromatografi Varian CP4900 con un rilevatore di conducibilità termica (TCD) e dotati di tre colonne (MS5A, Porapak Q e CPSil), usando He come gas di trasporto per l'analisi di CH₄, CO, CO₂, O₂, C₂H₄, N₂ e N₂ per rilevare H₂.

Lo schema del microimpianto utilizzato per effettuare il test catalitico è riportato nella figura sottostante (Fig.7).

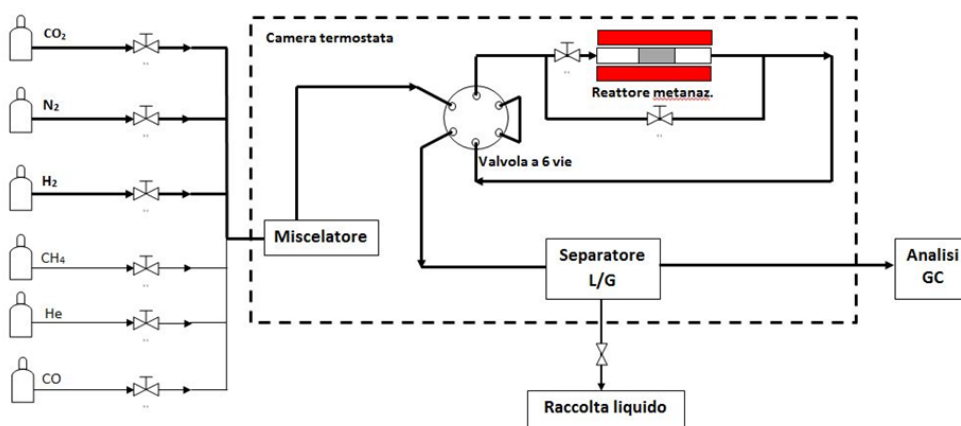


Fig. 7 schema dell'impianto impiegato per test catalitico

L'analisi dei dati sperimentali è stata effettuata usando le relazioni sotto riportate tenendo conto della presenza, nella miscela reagente, di un gas inerte l' N_2 .

$$X_{CO_2} = \left(1 - \frac{CO_2 \cdot N_{2in}}{CO_{2in} \cdot N_2}\right) * 100 \quad X_{CO} = \left(1 - \frac{CO \cdot N_{2in}}{CO_{in} \cdot N_2}\right) * 100 \quad X_{H_2} = \left(1 - \frac{H_2 \cdot N_{2in}}{H_{2in} \cdot N_2}\right) * 100$$

I valori dell'area superficiale dei catalizzatori prodotti sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1: Area superficiale BET dei catalizzatori prodotti

Sample	BET area m ² /g
GDC	15,10
50%wt. Ni/GDC	8,76
50%wt. Ni₃Fe/GDC	8,94
50%wt. Ni₁Fe₁/GDC	8,36
50%wt. Ni₁Fe₃/GDC	8,49
50%wt. Fe/GDC	9,02

I risultati mostrano che l'area superficiale BET dei catalizzatori diminuisce significativamente con l'aggiunta di metallo, probabilmente a causa della formazione di aggregati di ossido di Ni e Fe, che limita l'accesso dell'azoto alla superficie interna del supporto. Tuttavia, non è stata osservata alcuna tendenza quando la composizione Ni e Fe sul supporto è stata modificata. Precedenti studi sulla preparazione di catalizzatori Ni-Fe supportati hanno mostrato anche una diminuzione dell'area superficiale con l'aumento del contenuto di metallo e non è stata osservata alcuna tendenza specifica con la variazione della composizione di Ni e Fe.

Gli spettri XRD dei catalizzatori freschi preparati mediante (co)-impregnazione e ridotti in 5% di H₂ / Ar a 550 ° C sono riportati in Fig. 8a. Lo spettro (a) riferito al catalizzatore monometallico Ni / GDC, mostra chiaramente la struttura cubica FCC di Ni. Anche la struttura cubica della ceria drogata con gadolinia è chiaramente evidente. I picchi principali di Ni, ad es. la riflessione (111), sono leggermente spostati verso angoli di Bragg più alti nel campione Ni / GDC rispetto al Nickel non supportato. Ciò è probabilmente dovuto alla dispersione di particelle di Ni sul supporto. Gli spettri dei campioni Ni₃Fe₁/GDC e Ni₁Fe₁/ GDC (b e c,rispettivamente) appaiono abbastanza simili. Il riflesso (111) della struttura cubica di Ni viene progressivamente spostato verso angoli di Bragg più bassi man mano che

aumenta il contenuto di Fe (Fig. 8b) rivelando la possibile presenza di una lega di Ni-Fe. Queste evidenze sono in linea con la formazione di una lega di Ni-Fe secondo la legge di Vegard. Una relazione lineare tra il parametro reticolare per la struttura della fase Ni a facce centrate (fcc) e il contenuto nominale di Fe nella fase catalitica, è osservata nell'intervallo 0-50 at. % Fe. Inoltre, la presenza di una spalla agli angoli di Bragg leggermente inferiore a quella del riflesso (111) della lega Ni-Fe nel Ni₃Fe₁/GDC e Ni₁Fe₁/GDC può essere indicativa della segregazione di una lega Ni-Fe ricca di Fe. La presenza di un picco a $2\theta = 43,4^\circ$ nel campione Ni₁Fe₃ (Fig. 8a schema d e Fig. 8b) appare meno compatibile con la presenza di una lega ricca di Fe ma è più probabile associata alla presenza di un'altra fase allotropica del ferro cioè la struttura FCC (spettro d in Fig. 8a e Fig. 8b). Vale la pena notare che sia i campioni Ni₃Fe₁/GDC che la Ni₁Fe₁/GDC, oltre alla lega principale FCC Ni-Fe, contengono anche una piccola frazione di Fe₃O₄ (Fig. 8a, spettri b e c); mentre il campione Ni₁Fe₃/GDC (spettri di fig. 8b-c) può contenere anche una fase di ossido di ferro drogato con Ce (scheda JCPDS No. 22-0166). Nello spettro (e) relativo a Fe/GDC, tutti i picchi sembrano essere correlati a Fe₃O₄. Ciò suggerisce che in questo specifico campione si è verificata solo una moderata riduzione dell'ossido dopo il trattamento con idrogeno.

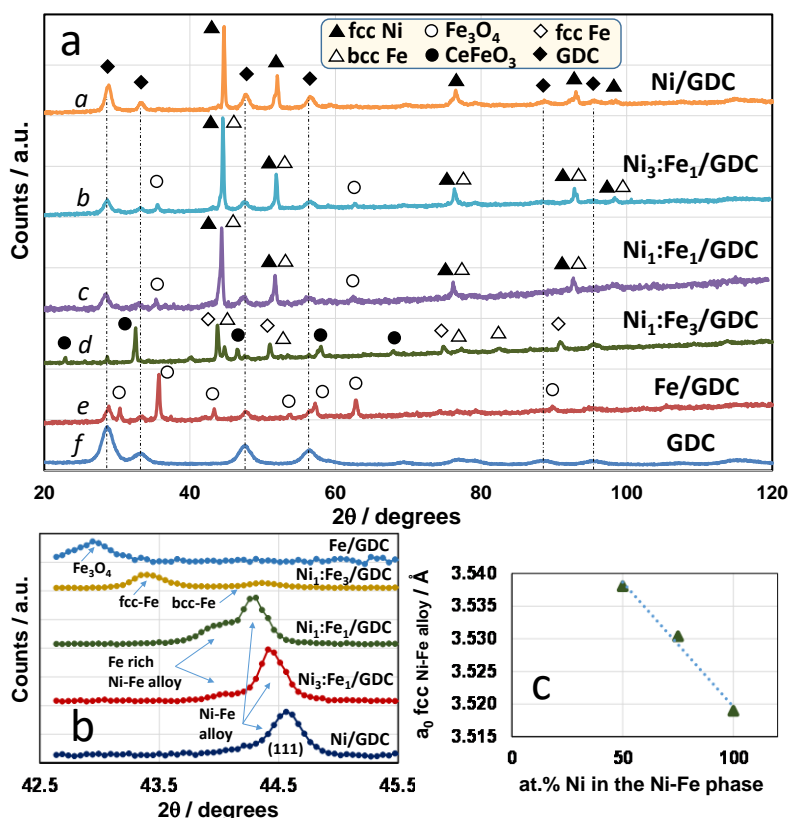


Fig. 8: Spettri di diffrazione dei catalizzatori prodotti.

La caratterizzazione della superficie dei catalizzatori è stata effettuata utilizzando la spettroscopia fotoelettronica a raggi X. Gli spettri ad alta risoluzione dei catalizzatori indagati nella reazione di metanazione della CO₂ sono riportati nella Figure 3-6, mentre i rapporti atomici relativi alla presenza di elementi specifici sulla superficie sono riportati nella Tabella 2.

Tabella 2: Caratterizzazione della superficie dei catalizzatori tramite XPS

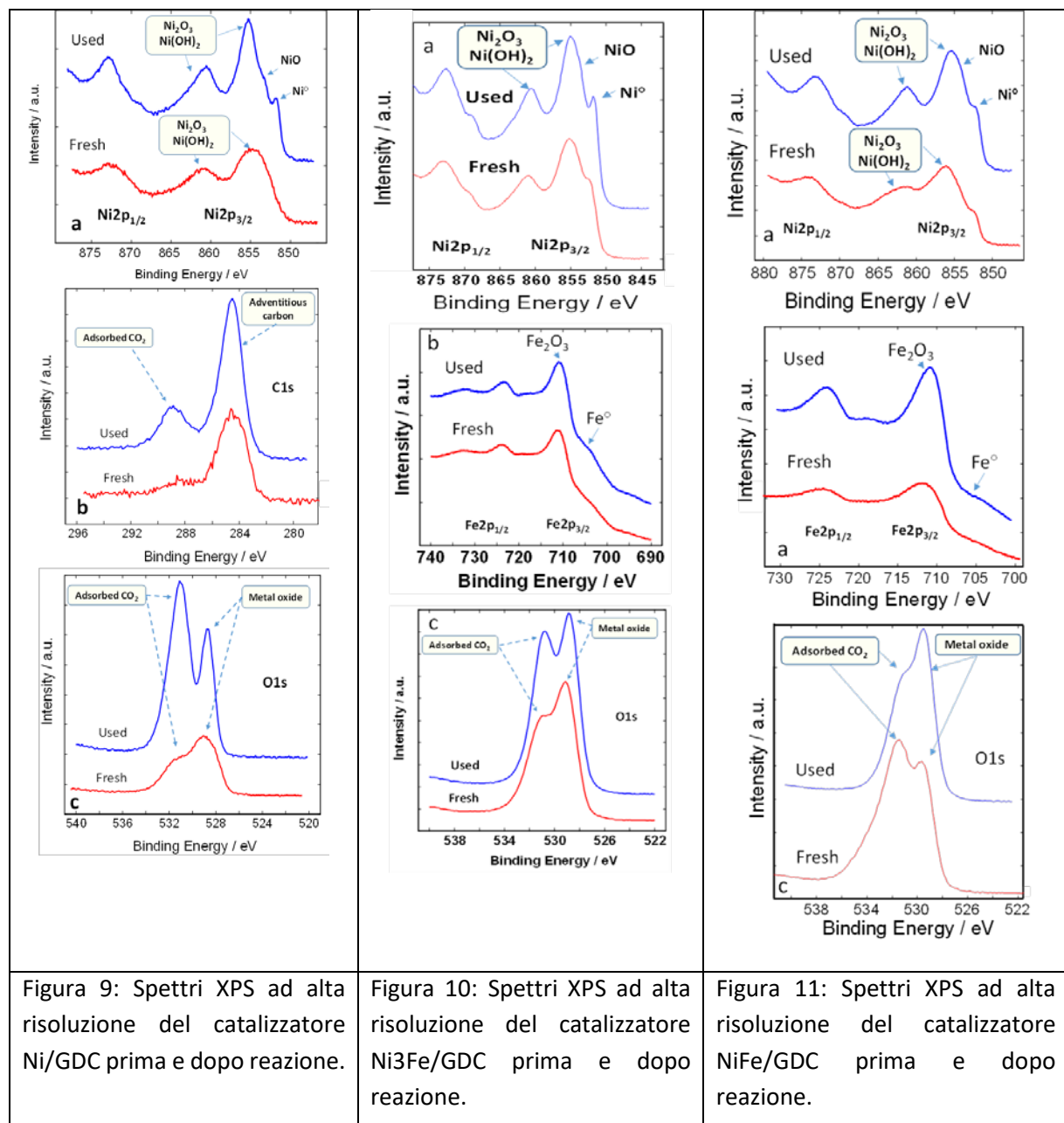
Sample	Fe/Ni atomic ratio	O/Ni atomic ratio	Ce/Ni atomic ratio	Ce/Fe atomic ratio
50%wt. Ni/GDC	-	3.99	0.48	-
50%wt. Ni3Fe1/GDC	1.12	3.77	0.42	0.38
50%wt. Ni1Fe1/GDC	1.47	4.41	0.25	0.17
50%wt. Ni1Fe3/GDC	10.89	25.88	3.38	0.31

Gli spettri XPS del catalizzatore monometallico Ni / GDC fresco e usato (Fig.9) mostrano la presenza di un picco ampio a circa 855 eV che può essere attribuito sia a Ni_2O_3 che a $Ni(OH)_2$, poiché queste specie sono caratterizzate da energie di legame molto simili. Il catalizzatore usato mostra essenzialmente la presenza di ossidi metallici Ni e Ni (bande di fotoelettroni B.E. inferiori). Le specie di ossido di Ni con struttura paramagnetica danno luogo a picchi satelliti a 860,7 eV e 873 eV, mentre il picco satellite a circa 879 eV si sovrappone alla comparsa della banda di ossido di Ce, e quindi non è visibile.

Gli ossidi di Ni sono prevalenti, con un picco principale dovuto alla convoluzione di Ni_2O_3 e $Ni(OH)_2$ (855,5 eV) che mostrano una spalla al livello inferiore di B.E. attribuito a NiO (853,5 eV), mentre Ni metallico si trova a circa 852 eV.

L'adsorbimento di CO_2 sulla superficie del catalizzatore è chiaramente rilevabile dall'aumento del gruppo funzionale carbossilico (288,9 eV) nello spettro C1s dopo reazione (fig. 9b). La formazione di specie di CO_2 adsorbite può anche essere chiaramente osservata dallo spettro delle O1 (Fig. 9c). È interessante notare che dal modello O1s è possibile confrontare il picco di ossigeno relativo all'ossido di metallo con il picco associato alla CO_2 adsorbita che si verifica a valori di B.E. (531,4 eV). Il picco associato all'ossido di metallo è prevalente nel campione fresco (529 eV), mentre c'è un forte aumento del segnale associato alla CO_2 adsorbita nel campione usato (531,4 eV) che rivela un'eccellente attività del catalizzatore durante la reazione catalitica. Nella fig. 10 relativa allo spettro Ni2p del catalizzatore Ni3Fe1/GDC, il picco ben definito a 855,2 eV potrebbe denotare la presenza di NiO e $Ni(OH)_2$, sebbene possa essere preso in considerazione anche un contributo di NiOH. Ciò considerando che il segnale di quest'ultima specie appare a 855,75 eV, rendendo così indistinguibile il contributo relativo di queste specie; tuttavia anche la presenza di alcuni Ni_2O_3 non può essere esclusa. Il segnale Ni2p nel catalizzatore Ni3Fe1 usato è caratterizzato da un contenuto più grande di specie Ni2 + cioè NiO e Ni(OH) 2 rispetto al catalizzatore Ni1Fe1 (vedi sotto). Lo spettro Fe2p (figura 10b) indica la presenza prevalente di Fe_2O_3 (711,64 eV), insieme a quella di Fe nella sua forma metallica a 706,64 eV. Lo spettro di O1 (Fig. 10c) mostra una B.E inferiore. Inoltre vi sono picchi associati alla presenza di ossidi di Ni, Fe e Ce (529,13 eV), che non sono facilmente distinguibili, mentre la CO_2 adsorbita si rileva a 531,6 eV. Nella Figura 11 relativa al catalizzatore Ni1Fe1/ GDC, i segnali principali appaiono a circa 856 e a 852 eV, attribuibili a Ni_2O_3 e a Ni metallico, rispettivamente. Il segnale principale di Ni2p del catalizzatore fresco è più ampio di quello del catalizzatore usato e leggermente spostato a B.E. inferiori. Ciò indica una maggiore presenza di specie di ossido di Ni con uno stato di ossidazione più alto nel catalizzatore fresco. Per il ferro si rileva che il segnale a 711,61 eV, correlato a Fe_2O_3 , è predominante, mentre un segnale debole attribuibile a Fe metallico è visibile a 707 eV. Gli spettri di Fe 2p mostrano

caratteristiche simili a quelle di Ni 2p. Nel catalizzatore fresco, il picco principale di Fe 2p appare più ampio e spostato a B.E. più elevate confrontato con quello del catalizzatore usato. Ciò perchè, anche in questo caso, il catalizzatore fresco è composto da un numero maggiore di specie Fe ossidate rispetto al catalizzatore usato. Tali aspetti sono in accordo con le condizioni di riduzione (H₂) che si verificano durante la reazione. Questi sono in parte mitigati dal forte eccesso di CO₂ (specie ossidanti) e dalla formazione di acqua, secondo la reazione di Sabatier. Pertanto, il catalizzatore Ni1Fe1, scaricato sotto lo stesso ambiente di reazione, mostra una presenza prevalente di ossidi di stato a bassa valenza di specie Ni1Fe1 sulla superficie con evidenza inferiore di specie metalliche di Ni e Fe.



Questi risultati sono comunque in accordo con gli spettri XRD poiché i catalizzatori sono stati inizialmente ridotti a 600 ° C in H₂ puro e successivamente esposti all'ambiente di reazione a

temperature più basse (200-400 °C). Le proprietà della superficie evidenziate nei risultati XPS sono più influenzate dall'ambiente di reazione rispetto alle proprietà bulk (XRD), che sono essenzialmente determinate dal processo di riduzione iniziale. È interessante notare che il rapporto atomico Fe / Ni è 1,47 (Tabella 2), che denota un arricchimento superficiale in Fe, come sopra ipotizzato.

La minore presenza di specie ossido nei catalizzatori usati sembra essere rafforzata dall'esame dello spettro delle O1s, dove il picco degli ossidi metallici è chiaramente visibile a 529,6 eV. Questo picco aumenta nel campione esausto. Il picco a circa 532 eV è attribuibile alla presenza di CO₂ adsorbita (Fig.11c).

Anche per il campione fresco Ni1Fe3, il Ni²⁺ si trova come Ni(OH)₂ e Ni₂O₃ con una piccola spalla attribuibile a NiO (Fig. 12).

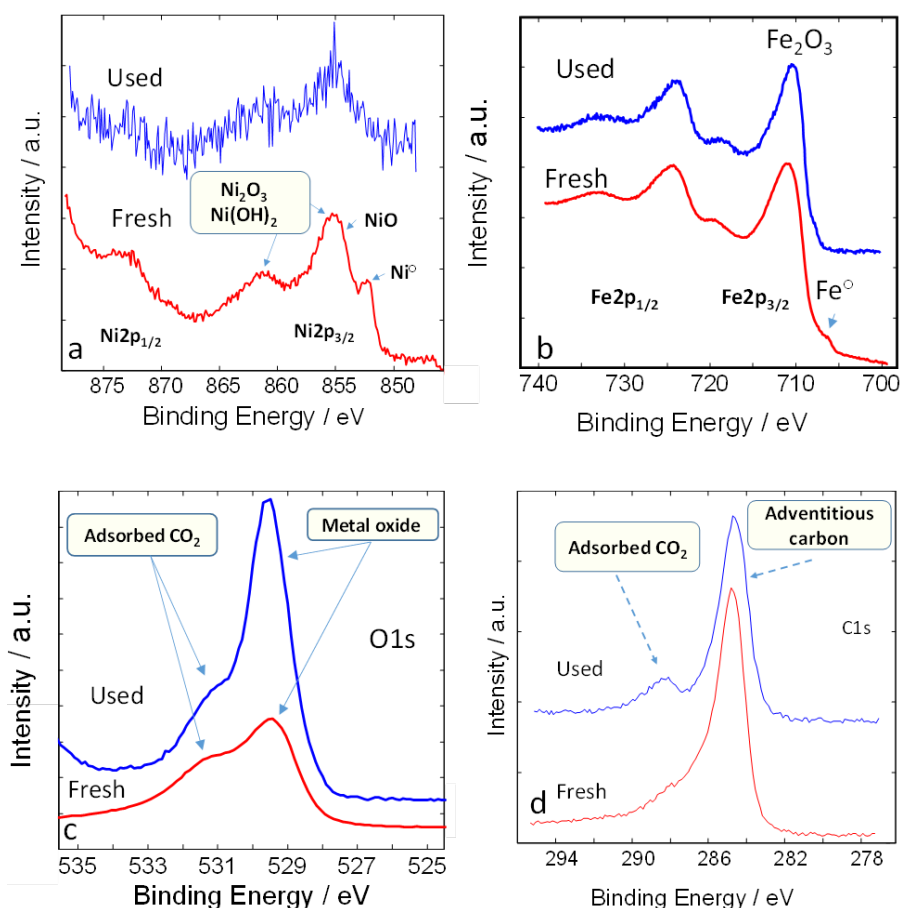


Fig. 12: Spettri XPS del campione Ni1Fe3/GDC sample prima e dopo reazione

In Fig. 12, è anche chiaramente distinguibile il picco di Ni metallico (852,5 eV). Aumentando significativamente il contenuto di Fe nel catalizzatore (Ni1Fe3), si rileva una frazione più grande di specie Ni a bassa valenza nel campione fresco. Questo denota il verificarsi di un trasferimento di carica tra Fe e Ni, essendo il Ni più elettronegativo. Lo spettro Fe2p conferma nuovamente Fe₂O₃ come specie predominante (circa 711 eV), con un bassissimo contributo di Fe metallico, indicato dal segnale a 706 eV. Un segnale ridotto di idrossidi di Ni e Fe appare nello spettro O1s a 531,6 eV. Il picco a 529,5 eV è

correlato alle specie di CO₂ adsorbite. Per questo campione, il rapporto atomico Fe / Ni sperimentale è circa 10, ciò denota un forte arricchimento di ferro sulla superficie.

Come sopra evidenziato, il campione usato di NiFe₃ mostra caratteristiche simili per il segnale Fe2p al campione originario, tuttavia si denota un debole segnale attribuibile al Fe metallico (Fig. 12b) e, inoltre le specie ossidate del nickel sono prevalenti rispetto alle specie metalliche (figura 12a). Questo significa che esiste una lega per il sistema Fe-Ni con un forte arricchimento di Fe sugli strati più esterni (strato superficiale di Fe) dopo la reazione di metanazione, pertanto l'attività catalitica diminuisce di conseguenza. L'adsorbimento di CO₂ del catalizzatore arricchito con Fe, come osservato dall'analisi delle linee di fotoelettroni di C1s e O1s, appare molto meno forte rispetto al catalizzatore di Ni puro (vedi Fig. 8 e Fig. 12). In Fig. 11 (Ni1Fe3), il segnale C1s mostra un picco associato alla presenza di specie carboniliche sia nei campioni freschi che usati. Il picco a 288,5 eV appare più evidente nel campione utilizzato. È interessante notare che la linea O1s nel campione utilizzato a 531,5 eV non rivela l'aumento previsto del picco relativo alla CO₂ adsorbita come nel caso del campione Ni/GDC sopra discusso; infatti, questo segnale rimane molto più basso di quello del picco di ossido metallico nella figura 6 (Ni1Fe3). Inoltre, il rapporto tra l'ossigeno legato all'ossido metallico e quello derivante dalla CO₂ adsorbita è maggiore nel campione utilizzato rispetto al catalizzatore fresco.

È chiaramente osservato che il picco di O1 associato alla CO₂ adsorbita (~ 531 eV) nei campioni usati diminuisce progressivamente in intensità relativa, rispetto al segnale di ossigeno associato agli ossidi di metallo di transizione (~ 529 eV), con la diminuzione del contenuto di Ni nel catalizzatore. Questo è correlato all'effetto della diversa chimica di superficie che influenza la propensione all'interazione con il biossido di carbonio. Ciò indicherebbe che esiste un effetto di *scavenging* per la CO₂ adsorbita giocata dalle specie Fe sulla superficie, specialmente quando il Ni è presente a basso contenuto negli strati più esterni. Tale effetto corrobora il fatto che il campione ricco di Fe è meno pronto ad adsorbire CO₂ rispetto ai catalizzatori ricchi di Ni e comporterebbe quindi una minore attività catalitica nella reazione di metanazione della CO₂. Il supporto GDC non ha subito alcuna trasformazione durante i test per tutte le formulazioni catalitiche. È noto che la basicità del catalizzatore svolge un ruolo rilevante per il processo di metanazione della CO₂. Le caratteristiche di base dei diversi campioni possono essere ricavate da un'analisi dettagliata della regione XPS O1s. Lo spostamento del segnale O1s a più bassi valori di B.E. e / o l'aumento di intensità del componente O1s a basso valore di B.E. sono un'indicazione diretta di un aumento delle caratteristiche di base di Lewis. Confrontando gli spettri O1s (Figura 13), sembra che la basicità aumenti con il diminuire del contenuto di Fe nei catalizzatori (spostamento del segnale O1s in valori inferiori di B. E.). Tuttavia, questa tendenza non è valida per il campione Ni1Fe1 / GDC. Probabilmente, nel campione Ni1Fe1/GDC, una copertura più ampia della fase attiva Ni-Fe sul supporto provoca una diminuzione della presenza di superficie di siti di base GDC e del loro impatto sulla B.E. dello spettro O1s.

L'analisi TEM è stata condotta sul catalizzatore monometallico Ni/GDC e su catalizzatori bimetallici Ni3Fe1/GDC, Ni1Fe1/GDC e Ni1Fe3/GDC, sia freschi che usati. Tutte le immagini TEM sono dettagliatamente mostrate nella specifica D. 2.3. La micrografia del catalizzatore fresco Ni/GDC mostra particelle di Ni distribuite omogeneamente sul supporto, con dimensioni comprese tra 3 e 8 nm. Le dimensioni delle particelle del supporto GDC sono nell'intervallo 200-400 nm. Nel campione esaurito, non è evidente alcuna sinterizzazione rilevante delle particelle di Ni; si possono osservare alcune migrazioni delle particelle di Ni dalla massa alla superficie del supporto GDC. Si osserva inoltre una riduzione delle dimensioni delle particelle del supporto. Il campione fresco Ni3Fe1 è caratterizzato da

particelle GDC di dimensioni 200-400 nm e piccole particelle di ossidi di Ni-Fe distribuiti sulla superficie del supporto. Anche in questo caso, dopo la reazione si osserva una riduzione delle dimensioni della GDC dopo la reazione, mentre non si osservano cambiamenti significativi nelle dimensioni delle particelle di Ni-Fe. Non si osserva la formazione di carbonio. La micrografia del campione Ni1Fe1/GDC presenta particelle di supporto di dimensioni comprese tra 100 e 400 nm (D. 2.3), circondate da cluster di ossidi di Ni-Fe contenenti particelle metalliche di 5-15 nm. Dopo la reazione, si osserva una significativa riduzione della dimensione delle particelle del supporto GDC (fino a circa 50 nm circa) e le particelle di ossido di Ni non cambiano in modo significativo nelle dimensioni.

Per il catalizzatore Ni1Fe3 presenta una morfologia più compatta. La dimensione delle particelle del supporto GDC varia tra 400 e 600 nm, mentre gli ossidi di Ni-Fe appaiono non ben dispersi. Dopo la reazione, le particelle GDC sono di forma molto più piccola e quasi sferica.

Come discusso sopra, per tutte le formulazioni la dimensione delle particelle del supporto GDC risulta ridotta dopo le reazioni. Ciò potrebbe indicare che, durante la reazione, l'acqua formata causa il frazionamento delle particelle GDC più grandi e, allo stesso tempo, esercita un'azione ossidante sulle particelle metalliche, evitando una riduzione completa delle stesse. Non si osserva alcuna deposizione di carbonio sulla superficie dei catalizzatori usati. In questo senso, il ruolo del supporto GDC è decisivo in termini di vacanze di ossigeno, fornendo difetti reticolari, che migliorano la mobilità dell'ossigeno e inibiscono la deposizione di carbonio.

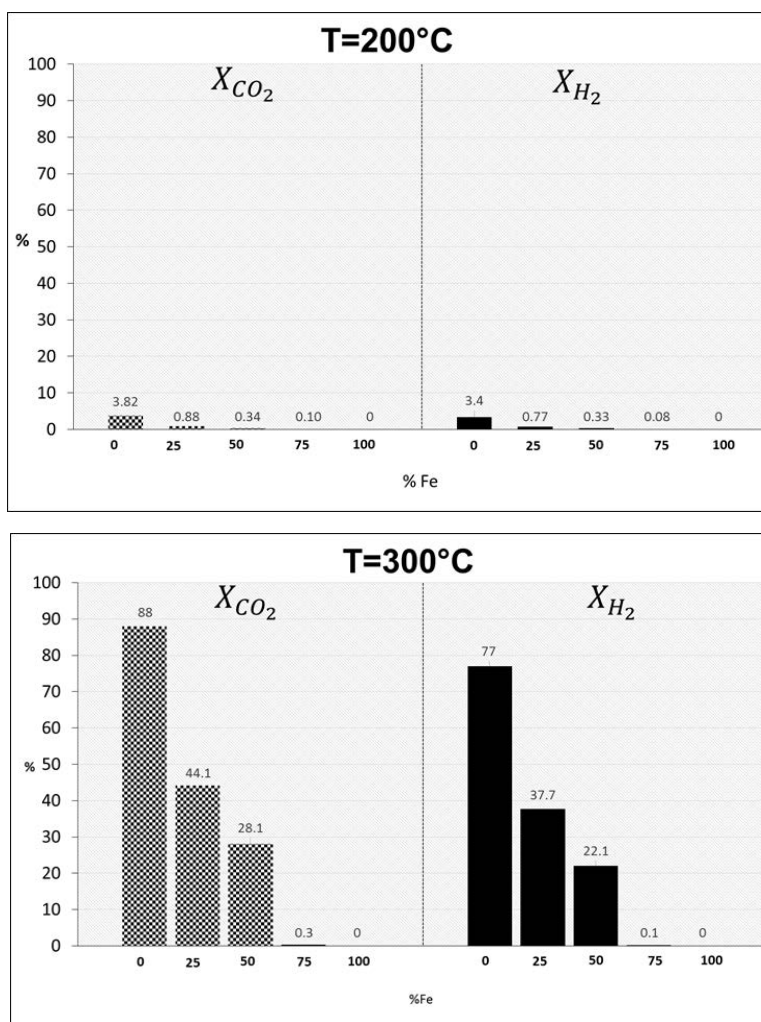
L'eventuale presenza di carbonio su tutti i catalizzatori bimetallici usati (inoltre) è stata studiata con un analizzatore CHNS. È stato rilevato un contenuto di carbonio di 0,428, 0,817 e 1,008% w/W rispettivamente per Ni3Fe1, Ni1Fe1 e Ni1Fe3. Questo potrebbe essere carbonio amorfo non facilmente identificabile dall'analisi TEM; tuttavia, una quantità così modesta non può influenzare in modo significativo il processo di reazione. A seguito di caratterizzazioni chimico-fisiche, i campioni sono stati sottoposti a test catalitici specifici. Le condizioni di reazione adottate negli esperimenti sono state rapporto molare $H_2/CO_2 = 4$; GHSV = 30.000 h^{-1} ; pressione atmosferica; $T = 200, 300, 400\text{ }^\circ\text{C}$. L'attività catalitica (conversione di CO_2 e H_2) di tutti i campioni è riportata in Fig. 12 (base secca). L'acqua prodotta è stata separata dal sistema di reazione tramite un condensatore raffreddato ad acqua posizionato all'uscita del reattore. La selettività a CH_4 è stata quasi del 100% in tutti gli esperimenti; nessun sottoprodotto è stato rilevato dal sistema di analisi del gas.

La conversione della reazione aumenta con l'aumentare della temperatura (figura 13). Sia la conversione di CO_2 che quella di H_2 diminuiscono nell'ordine Ni/GDC > Ni3Fe1/GDC > Ni1Fe1/GDC > Ni1Fe3/GDC. Nessuna attività catalitica è stata osservata utilizzando il catalizzatore monometallico Fe / GDC.

Contrariamente ai calcoli DFT menzionati nell'introduzione, il catalizzatore monometallico Ni/GDC esibisce, nelle condizioni sperimentali del presente lavoro, prestazioni superiori rispetto ai sistemi bimetallici. È stato precedentemente sottolineato il ruolo chiave del supporto nel determinare l'attività del catalizzatore nella reazione di metanazione della CO_2 attraverso la sua influenza sulla dimensione delle particelle metalliche attive, la riduzione del catalizzatore e la natura dei siti attivi. Nell'ambiente riducente della reazione, Ce_2O_3 e CeO_2 possono coesistere, generando siti vacanti di ossigeno nella struttura che rilasciano elettroni che migrano dalla ceria attraverso l'interfaccia Ni- CeO_2 e, in questo modo, aumentano la densità elettronica di Ni. Pertanto, l'aggiunta di CeO_2 a Ni produce un indebolimento del legame C = O della CO_2 adsorbita sui siti attivi Ni e aumenta la dissociazione, con

successiva idrogenazione di CO_2 . È interessante notare che il ruolo positivo svolto dalla presenza di vacanze dell'ossigeno si applica anche ai supporti diversi dalla ceria (ZrO_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$). Le vacanze di ossigeno aumentano quando la ceria è dopata con un catione quale il gadolinio, infatti l'ossido a base di Gd^{3+} (Gd_2O_3) forma una soluzione solida con CeO_2 che contiene principalmente cationi Ce^{4+} .

Pertanto, sulla base della letteratura precedente e dei risultati sperimentali attuali, si può prevedere che l'attività catalitica superiore predetta dei sistemi bimetallici Ni-Fe rispetto al Ni monometallico possa essere associata solo alla presenza di supporti che non sono caratterizzati da una elevata mobilità dell'ossigeno. Per i supporti con ridotta mobilità di ossigeno, FeOx potrebbe svolgere un ruolo simile al CeO_2 nella produzione di siti vacanti per l'ossigeno.



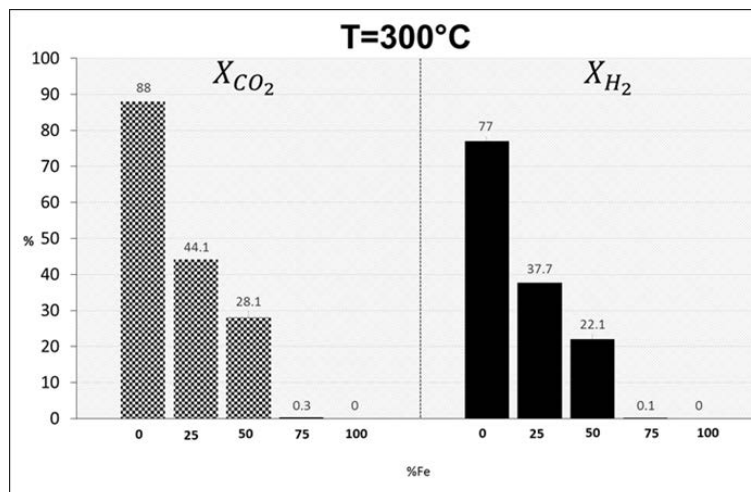


Fig. 13: Valori di conversione della CO_2 e dell' H_2 al variare della temperatura e del contenuto di ferro

La basicità del supporto inoltre gioca un ruolo decisivo nell'attività del catalizzatore; più il supporto è basico maggiore sarà la capacità di adsorbimento della CO_2 . Gli ossidi di terre rare (come Gd_2O_3) sono noti per migliorare la basicità della superficie della CeO_2 pura. Per quanto riguarda i catalizzatori supportati, la capacità di assorbimento della CO_2 (Fig. 14) risulta notevolmente ridotta rispetto al supporto tal quale. Nonostante i profili dei catalizzatori Ni/GDC Ni₃Fe/GDC siano simili, caratterizzati da un picco di desorbimento principale (T_{max} , 216 e 240 ° C rispettivamente) e una piccola spalla a bassa temperatura, la quantità di CO_2 adsorbita è maggiore dal catalizzatore monometallico rispetto quella del catalizzatore bimetallico (393 vs 272 $\mu\text{mol/g}$),

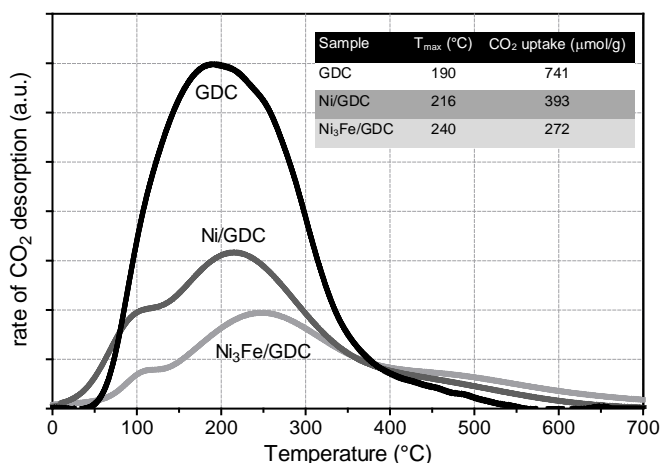


Fig. 14: Profili TPD- CO_2 del supporto GDC e dei catalizzatori Ni/GDC e Ni₃Fe/GDC

Co-metanazione CO e CO_2

Le condizioni di reazione adottate negli esperimenti sono state quelle indicative di uno *stream* in uscita da una SOEC nello specifico $H_2=80\%v/v$ $CO_2=16,67\% v/v$ $CO=13,33\% v/v$ GHSV = 30.000 h^{-1} ; pressione atmosferica; $T = 200, 300, 400$ ° C. L'acqua prodotta è stata separata dal sistema di reazione tramite un condensatore raffreddato ad acqua. La dipendenza dalla temperatura della conversione simultanea di

CO e CO₂ per i catalizzatori monometallico (nickel) e bimetallico (nickel-ferro) è mostrata in Figura 15 e Figura 16 rispettivamente. Nel caso del catalizzatore monometallico si osserva una differenza significativa nei valori di conversione dei reagenti: In presenza simultanea di CO e CO₂ la conversione del CO è maggiore rispetto alla conversione della CO₂ e dell'idrogeno, quindi la reazione di metanazione del CO avviene preferenzialmente sul catalizzatore monometallico. Ciò è probabilmente dovuto all'assorbimento preferenziale di monossido di carbonio sul catalizzatore.

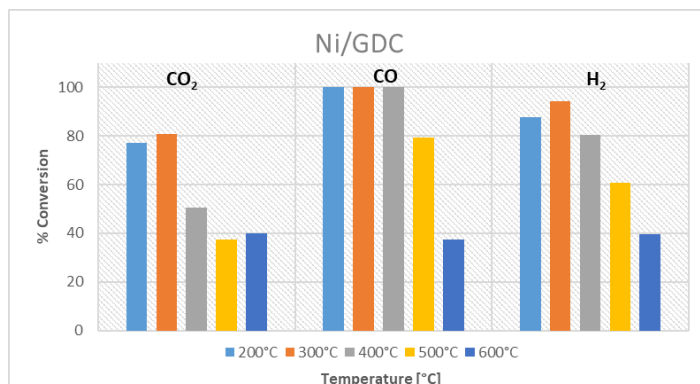


Fig. 15: Valori di conversione delle reazioni di co-metanazione sul catalizzatore monometallico Ni-GDC

I valori della conversione sono influenzati dalla presenza del ferro; si osserva infatti una diminuzione di tali valori di conversione all'aumentare del contenuto di ferro, come si rileva dalla Figura 14.

Il catalizzatore contenente solo nichel mostra un'attività più elevata rispetto ai catalizzatori bimetallici; di conseguenza il monossido di carbonio è completamente convertito in metano nell'intervallo di temperatura 200-400 ° C. Nel catalizzatore bimetallico, nonostante la conversione complessiva più bassa di quella ottenuta con catalizzatori Ni/GDC, il valore massimo è stato ottenuto a temperature più elevate (500 ° C vs 400 ° C).

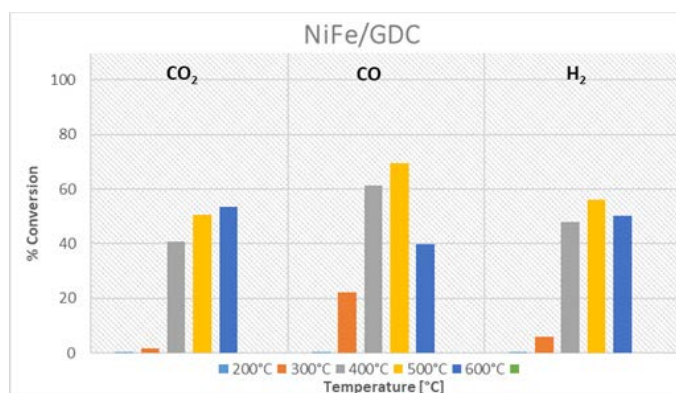


Fig. 16: Valori di conversione delle reazioni di co-metanazione sul catalizzatore bimetallico NiFe/GDC

La caratterizzazione dei catalizzatori esauriti rivela la formazione di coke in presenza di ferro, probabilmente perché questo metallo catalizza la reazione di disproportionamento del monossido di carbonio.

L'attività di ricerca ha riguardato la produzione, la caratterizzazione e la valutazione catalitica di , una serie di catalizzatori monometallici e bi-metallici Ni-Fe supportati su GDC.

I risultati ottenuti hanno mostrato una attività catalitica superiore del catalizzatore Ni/GDC mono-metallico rispetto a quelli bi-metallici sia nella reazione di metanazione della CO₂ che nella co-metanazione simultanea di CO e CO₂. Sulla base della letteratura precedente e dei risultati attuali, la spiegazione è che l'attività catalitica predetta dei sistemi bi-metallici Ni-Fe rispetto al Ni mono-metallico possa essere associata solo alla presenza di supporti che esibiscano una elevata mobilità dell'ossigeno. A questo proposito, è evidente il ruolo chiave del supporto GDC nel generare siti vacanti di ossigeno superficiale in grado di indebolire il legame carbonio-ossigeno della CO₂ adsorbito su siti Ni e di aumentare la dissociazione, con successiva idrogenazione di CO₂. Altri fattori rilevanti che regolano l'attività catalitica riguardano un aumento della basicità del catalizzatore e una corretta dispersione della particelle metalliche della fase catalitica sul supporto.

Queste due proprietà appaiono nella maggior parte dei casi influenzate negativamente da un aumento del contenuto di Fe nei catalizzatori investigati.

Task 2.1.3 Catalizzatori strutturati per l'intensificazione del processo di metanazione della CO₂ (CNR ITAE)

Catalizzatori a base di Ni e supportati su CeO₂ dopata con Gd₂O₃ sono stati preparati e testati nella reazione di idrogenazione della CO₂ a CH₄. Sono stati sintetizzati i seguenti campioni: Gd0.2Ce0.8Ox (solo supporto); 15wt.% Ni 85 wt.% Gd0.2Ce0.8Ox; 30wt.% Ni/70 wt.% Gd0.2Ce0.8Ox; 50wt.% Ni /50 wt.% Gd0.2Ce0.8Ox. Il metodo utilizzato per la sintesi è la combustione in soluzione nel quale le quantità stechiometriche dei precursori del cerio (Ce(NO₃)₃, Aldrich) del gadolinio (Gd(NO₃)₃•6H₂O, Aldrich) e del nichel (Ni(NO₃)₃•6H₂O, Aldrich), solubilizzati nella minima quantità di acqua vengono miscelati in soluzione con la corretta quantità di combustibile (urea) (CH₄N₂O, Alfa Aesar). La miscela così ottenuta viene inserita in muffola preriscaldata a 350°C. Dopo l'evaporazione dell'acqua si innesca la reazione di combustione, visibile per la caratteristica fiamma, dalla quale si ottiene una polvere molto fine. La polvere ottenuta viene calcinata a 600°C per 2, quindi viene pressata e ridotta in pellets da 30-70 mesh (200-300µm) di diametro. Prima del test i catalizzatori vengono ridotti a 800°C sotto un flusso (30 cc/min) contenente il 50% di H₂ in N₂.

Tecniche di caratterizzazione usate -I catalizzatori "as prepared" e dopo attività catalitica sono stati caratterizzati mediante le seguenti tecniche: Area superficiale Specifica (BET), Diffazione a Raggi-X, Riduzione a temperatura programmata (TPR), Desorbimento a Temperatura programmata di CO₂ (CO₂-TPD), Spettroscopia a Trasmissione Elettronica (TEM), Spettroscopia Fotoelettronica dei Raggi-X (XPS).

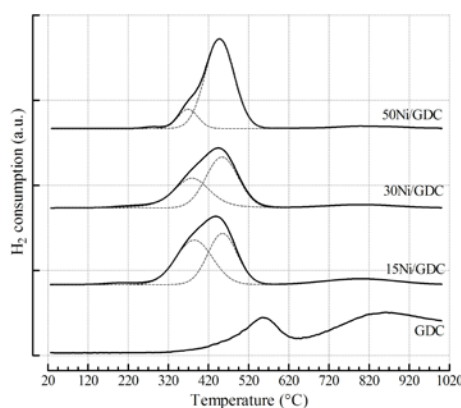
Caratterizzazione chimico-fisica -Le principali proprietà strutturali dei campioni sintetizzati sono riportate in tabella 3. I campioni in polvere presentano aree superficiali pari a ca. 20-30 m²/g. L'introduzione del nichel nella struttura del CDG comporta un incremento dell'area superficiale che continua ad aumentare con la quantità di nichel introdotta.

Tabella 3. Carico di nickel, aria superficiale e dimensione dei cristalliti dei campioni sintetizzati.

Campioni	Ni conten. ^a (wt.%)	S _{ABET} (m ² /g)	XRD		
			CeO ₂ – parametro di cella ^b (nm)	CeO ₂ - dimens. Particelle ^c (nm)	NiO – dimens. Particelle ^c (nm)
GDC	–	19.5	0.5387	11.3	–
15Ni/GDC	15.1	24.5	0.5378	8.0	6.0
30Ni/GDC	30.4	27.0	0.5378	7.8	7.5
50Ni/GDC	49.8	33.8	0.5377	7.7	9.2

^aDeterminato da analisi chimica ICP/OES ; ^bCalcolato dalla relazione $\alpha = \sqrt{h^2 \cdot k^2 \cdot l^2} \cdot (\lambda/2 \cdot \sin \theta)$;

^cCalcolato dall'equazione di Sherrer delle riflessioni di CeO₂ (111) e NiO (200).

**Fig. 17** Profilo TPR dei catalizzatori preparati e del supporto GDC

Questo andamento è strettamente legato al metodo di preparazione utilizzato, in modo particolare alla temperatura di fiamma raggiunta durante la combustione. Si osserva, inoltre, una diminuzione della dimensione delle particelle di ceria all'aumentare del contenuto di nickel. I dati ottenuti dai profili TPR riportati in figura 17 evidenziano, nonostante l'elevato carico di fase attiva metallica, un valore di riducibilità sempre superiore all'80% per tutti i campioni preparati. Inoltre, la riducibilità dei catalizzatori diminuisce con l'aumentare del carico di nichel a causa della formazione della soluzione solida Ce-Gd-Ni-O molto difficile da ridurre e alla formazione di particelle di NiO più grandi. La tabella 4 mostra l'analisi quantitativa della CO₂ desorbita (CO₂-TPD) dai catalizzatori preparati. Il maggior contributo è dato dai picchi che cadono nella regione di adsorbimento moderata secondo il seguente ordine: 15Ni/GDC (43.8 μmolCO₂/g) < 30Ni/GDC (59.7 μmolCO₂/g) < 50Ni/GDC (75.2 μmolCO₂/g).

Tabella 4. Analisi CO₂-TPD per la determinazione delle proprietà basiche dei catalizzatori

Campioni	Desorbimento CO ₂ (μmolCO ₂ /g)				Densità dei siti basici (μmolCO ₂ /m ²)
	Debole (<250°C)	Moderato (250-750°C)	Forte (>750°C)	Total	
15Ni/GDC	17.1	43.8	4.0	64.9	2.3
30Ni/GDC	16.9	59.7	10.1	86.7	3.2
50Ni/GDC	17.5	75.2	18.2	110.9	3.3

^aEspressa come siti basici moderati per unità di volume del letto catalitico

Questo significa che l'aumento del contenuto di nichel comporta un aumento della basicità del catalizzatore, probabilmente a causa delle più forti interazioni tra il nichel e il supporto come confermato dall'analisi TPR. I profili XPS, invece, mostrano un aumento delle vacanze di ossigeno causato dall'introduzione del Ni^{2+} nella struttura del supporto.

Attività catalitica dei catalizzatori in polvere – Per tutti i catalizzatori la conversione della CO_2 aumenta raggiungendo un massimo tra 450 e 500°C figura 15 a. Ulteriori incrementi di temperatura comportano una diminuzione dell'attività catalitica. I risultati mostrano anche che l'aumento del carico di nichel influenza positivamente l'attività catalitica a tutte le temperature studiate.

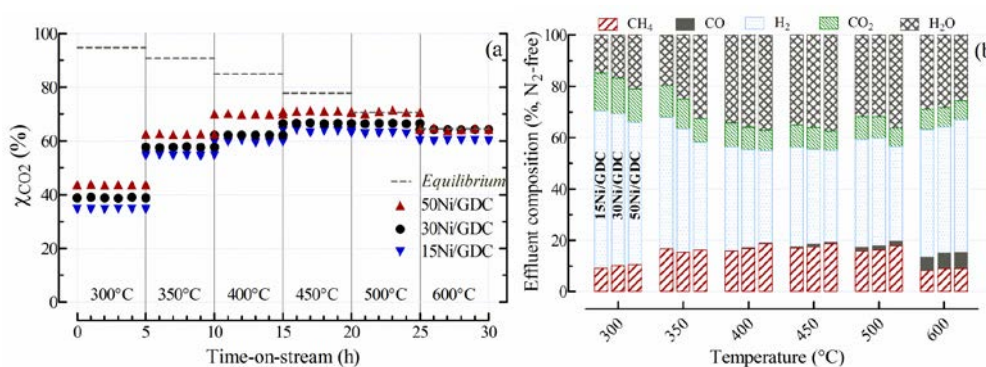


Fig. 18. Influenza del contenuto di nichel. a) Conversione della CO_2 , b) composizione dei prodotti. Condizioni operative: $H_2/CO_2/N_2:4/1/1$, $GHSV = 10,000 h^{-1}$

Sulla base di queste considerazioni la formulazione 50wt.%Ni/GDC è stata selezionata per la preparazione di catalizzatori strutturati.

Preparazione di catalizzatori strutturati a base di Ni/CDG - sono stati preparati e caratterizzati dal punto di vista morfologico e catalitico catalizzatori strutturati a base di 50wt.%Ni/GDC depositato su monoliti in cordierite (500 cps, diametro canali = 0.8mm, spessore pareti = 320 μm , densità dei canali = 77.1 $ca./cm^{-2}$, lunghezza monolite = 1.5cm, diametro monolite = 1cm). La procedura, utilizzata per la deposizione dello strato catalitico su monoliti, si basa sulla combustione in soluzione (SCS) precedentemente descritta e utilizzata per preparare i catalizzatori in polvere. La fase di deposizione e combustione, che porta alla formazione diretta dello strato catalitico, è stata fatta immergendo il monolite strutturato in una soluzione acquosa contenente i precursori del supporto, del metallo e dell'urea utilizzata come fuel, successivamente il monolite viene introdotto in una muffola preriscaldata a 600°C nella quale la combustione si innesca. La procedura viene eseguita diverse volte fino al raggiungimento della quantità di fase catalitica desiderata che si forma direttamente sulle pareti esterne e interne del monolite. In figura 19 (A) vengono riportate delle immagini relative al monolite "fresh" e a quello attivato con lo strato catalitico.

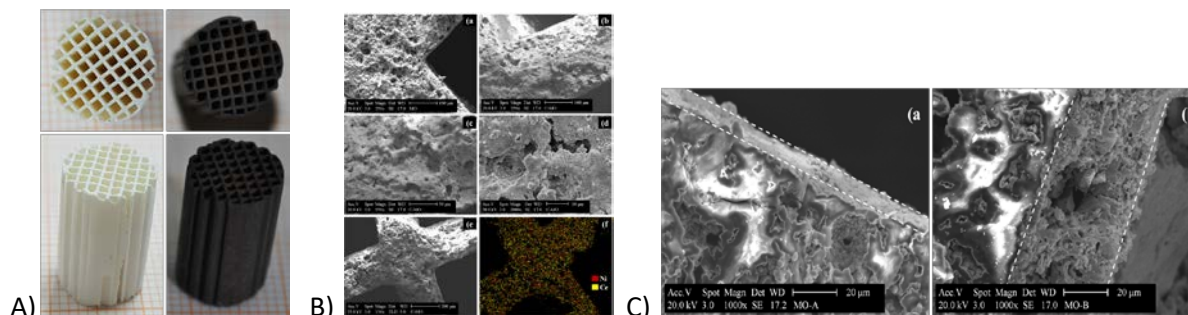


Fig. 19. A) Monolite fresh (bianco) e monolite con lo strato di catalizzatore depositato (nero). Due differenti monoliti con diverso carico di catalizzatore sono stati preparati ($MO-A = 0.2g/cm^3$) e ($MO-B = 0.5g/cm^3$) queste quantità corrispondono al 25 e 60% del catalizzatore utilizzato per il letto catalitico impaccato. B) monolite fresh (a) e attivato cataliticamente (MO-B, b, c, d, f).: Particolare dell'angolo a, b), vista della parete interna a diversi ingrandimenti c, d), vista frontale e) EDX mapping f). C) monoliti (MO-A) (a) e (MO-B) (b), strati catalitici.

Caratterizzazione dei catalizzatori strutturati - Le immagini SEM in figura 19 (B-C), relative al monolite (MO-B), mostrano una distribuzione omogenea e compatta del catalizzatore che è ben ancorato al supporto monolitico. La fase catalitica si presenta sotto forma di uno strato sottile ($\approx 30-50\mu m$) che copre uniformemente le pareti della cordierite, questo consente di aumentare l'area superficiale a contatto con i reagenti durante la reazione.

Attività catalitica - In figura 20, viene riportato il confronto tra i due monoliti preparati in termini di Conversione della CO_2 e profilo termico. Per confronto viene anche riportato il valore della conversione della CO_2 all'equilibrio.

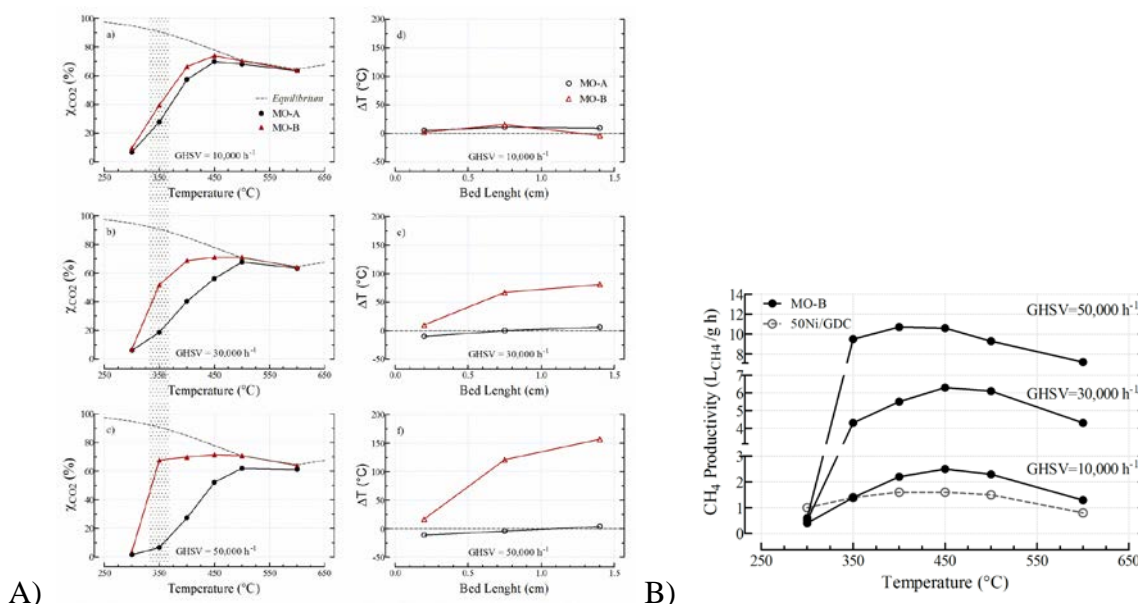


Fig. 20. A) Attività di metanazione della CO_2 su i catalizzatori strutturati (MO-A e MO-B). Influenza del carico catalitico ($MO-A = 0.2g/cm^3$) e ($MO-B = 0.5g/cm^3$) e della temperatura di reazione impostata (300-600°C) sulla conversione della CO_2 , a $GHSV = 10,000 h^{-1}$ (a), $30,000 h^{-1}$ (b), $50,000 h^{-1}$ (c). Differenza (Δt) tra la temperatura impostata ($T_{SET}=350^\circ C$) e la temperatura del letto catalitico a $GHSV = 10,000 h^{-1}$ (d), $30,000 h^{-1}$ (e), $50,000 h^{-1}$ (f).

Condizioni di reazione : $H_2/CO_2/N_2:4/1/1$, portata totale dei gas 200-1000 Nml/min. B) Effetto della temperatura di reazione impostata (300-600 °C) e della velocità spaziale (10,000-50,000 h^{-1}) sulla produttività di CH_4 dei catalizzatori in polvere (50Ni/GDC) e strutturato (MO-B). Condizioni di reazione: $H_2/CO_2/N_2: 4/1/1$, flusso gassoso totale: 200-1000 Nml/min.

Il monolite MO-A a basso carico mostra un'attività catalitica più bassa rispetto a quello ad alto carico MO-B. A 10,000 h⁻¹ (GHSV) per il monolite MO-A la conversione della CO₂ aumenta da 7% a 66% aumentando la temperatura fino a 400°C rimanendo tuttavia sotto l'equilibrio termodinamico, per limitazioni cinetiche. A 450°C la conversione raggiunge l'equilibrio termodinamico (70%) per poi diminuire a 63% aumentando la temperatura a 600°C. Aumentando la velocità spaziale a 30,000 (figura A 17 b) e 50,000h⁻¹ (figura A 20 c) l'attività diminuisce ulteriormente probabilmente a causa della insufficiente quantità di catalizzatore, non adeguata per i bassi tempi di contatto utilizzati. Lo stesso andamento è stato registrato per la concentrazione del metano che diminuisce all'aumentare della velocità spaziale a tutte le temperature studiate. L'elevata attività del monolite a più alto carico, comporta il rilascio di una maggiore quantità di calore, dovuta alla esotermicità del processo di metanazione, questo calore, grazie alle peculiarità del monolite, viene distribuito lungo il letto catalitico riscaldandone una maggiore porzione. Questo significa che ci sarà una maggiore quantità di catalizzatore e quindi una maggiore porzione del letto catalitico con una temperatura tale da favorire la conversione della CO₂ e la relativa produzione di CH₄. La figura 20B confronta la produttività (L_{CH₄}/g h) del catalizzatore strutturato (MO-B) con quella del catalizzatore in polvere. Inoltre, i due sistemi sono stati confrontati tenendo costante il volume del letto catalitico (diametro = 1cm, lunghezza = 1.5cm), il catalizzatore strutturato contiene circa il 60% del materiale catalitico utilizzato per il letto impaccato. Il monlite mostra una produttività a metano più elevata del catalizzatore in polvere grazie alle superiori proprietà di trasferimento di massa e calore del letto strutturato. A parità di velocità spaziale (GHSV=10,000h⁻¹) il catalizzatore strutturato mostra a 450°C (T_{SET}) una produzione massima di 2.5 L_{CH₄}/gh mentre per il letto impaccato contenete il catalizzatore in polvere (200-300µm) la produzione massima è di 1.6 L_{CH₄}/g h. Come mostrato in figura 20B la produttività per il catalizzatore strutturato aumenta all'aumentare della velocità spaziale fino a raggiungere a 400°C e a 50,000 h⁻¹ 10.7 L_{CH₄}/g h. Infine, il catalizzatore strutturato MO-B ha anche mostrato un'ottima stabilità sia in termini di conversione della CO₂ che come composizione dei prodotti di reazione per circa 200h di reazione (fig. 21).

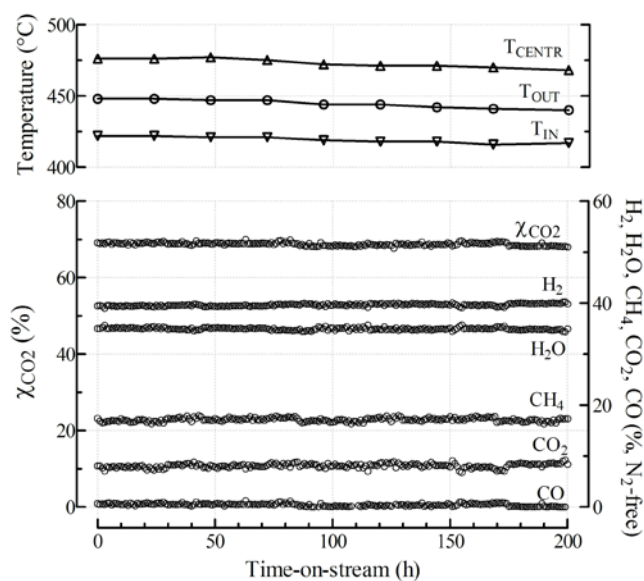


Fig. 21. Stabilità del catalizzatore strutturato (MO-B). Conversione della CO₂ e composizione dei gas di prodotto in funzione della durata della prova (of time-on-stream). Condizioni di reazione: H₂/CO₂/N₂:4/1/1, temperatura impostata: 400 °C, GHSV: 30,000 h⁻¹, portata totale dei gas: 600 Nml/min, carico di catalizzatore: 0.5 g/cm³

I sistemi catalitici sintetizzati per l'intensificazione del processo di metanazione ha permesso di lavorare con un adeguato controllo del trasferimento di massa e calore, basse cadute di pressione, basso tempo di contatto e elevata superficie di reazione esposta ai reagenti; tutte caratteristiche che consentono in parte di superare alcune limitazione tipiche dei letti impaccati tradizionali. Inoltre, i sistemi catalitici strutturati permettono anche di realizzare reattori più compatti e allo stesso tempo più produttivi (elevata attività ad alte velocità spaziali), contribuendo quindi a ridurre i costi di realizzazione.

Task 2.1.4 Sviluppo di membrane a base metallica a basso contenuto di Pd per la separazione selettiva di H₂ ($300 < T_{\text{lavoro}} < 450$ °C permselettività >95%) (CNR ICMATE)

Sulla base dei limiti presenti nello stato dell'arte, nell'ottica di una riduzione dei costi imputabili all'uso di metalli nobili, sono state testate varie leghe binarie e ternarie di vanadio contenenti modeste quantità di Pd. In questi sistemi binari la riduzione della solubilità di idrogeno indotta dal palladio protegge da infragilimento, mentre la diffusività dell'idrogeno è solo leggermente inferiore a quella in puro vanadio. Poiché il diagramma di fase del sistema V-Pd mostra diversi intermetallici, per ottenere una soluzione solida la quantità di Pd non deve superare il 18%.

In alternativa alla tecnica di electroless plating, la deposizione per magnetron sputtering è efficace nel deporre leghe con composizioni variabili e consente anche la deposizione sequenziale di strati protettivi e catalitici di Pd e di leghe non nobili in un unico stadio in vuoto, evitando così l'ossidazione all'interfaccia. Una recente evoluzione di questa tecnica è l'High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS). La sua caratteristica principale è la combinazione di sputtering standard con scariche di plasma a impulsi altamente energetici, con l'obiettivo di generare un plasma altamente ionizzato con grandi quantità di materiale polverizzato ionizzato. L'alto grado di ionizzazione delle specie, combinato con una tensione di polarizzazione applicata al substrato, ha dimostrato di portare alla crescita di film compatti e densi, di consentire un buon controllo sulla composizione e sulla microstruttura, e di migliorare l'adesione del film e l'uniformità anche su forme complesse.

L'attività è stata rivolta allo sviluppo di membrane depositate su supporti di α -allumina, preparati in laboratorio, mediante tecnica di magnetron sputtering sbilanciato combinando HiPIMS e DC. Prima di depositare la lega VPd, è stato depositato un film sottile di Pd su allumina a temperatura ambiente mediante DC (100 W, 30 min di deposizione), per ottenere uno strato conduttivo per una corretta applicazione della polarizzazione durante la successiva deposizione. Per la deposizione della lega VPd è stato sviluppato un processo di co-sputtering grazie a un profondo set-up preliminare del processo per regolare correttamente la potenza sui target di vanadio e palladio per ottenere la composizione V 93at% - Pd 7at%. Durante le deposizioni, i substrati sono stati riscaldati a 350 °C. Dopo la deposizione della lega, la potenza sul target di vanadio è stata spenta e la deposizione di Pd è continuata per 30 minuti per produrre un film sottile di Pd puro sulla superficie.

Le informazioni strutturali e microstrutturali sulle fasi cristalline delle membrane sono state ottenute con XRD e affinamento Rietveld utilizzando il software MAUD. La morfologia di superfici e sezioni è stata osservata mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo. La rugosità superficiale dei substrati di allumina è stata misurata mediante profilometro meccanico.

Le misure di permeabilità delle membrane sono state eseguite mediante una stazione di prova in acciaio inossidabile progettata e costruita su misura. Uno schema dell'apparato di prova della permeazione è riportato in Fig. 22.

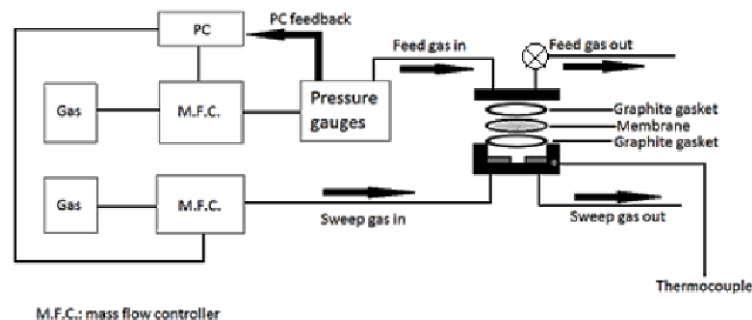


Fig. 22. Schema della stazione di misura della permeabilità.

Le membrane sono state bloccate e sigillate in un modulo in acciaio inossidabile utilizzando guarnizioni in grafite. Il modulo è costituito da due parti, lato alimentazione e lato permeato, collegate da un canale di circa 1 cm di diametro, chiuse dalla membrana da testare e poste in un forno. Azoto ed elio (purezza 99,999%) sono stati utilizzati per testare la selettività della membrana, mentre l'idrogeno ad elevata purezza è stato prodotto da un elettrolizzatore. Durante le prove di permeabilità, la pressione sul lato di alimentazione è stata variata da pressioni assolute di 110 kPa a 400 kPa, mentre al lato permeato è stata mantenuta la pressione atmosferica mediante un flusso di gas. Dopo aver raggiunto condizioni stazionarie, la permeazione dell'idrogeno è stata misurata in condizioni tipicamente utilizzate per testare queste membrane, cioè a 5 temperature, da 300 a 400 °C e a 16 valori di ΔP , da 300 a 10 kPa (discendente). Per ciascun punto di pressione, il valore è stato registrato dopo aver raggiunto un flusso stabile e la permeanza a diverse pressioni è stata testata due volte per ciascuna temperatura. Le misure sono state ripetute per le membrane depositate nelle stesse condizioni per verificare la ripetibilità. La selettività è stata valutata dal rapporto tra permeanze di idrogeno e azoto.

Supporto di allumina

Sono stati preparati supporti porosi a base di allumina, economici, meccanicamente e chimicamente stabili, con porosità controllata, per prevenire cadute di pressione e consentire la deposizione di film densi, evitando l'introduzione di ulteriori strati all'interfaccia per ridurre la porosità. La porosità è stata stimata misurando la densità geometrica e confrontandola con il valore teorico per l'allumina di 3.98 g cm⁻³. È stato studiato come porizzante il PMMA, già utilizzato per preparare ceramici porosi. Sono state eseguite analisi termogravimetriche e dilatometriche per identificare la temperatura di decomposizione, il ritiro del pellet e la corretta rampa di riscaldamento. Per ottenere substrati planari e porosi, la caratterizzazione termica ha identificato come ottimale un trattamento di sinterizzazione fino a 1500 °C, con una fase di isoterma di 1 ora a 385 °C e una velocità di riscaldamento molto lenta sopra i 1000 °C (30 °C/h), quando il ritiro è massimo, per evitare la flessione dei pellet. Sono stati così ottenuti substrati (ritiro del 20-25%) con porosità > 35%, distribuzione della dimensione dei pori omogenea (vedi Fig. 23) e dimensione massima dei pori superficiali di circa 0.5-0.6 μm. La rugosità media della superficie è di 0.26 μm.

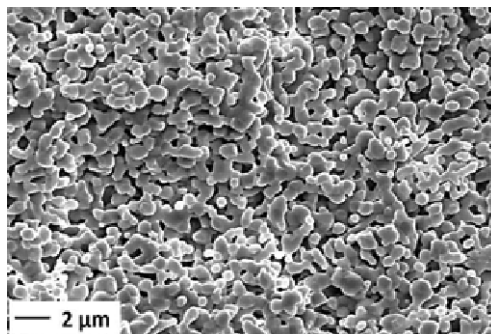


Fig.23. Vista in sezione trasversale di allumina preparata con 65% vol di PMMA (1.5 μm di dimensione media della polvere).

Su questi substrati sono stati misurati i flussi di H₂, He e N₂ per valutare l'influenza del substrato sulla permeabilità della membrana e per misurare la dimensione media dei pori. Dall'equazione generale utilizzata per il flusso di gas (J) attraverso un mezzo poroso può essere definita come:

$$J = F_p (P_h - P_l)$$

F_p, la permeanza totale, è suddivisa nel contributo di Knudsen e viscoso da cui è stata stimata la dimensione media dei pori aperti a circa 0.52 μm.

Le misure hanno mostrato che la diffusione di Knudsen è il principale meccanismo di diffusione nel substrato poroso. La misura del flusso di idrogeno su substrati porosi con spessori diversi ha mostrato che il flusso nei substrati porosi è 15 volte più alto di quello delle membrane (40-60 mmol m⁻² s⁻¹) e quindi non inficia la misura della permeazione di membrana. L'influenza dello spessore del substrato sul flusso di idrogeno è stata verificata anche misurando due membrane con lo stesso multistrato metallico e due substrati, spessi 0.5 o 1.2 mm, che hanno mostrato valori di flusso simili entro l'incertezza di misura.

Deposizione e caratterizzazione del multistrato

Per l'accurata applicazione della polarizzazione durante la deposizione della lega VPd, è stato preliminarmente depositato un primo strato di Pd al fine di ottenere uno strato conduttivo. Le deposizioni combinate HiPIMS/DC di lega VPd su substrati di Pd/allumina sono state quindi effettuate per tempi di deposizione da 3 a 9 ore. La velocità media di deposizione di circa 0.67 μm/h è stata calcolata su uno spessore compreso tra circa 1.8 e 6 μm. Il multistrato è stato quindi completato con uno strato superiore di Pd (tempo di deposizione 30 min). In Tabella 5 sono riportate le caratteristiche dimensionali dei campioni.

Tabella 5. Spessore degli strati componenti la membrana

SERIE	h _{multi-strato} (μm)	h _{Pd1} (μm)	h _{V93Pd7} (μm)	h _{Pd2} (μm)	h _{substrato} (μm)
M25	2.5	0.35	1.8	0.35	600
M42	4.2	0.35	3.5	0.36	1200
M57	5.7	0.35	5.0	0.35	1200
M67	6.7	0.34	6.0	0.35	500 or 1200

I due strati esterni di Pd assolvono alle funzioni di conduttori elettrici, rivestimenti protettivi del vanadio e superfici catalitiche per l'assorbimento/desorbimento dell'idrogeno. Le micrografie SEM

mostrano la morfologia del film esterno di palladio, caratterizzato da una struttura molto omogenea, compatta, densa e cristallina. La fig. 24 evidenzia i film di Pd su entrambi i lati della lega e mostra uno strato VPd denso e compatto.

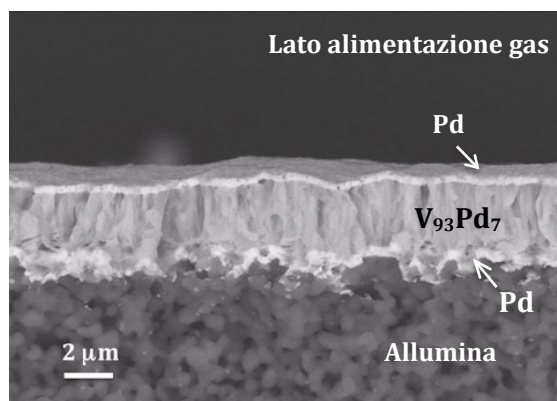


Fig. 24 Micrografia SEM in sezione del campione M42_1.

La composizione della lega, misurata mediante EDS, ha mostrato per tutti i campioni una composizione media di V 93.1 at% e Pd 6.9 at% ($\pm 0,7\%$), cioè molto vicino al valore desiderato.

Permeabilità all' idrogeno

I flussi di idrogeno sono stati misurati in tutte le membrane nei range di temperatura 300-400 °C e di differenza di pressione di 10-300 kPa. La figura 25 riporta i flussi di H₂ misurati in funzione della differenza di pressione tra lato di alimentazione e lato permeato per campioni M42 e M67. I valori di flusso (fino a 0.26 mol_{H₂} m⁻² s⁻¹ a $\Delta P = 300$ kPa) sono superiori a quelli riportati per una membrana Pd/V-10Pd (100 μ m)/ Pd,^[3] e per membrane Pd/V/Ni o Pd/V/Pd,^[3] simili a quelle di membrane Pd (2 μ m)/V (100 μ m)/Pd (2 μ m)^[4] o Pd/V (40 μ m)/Pd,^[5] e circa la metà di quella di una membrana Pd (2 μ m)/V (100 μ m)/Pd (2 μ m).^[6] I flussi sono simili a quelli di Pd o PdAg depositati su substrati porosi.

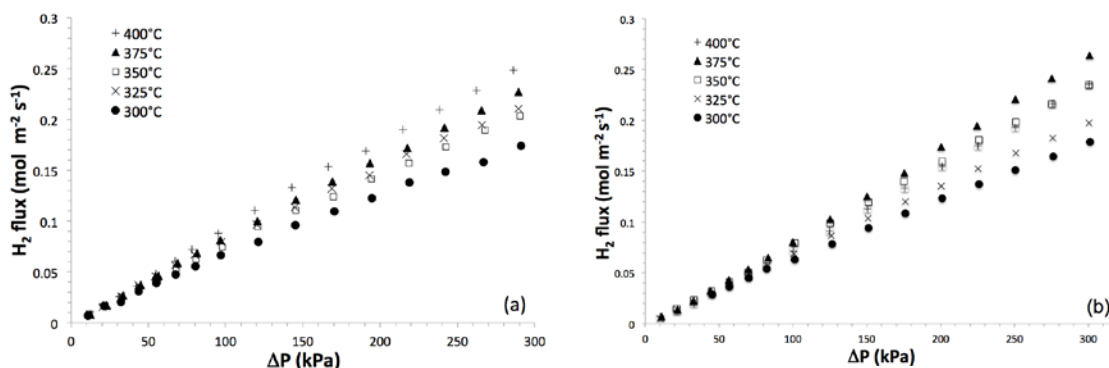


Fig. 25. Flusso medio misurato in funzione Δp_{H_2} tra lato di alimentazione e lato in campioni a) M42 e b) M67.

Sono quindi state calcolate le energie di attivazione apparente, che hanno valori simili per tutti i campioni, cioè $10\text{-}12 \text{ kJ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$. Questi valori sono coerenti con i valori tipicamente riportati per l'energia di attivazione della diffusione dell'idrogeno nel vanadio

La permeazione appare cinematicamente controllata dallo strato di lega VPd invece che dai film sottili di Pd ed il sistema non sembra influenzato dai fenomeni di superficie e di interfaccia, in accordo con le conclusioni di Ward e Dao, che hanno modellato la permeazione dell'idrogeno nelle membrane di palladio.^[16] Possiamo quindi ipotizzare un processo di permeazione controllato da una combinazione di flusso limitato dalla diffusione di idrogeno nella lega VPd e di resistenza di trasporto di massa nel supporto di allumina, anche se nei sistemi multistrato la modellizzazione dei fenomeni che influenzano la permeazione dell'idrogeno è piuttosto complessa. L'analisi dei dati relativi all'andamento del flusso con la pressione è stata fatta utilizzando una formula generale che permette di stimare la permeabilità o permeanza (Φ/L) delle membrane sottili a base di palladio:^[15]

$$J = \frac{\Phi}{L} (P_{feed}^n - P_{perm}^n)$$

Tenendo in considerazione alcuni fenomeni quali le resistenze superficiali e all'interfaccia all'assorbimento e al desorbimento di H_2 , la resistenza al trasporto di massa in substrati porosi, la diffusione dell'idrogeno come H_2 molecolare lungo i bordi dei grani e/o un flusso di Knudsen o viscoso attraverso i pori e difetti del film.^[15,7] In membrane sottili di Pd è stato mostrato che n si avvicina a 1 e questo è stato tipicamente attribuito a fenomeni di superficie che diventano lo step lento del processo.^[8] L'ipotesi più realistica è che il flusso in queste membrane sia prevalentemente controllato da una combinazione di un processo limitato dalla diffusione nella lega VPd e da una resistenza al trasporto di massa nel supporto poroso, probabilmente combinato ad alcuni possibili fenomeni alle interfacce. La permeabilità aumenta con lo spessore dello strato di VPd ed è stata misurata una permeabilità massima di $6.3 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. L'aumento della permeabilità con lo spessore è probabilmente dovuto alla transizione da un processo controllato da interfacce e supporto poroso a un processo controllato dalla diffusione nella lega.

Un confronto di questi valori di permeabilità con i valori riportati in letteratura per membrane a base di vanadio non sarebbe corretto, in quanto la letteratura riporta solo lavori su lamine con spessore $\geq 40 \mu\text{m}$ e i dati sono stati quindi elaborati con la legge di Sievert e, se elaborati con la legge di Sievert, i dati delle membrane riportati in questo manoscritto sarebbero molto più alti rispetto ai dati della letteratura. Tuttavia, i valori riportati di permeabilità, calcolati in funzione di ΔP , e le permeanze corrispondenti stimate attorno a $7\text{-}9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ sono del tutto in linea con i valori riportati per le membrane basate su film sottili di Pd o PdAg per spessore compreso tra 1 e 7.

Stabilità delle membrane

Il problema principale per l'applicazione di queste membrane è l'infragilimento. In letteratura è sono riportate temperatura e pressione di infragilimento di $118 \text{ }^\circ\text{C}$ e di 97 kPa per una membrana Pd/V-10Pd ($100 \mu\text{m}$)/Pd e di $262 \text{ }^\circ\text{C}$ e 97 kPa per una membrana di vanadio spessa 0.375 mm rivestita di Pd^[3] e rottura a circa $\Delta P = 300 \text{ kPa}$ per una membrana Pd/V ($40 \mu\text{m}$)/Pd

In questo studio, tutte le membrane sono state testate per almeno 2 settimane, a temperature comprese tra 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e fino a $\Delta P = 300 \text{ kPa}$, mostrando una stabilità nei flussi con il tempo. Per il

campione M42, sembra che si creino dei piccoli difetti dovuti ad infragilimento all'abbassarsi della temperatura sotto 100 °C e a $\Delta P = 100$ kPa e a circa 200 °C a $\Delta P = 300$ kPa. (vedi Figura 25)

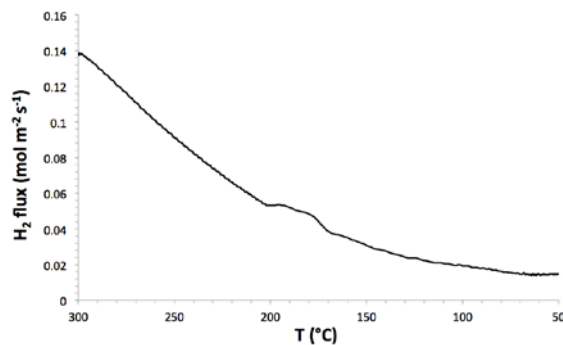


Fig. 26. Diagramma del flusso di idrogeno in funzione della temperatura a $\Delta P = 300$ kPa.

Per quanto a nostra conoscenza, le membrane a base di vanadio non sono mai state testate in syngas o condizioni operative. In questo lavoro, le prove sono state condotte in syngas commerciale (CO₂ 15 mol%, CO 15 mol%, H₂ 10 mol%, CH₄ 3.025 mol% e N₂). Il flusso di idrogeno è stato misurato a 375 °C e $\Delta P = 300$ kPa prima e dopo vari cicli di esposizione a syngas (figura 27).

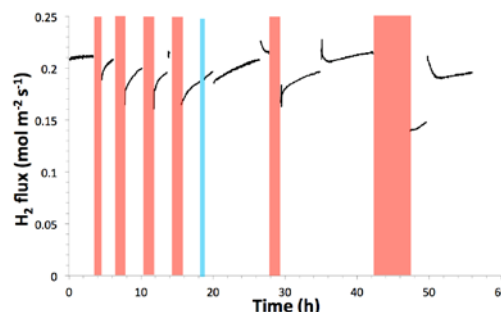


Fig. 27 Flusso di idrogeno a 375 °C e $\Delta P = 300$ kPa prima e dopo vari cicli di esposizione a syngas ($\Delta P = 200$ kPa) nel campione M67_1. Le barre rosse indicano la durata dell'esposizione a syngas (da 1 a 5 ore), la barra blu l'esposizione all'aria (0.5 h) e le altre variazioni nel flusso sono dovute a esposizione all'azoto durante la notte.

La diminuzione della permeanza non è causata dalla formazione di carbonio sulla superficie del film, dal momento che il flusso è stato ripristinato e non è cambiato dopo l'esposizione all'aria. Pertanto, può essere ipotizzata una disattivazione reversibile della superficie del Pd, indotta dall'adsorbimento di CO; quando la membrana è esposta a H₂ o N₂ a 375 °C per alcune ore, la sua attività è completamente ripristinata. L'analisi strutturale dopo i test di permeazione mostra un debole segnale dovuto alla presenza di circa 1.6% in peso di V₂O₃ che non cambia in modo significativo con il tempo di test. Le micrografie SEM in sezione non registrano variazioni di microstruttura e sono molto simili a quelle della membrana "as prepared".

È stata condotta con ottimi risultati la deposizione di membrane sottili a base di vanadio su substrati porosi di allumina mediante una tecnica combinata HiPIMS/DC. Sono state preparate e testate membrane fatte da supporti di allumina economici, porosi e stabili e multistrati Pd/V93Pd7/Pd metallici densi e cristallini, spessi fino a 7 μm. Membrane più spesse di 4.2 μm hanno mostrato valori

di permeabilità e selettività adeguati e la loro permeabilità era molto simile a quella delle membrane di Pd. Considerando il prezzo medio del Pd (seconda metà 2017) e la sua quantità nelle membrane, i costi del metallo possono essere stimati inferiori a 450 €/m², che è compatibile con gli obiettivi commerciali, se si considera anche la facilità nell'industrializzazione della tecnica HiPIMS. È stata inoltre dimostrata la resistenza all'infragilimento da idrogeno a temperature superiori a 200 °C e fino a ΔP di 300 kPa. Inoltre, la resistenza al syngas è stata misurata per la prima volta in membrane a base di vanadio ed è stata evidenziata una stabilità soddisfacente.

I risultati ottenuti indicano queste membrane come un'alternativa valida e sostenibile alle membrane a base di palladio.

Task 2.1.5. Sviluppo di membrane ceramiche a conduzione mista elettronica-protonica ($500 < T_{\text{lavoro}} < 800$ °C, selettività >95%) (CNR ICMATE, UNIMORE)

Le membrane ceramiche dense sono di particolare interesse per la separazione selettiva dell'idrogeno a causa della loro potenziale stabilità meccanica, chimica e termica a temperature medio-alte ($T > 500$ °C). La separazione dell'idrogeno avviene in modo non galvanico, tramite un gradiente della pressione parziale di idrogeno attraverso la membrana stessa. Questo offre notevoli vantaggi sia in termini di selettività (>95%), che in termini di risparmio economico rispetto alle tecnologie attualmente impiegate. Nello specifico, si tratta di un trasporto ambipolare di protoni ed elettroni. I materiali che combinano una buona conducibilità protonica ad una buona conducibilità elettronica sono molto rari, come ad esempio SrCeO₃ o Ln₆WO₁₂. In particolare, la bassa conducibilità elettronica è il fattore che limita la permeabilità dell'idrogeno. Una buona conducibilità mista può però essere efficacemente ottenuta con materiali compositi cer-cer che hanno il grande vantaggio di offrire un ampio range di proprietà funzionali e meccaniche. Se opportunamente ingegnerizzati, questi ceramici possono essere efficacemente integrati nei reattori a membrana con costi relativamente bassi, e processing relativamente semplici, caratteristiche che li contraddistinguono dai compositi cer-met che presentano problemi di essudazione della fase metallica, perdita di omogeneità nella microstruttura, agglomerazione della fase metallica.

Grazie all'esperienza maturata sui conduttori protonici a base di BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-δ} (circa 10⁻² Ω⁻¹cm⁻¹ a 600 °C) caratterizzati da adeguata robustezza chimica e meccanica, sono state messe a punto membrane dense a base di BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}M_{0.15}O_{2-δ} (M: Y, Gd, Sm; MDC15-BCZ20Y15) e ne è stata condotta un'approfondita caratterizzazione chimico-fisica e funzionale (fig. 28).

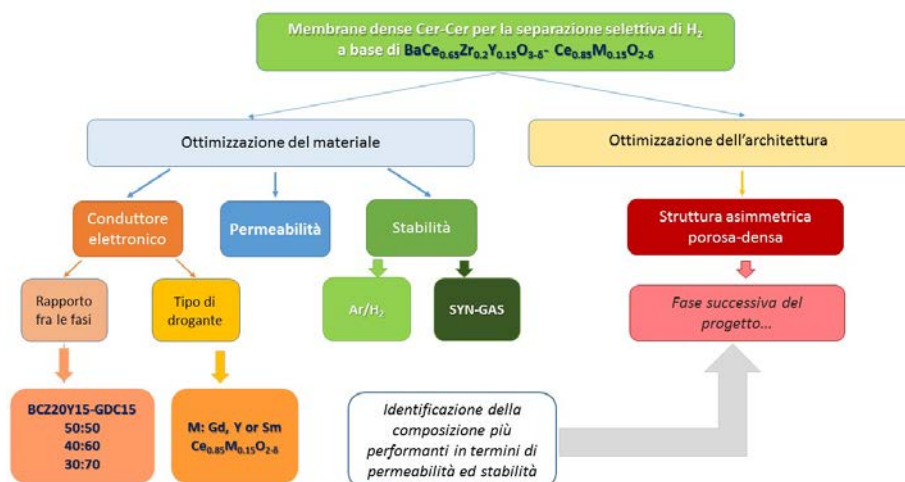


Fig. 28 Metodologia di lavoro seguita per lo sviluppo di membrane ceramiche dense selettive al H₂

Fabbricazione delle membrane

Sono stati preparati e testati tre ceramici conduttori elettronici (GDC15, YDC15 e SDC15) di cui è stato poi scelto il miglior rapporto BCZ20Y15(conduttore protonico) - MDC15(conduttore elettronico) in termini di conducibilità e stabilità chimica in atmosfere contenenti H₂ e syn-gas in modo per l'impiego in condizioni operative. Sono state preparate per sinterizzazione a 1450 °C 36 membrane: cilindri ($\phi=15$ mm-20 mm, h=2mm) e parallelepipedi (11 x 2x 2 mm³) di BCZ20Y15-GDC15 in proporzioni 50:50, 40:60 e 30:70 in volume e BCZ20Y15-MDC15 (M: Y, Sm) in proporzione 50:50 in volume. Per tutte le composizioni, la densità relativa determinata misurando i parametri geometrici è risultata $\geq 94\%$.

Tabella 6. Densità medie relative⁹ delle membrane composite (trattamento termico di sinterizzazione a 1450°C per 5h)

Densità Media			
Rapporto volumetrico fra le fasi		Conduttore elettronico	
SERIE	$\rho_{relativa}$ (%)	Campione	$\rho_{relativa}$ (%)
BCZ20Y15-GDC15 50:50	97 %	BCZ20Y15-GDC15 50:50	97 %
BCZ20Y15-GDC15 40:60	94 %	BCZ20Y15-YDC15 50:50	97 %
BCZ20Y15-GDC15 30:70	95 %	BCZ20Y15-SDC15 50:50	94 %

È stato messo a punto il processo di fabbricazione di membrane ceramiche dense a base di conduttori misti protonici-elettronici a partire dalle polveri dei due reagenti. Le polveri di Ce_{0.85}M_{0.15}O_{2.6} (M = Gd, Y e Sm) sono state sintetizzate via Solid State Reaction (SSR), mentre le polveri di BCZ20Y15 sono state acquistate presso la Marion Technologies. Sono così state preparate le membrane di composito cer-cer a base di BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3.6}-Ce_{0.85}M_{0.15}O_{2.6} (M: Y, Gd, Sm; MDC15-BCZ20Y15) di cui è stata

scrupolosamente condotta la caratterizzazione chimico-fisica e funzionale. Parallelamente è stata valutata anche la stabilità chimica in atmosfere contenenti H₂ e syn-gas.

Le membrane mostrano una microstruttura densa e perfettamente omogenea in tutti i casi, con una adeguata fusione tra i grani e pochi e piccoli pori occlusi. Le analisi SEM-EDS (figura 29) hanno confermato le stechiometrie delle due singole fasi e dimostrato inoltre una buona inter-penetrazione tra le fasi ceramiche perovskitica (BCZ20Y15) e fluoritica (MDC15).

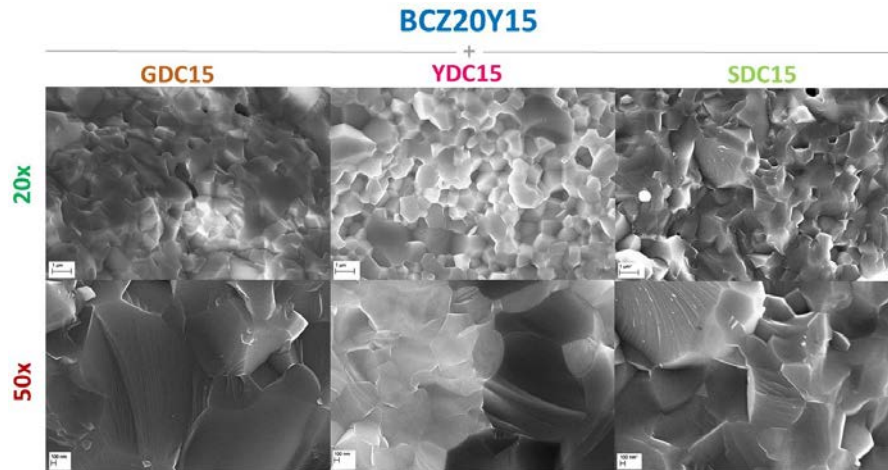
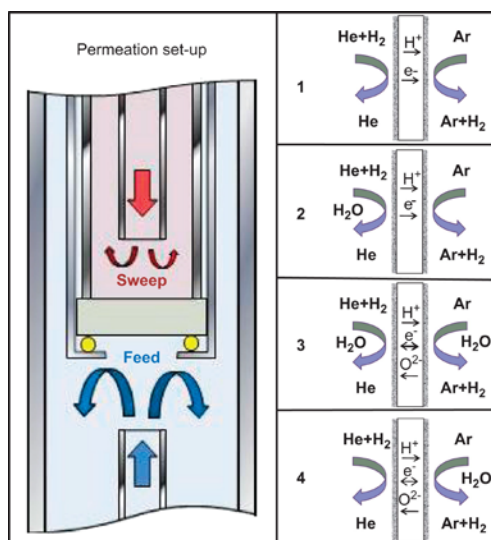


Fig. 29 Micrografie SEM in sezione di campioni densi.

Caratterizzazione elettrica. Le misure di conducibilità protonica/elettronica, correlate alla capacità di trasporto di idrogeno da un lato all'altro della membrana¹⁰ sono state condotte sui reagenti iniziali e sui materiali composti ottenuti come prodotti finali. Le misure condotte hanno confermato il contributo principalmente di conducibilità ionica della fase perovskitica, mentre la fase fluoritica a base di ceria ha mostrato di comportarsi come conduttore elettronico di tipo *n* in funzione della pressione parziale di O₂ seguendo la relazione $\sigma_e \propto P_{O_2}^{-1/4}$. Nel caso del composito la dipendenza della conducibilità totale rispetto alla pO₂ è di $\sigma_e \propto P_{O_2}^{-1/6}$ e tale andamento è attribuibile al comportamento intermedio associato alla presenza dei due conduttori protonico ed elettronico, comprovando così

l'efficacia della strategia adottata per superare l'ostacolo della scarsa conducibilità elettronica propria



della fase perovskitica (fig. 30)

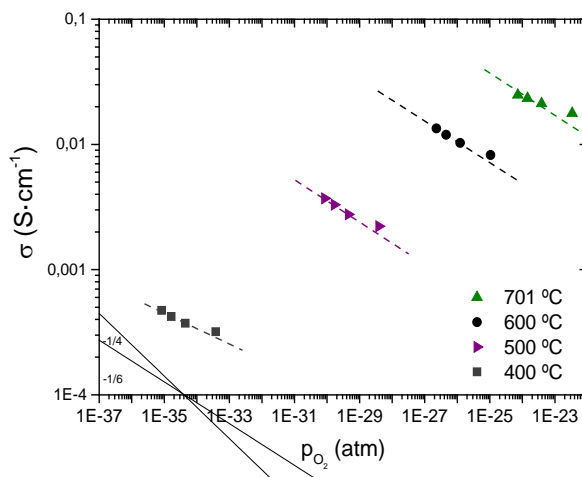


Fig.30. Conducibilità elettronica totale per il composto BC220Y15-GDC15 50:50 in funzione della p_{O_2} in atmosfera al 2.5% H_2O da 400 a 700 °C.

Le misure di permeabilità sono state eseguite su membrane cilindriche di diametro ≈ 15 mm e spessore compreso tra 600 e 800 μm controllando 1) la temperatura, 2) la percentuale di H_2 nel lato *feed* della membrana e 3) la presenza di H_2O nei comparti *feed/sweep* della membrana. Le condizioni imposte al sistema sono state: 1) ambiente anidro; 2) $p_{H_2O} = 0.025$ atm nel comparto *feed*; 3) $p_{H_2O} = 0.025$ atm in entrambi i comparti; $p_{H_2O} = 0.025$ atm nel comparto *sweep* (figura 10). La presenza di ceria dà un importante apporto anche per la reazione di *water splitting* grazie alla conducibilità degli ioni ossigeno.

Il flusso di H_2 è limitato dal processo di diffusione attraverso il bulk del materiale come descritto dall'equazione di Wagner.¹¹ I risultati ottenuti sono incoraggianti: i flussi ottenuti sono migliori rispetto

¹¹ M. Cai, S. Liu, K. Efimov, J. Caro, A. Feldhoff, H. Wang, J. Membr. Sci., 2009, 343, 90-96; H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, J. Alloys Compd., 2006, 408-412, 456-462

allo stato dell'arte (Fig. 31) anche per membrane miste ceramico-metallo (cer-met).¹² La composizione BCZ20Y15-GDC15 50:50 è risultata essere quella più performante con flussi pari a $0.27 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 755°C in miscela al 50% di Ar/H₂ e selettività al 99%.

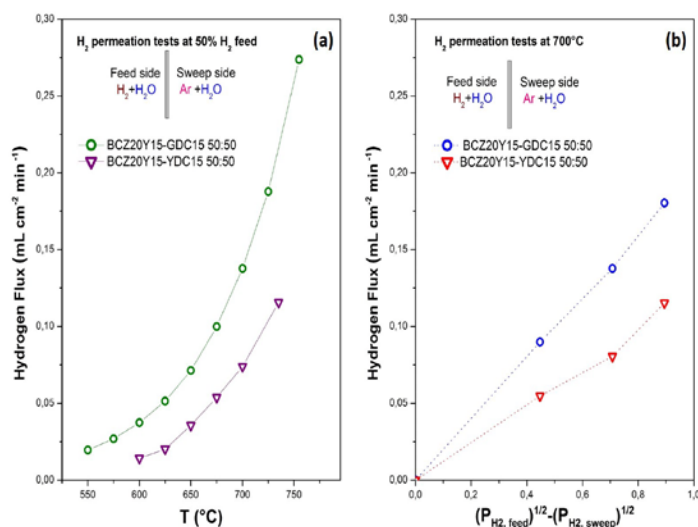


Figura 31. Flusso di H₂ in funzione a) della temperatura; b) della differenza di p_{H_2}

La stabilità in condizioni di esercizio, in presenza di H₂, CO₂ e syn-gas è stata testata sottoponendo le membrane a trattamenti termici prolungati fino a 1500°C in atmosfera controllata di H₂ e syn-gas sia a secco che in presenza di H₂O.

Tabella 7. Condizioni sperimentali dei diversi trattamenti a cui sono stati sottoposti i campioni

Trattamento	T (°C)	Dwell time	Atmosfera (% moli)
Dry H ₂	750	30 h	10% H ₂ /Ar
Wet H ₂	750	30 h	3% H ₂ O, 10% H ₂ /Ar
Dry syn-gas	750	30 h	15% CO ₂ , 15% CO, 10% H ₂ , 3% CH ₄ , 57% N ₂
	1050	30 h	15% CO ₂ , 15% CO, 10% H ₂ , 3% CH ₄ , 57% N ₂
Wet syn-gas	750	30 h	14.5% CO ₂ , 14.5% CO, 9.7% H ₂ , 2.9% CH ₄ , 3% H ₂ O, 55.4% N ₂

Dalle caratterizzazioni morfologico-strutturali è stata evidenziata una buona stabilità del composito nelle condizioni testate, ma soprattutto è stata osservata la reversibilità delle modifiche superficiali indotte dai gas componenti la miscela di test.

Con lo scopo di ottenere informazioni sul meccanismo di permeazione dell'idrogeno è stata avviata una campagna di misure XRD presso l'elettrosincrotrone DESY di Amburgo, alla beamline P02.1 di PETRA III ad alte temperature in atmosfera reattiva. Sono stati condotti esperimenti su campioni in polvere raccogliendo dati da temperatura ambiente fino a $750\text{-}800^\circ\text{C}$ in dry H₂, wet H₂, dry CO₂ e wet CO₂, sia in modalità statica, registrando cioè i pattern di diffrazione a 5 temperature selezionate (RT, 300°C , 450°C , 600° e 750°) dopo 30 minuti di equilibrio a ciascuna temperatura, sia in modalità dinamica, raccogliendo dati ogni 20°C a partire da temperatura ambiente fino a 800°C , in condizioni di

¹² Mortalò, S. Barison, E. Rebollo, M. Fabrizio, Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes for Hydrogen Separation in *Membrane engineering for the treatment of gases*, Volume 1, 2nd Edition, Ed. E. Drioli, G. Barbieri and A. Brunetti, RSC, 2017

non-equilibrio. I primi risultati sulla struttura cristallina ottenuti dalla complessa elaborazione dei dati acquisiti, hanno intanto confermato la stabilità chimica dei compositi nelle diverse condizioni testate, paragonabili alle condizioni di lavoro delle membrane.

Allo scopo di valutare la robustezza meccanica in condizioni operative sono state eseguite preliminari misure di modulo elastico (E) e di durezza (H) sui campioni "as obtained" e dopo trattamento termico in atmosfera di H₂ e di syn-gas. I primi risultati ottenuti dopo trattamento in syn-gas a 750°C in atmosfera secca inducono una diminuzione intorno al 10% di E e H sul composito BCZ20Y15-GDC15.

L'attività svolta ha portato alla preparazione di membrane composite a base di BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}M_{0.15}O_{2-δ} (M: Y, Gd, Sm; MDC15-BCZ20Y15) che hanno evidenziato buona stabilità in presenza di atmosfere contenenti H₂ e syn-gas ed eventuale reversibilità dei fenomeni di degrado dopo lavaggio in Ar. La stabilità della struttura, non si osservano cioè cambiamenti di micro-struttura e formazione di fasi spurie come invece nei cermet e nei monofase allo stato dell'arte, è stata confermata dalle analisi XRD *in-situ* ad alte temperature e in atmosfera reattiva condotte presso l'elettrosincrotrone DESY (beamline PO2.1 di PETRA III).

Task 2.1.6 Messa a punto di un modello di calcolo per l'analisi delle prestazioni di un Sistema di Accumulo energetico di tipologia *Power-to-gas* alimentato da fonte rinnovabile (**UNIBO**)

La produzione di metano "sintetico", utilizzando come input l'energia elettrica da fonti rinnovabili, e la successiva immissione di tale metano sintetico nella rete di distribuzione del gas naturale rappresentano attualmente uno dei temi di ricerca di maggior interesse per il sistema elettrico. In questo scenario, lo studio condotto da UNIBO nell'ambito del PAR 2015, è incentrato sullo sviluppo e messa a punto di un modello numerico previsionale per l'analisi delle prestazioni energetiche complessive di un avanzato sistema P2G per l'accumulo, che integra diversi componenti innovativi.

Nello specifico, si descrivono di seguito le attività svolte all'interno del PAR 2015, evidenziando la metodologia seguita e i risultati conseguiti:

- Definizione delle condizioni termodinamiche e dei flussi di massa e di energia caratteristici della co-elettrolisi di H₂O e CO₂ all'interno del SOE oggetto di studio. Tale attività, basata su dati forniti dal CNR-ITAE ed accompagnata da una complementare analisi di letteratura sullo stato dell'arte dei processi di co-elettrolisi, ha permesso di definire le condizioni operative al contorno (temperature, pressioni, concentrazioni, ecc...) dell'innovativo SOE oggetto di studio, da implementare all'interno del modello. E' stato anche svolto un approfondimento sul comportamento elettrochimico della cella, per descrivere la curva di polarizzazione al variare delle condizioni operative, sulla base di modelli reperiti in letteratura di elettrolizzatori di tipologia SOE, funzionanti in modalità di co-elettrolisi. Al termine di tale fase di analisi e raccolta dati, sono stati ottenuti gli elementi necessari (reazioni chiave, principali reagenti, temperature operative ottimali) per implementare un modello semplificato della co-elettrolisi in ambiente Aspen HYSYS.

- Definizione delle condizioni termodinamiche e dei flussi di massa e di energia caratteristici del sistema di metanazione da integrare nel sistema di accumulo oggetto di studio. Tale fase, parallela alla precedente è consistita nella raccolta di dati relativi al funzionamento del processo di metanazione, al fine della implementazione di un modello del processo di metanazione del syngas uscente dal SOEC, utilizzabile per il modello complessivo da implementare entro il codice Aspen HYSYS. In particolare,

sono stati elaborati i dati sperimentali forniti dal CNR-ITAE, relativi ad un reattore prototipale basato su di un innovativo catalizzatore strutturato, sviluppato presso i laboratori CNR e testato in un ampio range di valori di temperatura e portate specifiche. Tale attività ha permesso di individuare ad esempio i valori attesi di rateo di conversione caratteristici del reattore e l'influenza della temperatura operativa sulle sue prestazioni. Inoltre, sulla base di una complementare analisi sullo stato dell'arte di processi industriali di metanazione, sono state raccolte ulteriori informazioni per definire le condizioni operative di un aggiuntiva sezione di metanazione da prevedere nel modello del SdA, a valle del reattore sperimentale; in particolare, è stato individuato un modello di metanazione operante nel range di temperatura pari a 200°C-500°C e basato sul sistema TREMP™, come step finale del processo. Queste attività hanno permesso di definire tutte le condizioni di design termodinamico della sezione di metanazione multi-stadio, implementata successivamente nel modello complessivo del sistema.

- Messa a punto del modello di calcolo sviluppato in ambiente di simulazione Aspen HYSYS, al fine della riproduzione del sistema di accumulo Power-to-Gas.

Si è proceduto allo sviluppo del modello in ambiente software (Aspen HYSYS) dedicato all'analisi termochimica di sistemi complessi, utilizzando i dati raccolti nelle fasi precedenti e modificando significativamente il preesistente modello di sistema P2G con l'elettrolizzatore (che era alimentato solo con acqua). Il sistema implementato nel modello attuale prevede l'integrazione tra:

- un co-elettrolizzatore, alimentato in questo caso con acqua (vapore) ed anidride carbonica;
- un sistema di metanazione multi-stadio comprendente una sezione riprodotte le performance del reattore sperimentale sviluppato presso il CNR e una sezione di tipo convenzionale;
- alcuni scambiatori di calore necessari per adeguare i livelli di temperatura tra i diversi componenti;
- altri ausiliari secondari ed energivori, tra cui il sistema di compressione e trattamento del syngas prodotto.

In tale fase sono stati implementati nel modello tutti i flussi coinvolti; inoltre sono stati individuati alcuni potenziali recuperi termici, eventualmente realizzabili tra i sotto-componenti del sistema.

In definitiva, il risultato dell'attività consiste nel modello sviluppato, comprendente la definizione del lay-out di impianto (si veda Fig. 32), tutti i parametri di funzionamento di ciascun sotto-componente e i risultanti valori delle principali grandezze chimico-fisiche calcolati in ogni sezione d'impianto (temperature, pressioni, composizioni, entalpie, entropie); si sottolinea che il modello sviluppato ha permesso di prendere in considerazione tutti i componenti chiave ed ausiliari, che concorrono alla conversione dell'energia elettrica in energia chimica e al suo accumulo, ma che, in alcuni casi, richiedono anche energia meccanica/elettrica o termica dall'esterno.

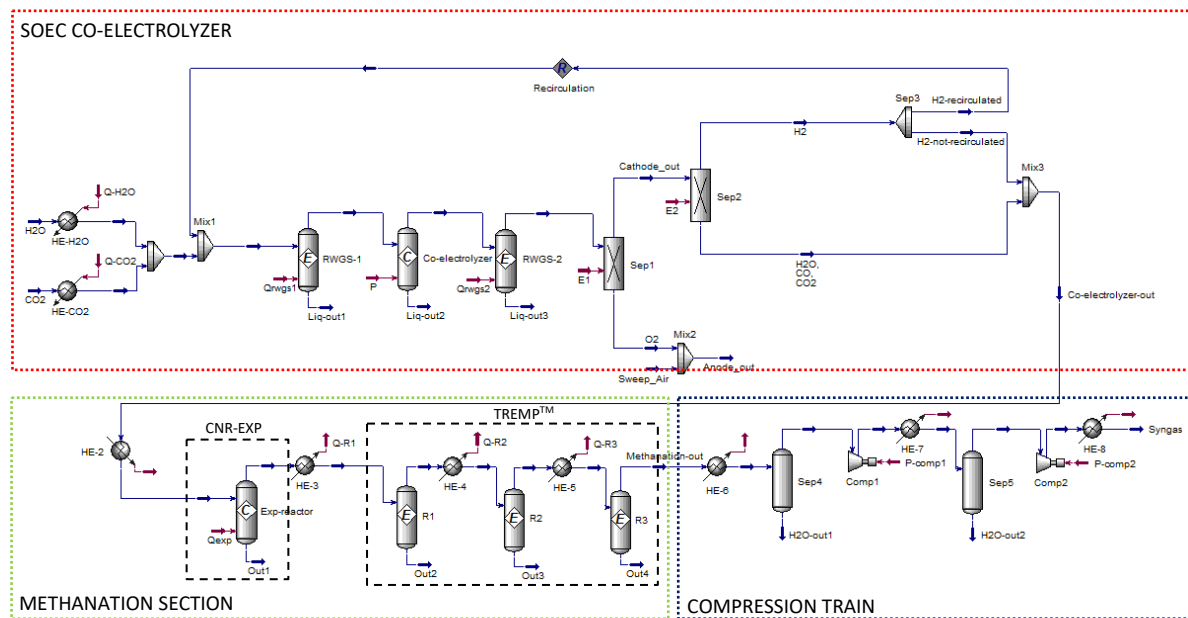


Figura 32 - Layout del sistema P2G realizzato nell'ambiente Aspen Hysys™

- Simulazione numerica del sistema oggetto di studio ed analisi dei risultati.

Tale attività è consistita nell'utilizzo del modello, messo a punto nella fase precedente, per effettuare simulazioni ripetute, al varie delle condizioni al contorno di alimentazione e di design termodinamico dei diversi componenti.

Si può ad esempio citare alcuni risultati: per quanto riguarda l'effetto della composizione dei flussi in ingresso al SdA, è emerso che, dal punto di vista delle qualità del syngas prodotto, la miscela ottimale in termini di resa di metano all'uscita del sistema è composta dall'80% da H₂O e dal 20% da CO₂. I valori dell'indice di conversione «electric-to-fuel» del co-elettrolizzatore risultano in tal caso prossimi al 100%, mentre i valori delle efficienze di primo e di secondo principio sono intorno a 70-75% per il componente co-elettrolizzatore e superiori all'80% per la sezione di metanazione.

Per quanto riguarda l'effetto delle temperature operative della metanazione sul sistema, considerando fissata la composizione dei reagenti all'ingresso del sistema e, per il primo stadio di metanazione si è fatto riferimento ai dati delle prove sperimentali effettuate dal CNR-ITAE; per gli stadi successivi (di tecnologia TREMP™), è stato riscontrato che la temperatura ottimale di lavoro si colloca intorno a 200°C, per quanto riguarda la qualità del syngas prodotto, mentre i valori di massima efficienza sono ottenibili a temperature maggiori.

Nel complesso, l'efficienza di primo principio del sistema "Power-to-Gas" investigato si colloca intorno a valori del 70-75%, considerando gli input elettrici e termici necessari per il suo corretto funzionamento a regime. Tali valori potrebbero ulteriormente migliorare, considerando alcune modifiche impiantistiche aggiuntive che prevedano il preriscaldamento ottimizzato dei reagenti entranti; tali modifiche non sono state completamente indagate in questa fase del progetto, volta principalmente a mettere a punto il modello del sistema.

Sono stati comunque inclusi nell'analisi alcuni essenziali scambi termici tra i diversi componenti del sistema. Questa fase di lavoro ha permesso di individuare le migliori condizioni operative del sistema, sia dal punto di vista della produttività di syngas del processo, sia in termini delle prestazioni termodinamiche (di primo e di secondo principio); inoltre, tale studio prestazionale è stato approfondito, sviluppando un'analisi exergetica, con la quale si è completata l'indagine sul sistema P2G oggetto del progetto.

Mediante il modello numerico del sistema di accumulo, è stata inoltre svolta una analisi comparativa del processo di co-elettrolisi rispetto allo stato dell'arte dell'elettrolisi ad alta temperatura, che prevede l'ingresso nel SOE di una sola corrente di acqua (senza considerare la contestuale alimentazione dell'anidride carbonica). I risultati, mostrano che, senza adeguati recuperi di calore, il processo di co-elettrolisi è meno efficiente, mentre se si prevede la presenza di recuperi termici i valori di efficienza dei due processi risultano comparabili.

Tale attività ha in definitiva consentito di individuare alcune sinergie termiche indispensabili tra i componenti chiave del sistema energetico: in particolare si è osservato che una parte del calore prodotto presso la sezione di metanazione è recuperabile per il preriscaldamento dei reagenti entranti nel componente SOE.

WP2.2 Valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di sistemi catalitici impiegati nel processo di metanazione di anidride carbonica (CO₂): definizione di una linea guida basata sulla metodologia Life Cycle Assessment. (UNIRC, CNR ITAE)

Task 2.2.1 Sviluppo di una linea guida per la valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di sistemi catalitici impiegati nel processo di metanazione di syngas [M1-M12] (CNR ITAE, UNIRC)

Stato dell'arte

Le analisi della letteratura (via SCOPUS) ha evidenziato l'assenza di analisi di valutazione degli impatti ambientali in termini di LCA e eco-design di tecnologie e processi per la sintesi di metano da CO₂ e H₂. Come si evince dalla successiva Figura 33 sono minime le pubblicazioni scientifiche sul tema della LCA di sistemi e processi per la metanazione.

Documents by year

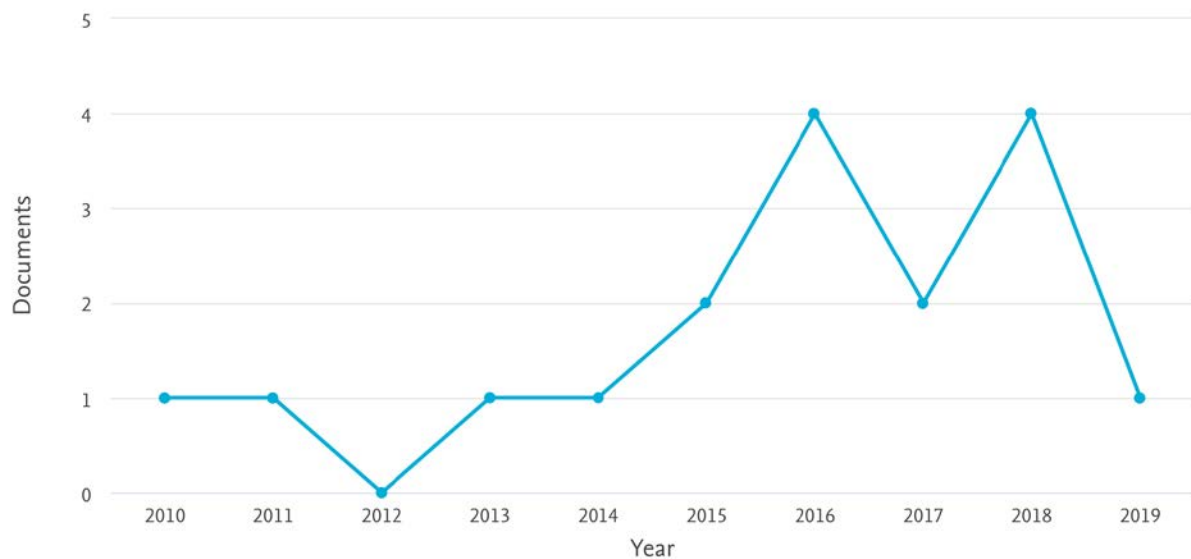


Fig. 33 Pubblicazioni (ricerca: LCA+methanation) prodotto per anno sul tema della produzione di metano di sintesi via processo di metanazione

Obiettivi

Con l'obiettivo nei tre anni (PT 2015-17) di pervenire ad uno strumento che consenta la comparazione tra differenti sistemi di accumulo (elettrochimico e chimico) è stato avviato la valutazione dell'impatto sull'ambiente dei catalizzatori prodotti (inizialmente da UNIRC) in seno alla Linea 2 del presente progetto al fine di definire le linee guida per la LCA.

Risultati conseguiti

Sono state pertanto definite le linee guida e per la LCA dei catalizzatori attraverso la descrizione del processo di produzione, l'unità funzionale e i confini del sistema.

I confini del sistema comprendono l'estrazione di materie prime dall'ambiente, la produzione e il trasporto di semilavorati e la produzione di catalizzatori a base di Nickel e Ferro. La fase d'uso e la fase di gestione del fine vita non saranno oggetto dello studio. (Figura 34)

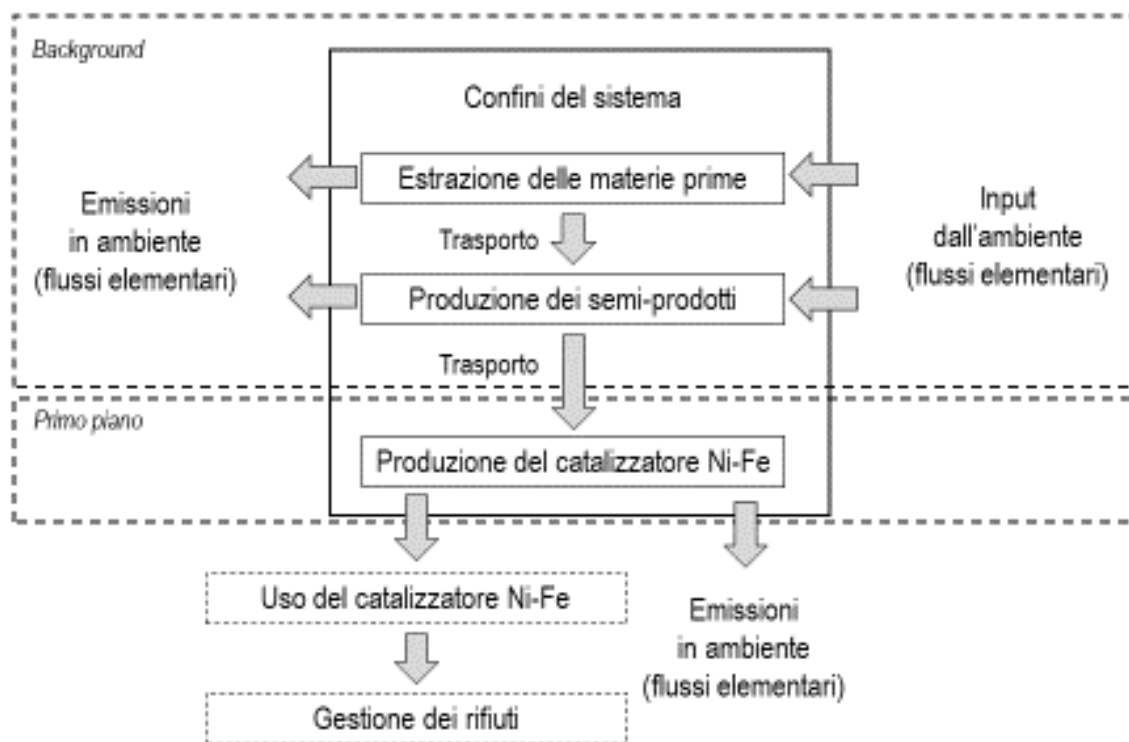


Fig. 34

L'unità funzionale considerata è 100 g di catalizzatore avente la massima efficienza di conversione.

I flussi in ingresso e in uscita sono stati individuati per ogni fase di preparazione del catalizzatore (Figura 35).

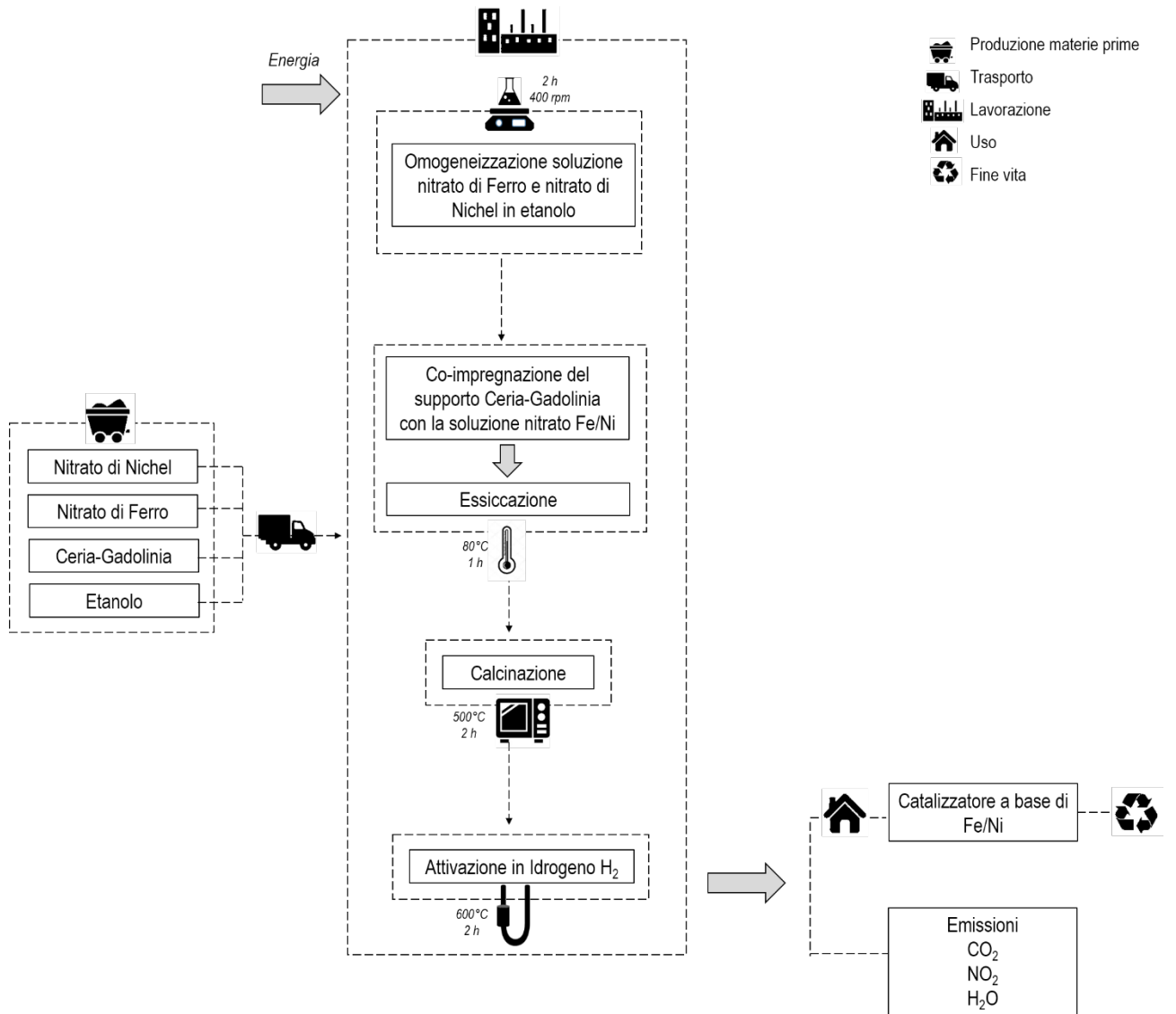


Fig. 35

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

L'attività condotta all'interno del PAR 2015 è in linea con i risultati attesi da progetto. La qualità scientifica dei risultati ottenuti è di significativo interesse se confrontato con quanto ad oggi presente in letteratura. I target di progetto previsti per ogni tecnologia di accumulo, in termini di ottimizzazione dei materiali e nuove configurazioni di celle e/o di processo, sono stati superati.

Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
CNR ITAE UNIRC CNR ICMATE UNIMORE UNIBO UNIPA	<p>2.1 Analisi del processo di conversione della CO₂ tramite reazione di co-elettrolisi per la produzione di syngas e conversione catalitica a metano (CNR ITAE)</p> <p>2.2 Polveri di catalizzatori mono-bimetallici a base di nickel supportati su ossido di ceria dopato con gadolinio (UNIRC)</p> <p>2.3 Report (documento sintetico e descrittivo) e dataset (documento costituito da visualizzazioni tabellari e grafiche esposte sinotticamente) delle attività svolte (UNIRC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - A 700 °C le prestazioni elettrochimica sono superiori al target ed in linea con le migliori prestazioni riportate in letteratura. - A bassa temperatura il processo è controllato dalla caduta ohmica. - Si forma essenzialmente CO come prodotto di riduzione della CO₂ e syngas in genere in presenza di acqua (co-elettrolisi) - Si raggiungono rese faradiche in CO prossime al 70%. - Si alimenta una piccola percentuale di idrogeno per mantenere l'anodo in condizioni ridotte anche quando si opera a OCV. <p>I test catalitici effettuati comprovano l'attività catalitica dei catalizzatori testati e in particolare :</p> <p>i) I catalizzatori monometallici contenenti nichel mostrano un'attività più elevata rispetto al catalizzatore bimetallico; e il monossido di carbonio è completamente convertito in metano nell'intervallo di temperatura 200-400 ° C.</p> <p>ii) Per i catalizzatori bimetallici, nonostante la conversione complessiva delle specie reagenti sia più bassa di quella ottenuta con catalizzatori monometallici, il valore massimo della conversione è ottenuto a temperature più elevate.</p>

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	<p>2.4 Report delle attività svolte sui catalizzatori strutturati (sintesi, caratterizzazione, prove di attività catalitica). (CNR ITAE)</p> <p>2.5 Film multistrato Pd/Pd1-xVx/Pd/Al2O3 (supporto ceramico inerte a porosità aperta) ICMATE</p> <p>2.6 Pellet densi di BCZY e BCZS a conduzione mista protonica-elettronica (CNR ICMATE)</p> <p>2.7 Report (documento sintetico e descrittivo) e dataset (documento</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Intensificazione del processo di metanazione della CO2 attraverso l'utilizzo di catalizzatori strutturati che, grazie all'elevato rapporto superficie/volume, permettono: - una migliore gestione del calore associato alla reazione esotermica evitando hot spot (tipici nei letti convenzionali impaccati) che possono danneggiare il catalizzatore, - un migliore trasferimento di massa e basse cadute di pressione ; - Elevata conversione della CO₂ (70%) in un singolo reattore; - Elevata produttività di metano (10.7 LCH₄·gcat⁻¹h⁻¹) ottenuta ad alte velocità spaziali (50,000 h⁻¹) in un letto catalitico compatto che consente di utilizzare meno catalizzatore rispetto I reattori impaccati tradizionali; - Ottima stabilità catalitica ottenuta a 400°C e GHSV=30,000h⁻¹ e con ≈60% di catalizzatore in meno rispetto ai test condotti con il letto impaccato. <ul style="list-style-type: none"> - substrati di Al2O3 a porosità controllata (75%, f medio = 0.5 mm, d > 2.5 cm) per prevenire cadute di pressione e su cui depositare la membrana attiva senza necessità di interlayer; economici, meccanicamente e chimicamente stabili - multilayer densi Pd/V93Pd7/Pd a basso contenuto di Pd, T lavoro > 400°C, permselettività > 95% depositati su Al2O3

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	<p>costituito da visualizzazioni tabellari e grafiche esposte sinotticamente) delle attività svolte. (CNR ICMATE)</p> <p>2.8 Report Tecnico contenente tutti i risultati delle attività di ricerca condotte: 1) Sviluppo di membrane a base metallica a basso contenuto di Pd per la separazione selettiva di H₂ (300<Tavoro<450 °C permselettività >95%); 2) Sviluppo di membrane ceramiche a conduzione mista elettronica-protonica (500<Tavoro<800 °C, selettività >95%) (CNR ICMATE)</p> <p>2.9 Report Tecnico contenente tutti i risultati delle attività di ricerca condotte: 1) messa a punto di un modello numerico realizzato con software dedicato, per la simulazione del sistema energetico di accumulo di tipo Power-to-gas basato sulla co-elettrolisi di H₂O e CO₂ mediante un elettrolizzatore di tipo SOEC; 2) Calcolo della produttività del sistema in termini di syngas, al variare delle condizioni operative e in diverse varianti progettuali del sistema energetico oggetto di studio; 3) Determinazione delle prestazioni energetiche, di primo e secondo principio della termodinamica, del sistema Power-to-gas in oggetto; 4) Confronto numerico tra la soluzione proposta basata sulla co-elettrolisi di H₂O e CO₂ ad alta temperatura e lo</p>	<p>impiego del vanadio, più economico e più attivo, limitando l'uso del Pd a strati superficiali sottili che abbiano la doppia funzione di catalizzatori e di film protettivi della lamina di vanadio (stabilità chimica in H₂ e syngas)</p> <ul style="list-style-type: none"> - messa punto del protocollo di deposizione via HiPIMS (tecnologia scalabile a livello industriale) - alternativo all'electroplating utilizzabile in substrati isolanti - pellet (cilindri e parallelepipedi) di composito bifasico a conduzione mista di 7 cm², 800mm < h < 1 mm - nuove formulazioni selettività H₂ >95% - BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} (BCZ20Y15)//Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} (GDC15 cond. elettronica) 50:50, 40:60, 30:70 vol. - BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} (BCZ20Y15)//Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ} (SDC15 cond. elettronica) 50:50 vol. - Individuazione delle condizioni ottimali di funzionamento a livello di composizione in alimentazione e temperatura operativa della sezione di metanazione. - composizione in ingresso: la miscela ottimale in ingresso è composta dall'80% da H₂O e dal 20% da CO₂. - Per quanto riguarda le temperature operative, per il primo stadio di metanazione si è fatto riferimento ai dati delle prove sperimentali effettuate dal CNR-ITAE; per gli stadi successivi (di tecnologia TREMP_{TM}), è stato riscontrato che la temperatura ottimale di lavoro si colloca intorno a 200°C, per quanto riguarda la qualità del syngas prodotto, mentre i valori di massima efficienza sono ottenibili a temperature maggiori.

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	stato dell'arte dell'elettrolisi. (UNIBO)	
UNIRC	2.10 Report conclusivo su "Sviluppo di una linea guida per la valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di sistemi catalitici impiegati nel processo di metanazione di syngas" (UNIRC).	

Benefici per gli utenti finali

L'accumulo di metano a partire dalla sintesi dello stesso da processi in grado di realizzarsi all'interno di un sistema integrato, SOEC e metanazione, rientra in una attività altamente ambiziosa che attualmente si configura a TRL 3. Riuscire a spingersi verso l'ottimizzazione del processo di co-elettrolisi a partire dallo sviluppo di catalizzatori attivi a temperature operative notevolmente più basse rispetto all'attuale stato dell'arte e, contestualmente, riuscire ad ottimizzare il processo catalitico finale di conversione a metano attraverso una fattibile integrazione tra i due processi, significherebbe favorire la spinta verso un processo di produzione di gas naturale sintetico (SNG) direttamente utilizzabile a seguito dell'immissione nell'attuale rete gas esistente. Avviare un processo tecnologico verso la produzione di SNG consentirà di svincolarsi dalla dipendenza dai paesi esteri, quali Algeria e Russia, economicamente e politicamente poco stabili, e da cui attualmente dipende l'intero sistema energetico italiano, e a cui sono fortemente legati e dettati i costi applicati all'utente finale.

Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

I risultati dell'attività scientifica condotta nel PAR 2015, relativamente all'anno 2017, sono stati divulgati mediante la partecipazione a congressi nazionali ed internazionali, attraverso presentazioni orali e poster. Analogamente, pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali sono state prodotte in relazione alle varie tematiche affrontate inerenti materiali innovati nanostrutturati e nuovi design di processo. Di seguito si riportano le partecipazioni a congresso ed i lavori scientifici pubblicati su riviste internazionali:

Partecipazione a Congressi:

- S. Fasolin, S. Barison, S. Boldrini, A. Ferrario, M. Romano, F. Montagner, E. Miorin, M. Fabrizio, L. Armelao, *Hydrogen separation by thin vanadium-based multi-layered membranes*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(6), 2018, 3235-3243.
- S. Fasolin, S. Barison, S. Boldrini, A. Ferrario, F. Montagner, E. Miorin, M. Fabrizio, L. Armelao, *Hydrogen permeation in selective vanadium-based multi-layered membranes prepared by high power impulse magnetron sputtering*, oral presentation at 15th International Conference on Inorganic Membranes, 18-22 Giugno 2018, Dresda (Germania)
- C. Mortalò, S. Barison, E. Rebollo, M. Fabrizio, in *Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Gas-separation Issues Combined with Membrane Reactors, Volume 2* Ed.by Enrico Drioli, Giuseppe Barbieri and Adele Brunetti, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2018, 273-302, doi:10.1039/9781788010443-00273.
- Rebollo E., Mortalò C., Escolástico S, Deambrosis S. M., Haas-Santo K, Dittmeyer R., Fabrizio, *Stability of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-d} and Y- or Gd-doped Ceria in Simulated Operational Environments for H₂ Separation*, Ceramics for energy International Forum, 7-9 June 2017, Faenza (Italy). (Presentazione Orale).
- Mortalò C., Rebollo E., Zin V., Deambrosis S. M, Fabrizio M., *An insight into the chemical and mechanical stability of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}M_{0.15}O_{2-δ} (M: Y, Gd) composites for hydrogen separation*, Ceramics for energy International Forum, 7-9 June 2017, Faenza (Italy). (Poster).
- E. Rebollo, C. Mortalò, S. M. Deambrosis, M. Fabrizio, *BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}M_{0.15}O_{2-δ} (M: Y, Gd) ceramic membranes under syn-gas atmospheres*, Solid State Ionics 21st International Conference, 18-23 June 2017, Padova (Italy). (Poster).
- C. Mortalò, E. Rebollo, S. Escolástico, S. Deambrosis, K. Haas-Santo, R. Dittmeyer, M. Fabrizio, *Evaluation of the sulfur tolerance behaviour of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} ceramic membranes for hydrogen separation*, Solid State Ionics 21st International Conference, 18-23 June 2017, Padova (Italy). (Presentazione orale).
- SDEWES - 13th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – che si terrà a Palermo dal 30 settembre al 4 ottobre 2018.
- C. Italiano, L. Pino, M. Ferraro, M. Laganà, V. Antonucci, A. Vita, *Monoliths supported Ni/GDC catalyst via in-situ combustion deposition for CO₂ methanation*. European Advanced Energy Materials and Technology Congress, 25-28 March 2018, Stockholm, Sweden. (Best Oral presentation Award, Certificate No. BOPA-7/AEMC-2018/IAAM, 28th March 2018)

Pubblicazioni scientifiche

- Lo Faro, M., Trocino, S., Zignani, S.C., Antonucci, V., Aricò, A.S., *Methane enriched gas produced via co-electrolysis of H₂O and CO₂ with a Solid Oxide Cell operating at intermediate temperatures*, CIMTEC2018 conference proceedings, 12-06-2018
- Lo Faro, M., Trocino, S., Zignani, S.C., Antonucci, V., Aricò, A.S. *Co-electrolysis of H₂O and CO₂ with a Solid Oxide Cell operating at intermediate temperatures*, Communication to WHEC2018 conference, 18-06-2018
- Lo Faro, M., Trocino, S., Zignani, S.C., Antonucci, V., Aricò, A.S., *Production of syngas by solid oxide electrolysis: A case study* (2017) *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (46), pp. 27859-27865.

- Frontera, P., Macario, A., Monforte, G., Bonura, G., Ferraro, M., Dispenza, G., Antonucci, V., Aricò, A.S., Antonucci, P.L., (2017), The role of Gadolinia Doped Ceria support on the promotion of CO₂ methanation over Ni and Ni-Fe catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 43, Pages 26828-26842,(Article).
- Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M., Antonucci, P.L,(2017), Supported catalysts for CO₂ methanation: A review, Catalysts, Volume 7, Article number 59
- Frontera, P, Macario, A, Candamano, S, Barberio,M, Crea, F., Antonucci, P. (2017), CO₂ conversion over supported Ni nanoparticles, Chemical Engineering Transactions, Volume 60, Pages 229-234.
- Antonio Vita, Cristina Italiano, Lidia Pino, Patrizia Frontera, Marco Ferraro, Vincenzo Antonucci, Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO₂ methanation, Applied Catalysis B: Environmental 226 (2018) 384–395.

Apparecchiature disponibili ed acquisite

WP2.1

Apparecchiature disponibili

- Potenziostato-galvanostato e modulo di impedenza (AUTOLAB-PGSTAT) integrato di booster 20A
- Gas cromatografo (VARIAN)
- Microscopio Elettronico a Scansione (SEM, FEI XL 30)
- Strumento di indagine per reazioni a temperatura programmata (TPR)
- Forni ad alta temperatura
- MicroGC
- Flussimetri
- Pompa
- Vaporizzatore
- Termocriostato
- Bombe di gas
- Riduttori di pressione
- Reattori
- Valvole e Raccorderia
- Combustibili liquidi
- Potenziostato-galvanostato/Forno/Flussimetri/Generatore di idrogeno e umidificatore per la caratterizzazione elettrica delle membrane
- Fornaci e forni (in aria o in atmosfera controllata) per trattamenti termici
- Mulini planetari Fritsch Pulverisette 7per macinazione meccanica per reazioni allo stato solido
- Microscopio elettronico (FE-SEM) SIGMA Zeiss con analisi Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, Oxford X-MAX)
- Stazione per termogravimetria TGA/DTA
- Microscopio metallografico
- Presse Nannetti Mignon SS/EA fino a 40 t
- Profilometro a stilo
- Nano-indentatore

- Apparato, progettato e realizzato da CNR ICMATE, per la deposizione di film con tecnologia HiPIMS che comprende alimentatore HiPIMS (Trueplasma HighPulse 4002, Hüttinger Electronic), alimentatore DC pulsato (Trueplasma DC 4001, Hüttinger Electronic), alimentatore bias (Trueplasma Bias 3018, Hüttinger Electronic), sistema da alto vuoto e sistema di riscaldamento del portacampioni.
- Difrattometro XRD Philips PW 1830
- Sistema per la valutazione della permeabilità all'idrogeno, progettato e realizzato da CNR ICMATE, che comprende una fornace Nabertherm N11/HR, alcuni mass flow controllers e un misuratore di pressione per impostare e misurare flussi e pressione, un modulo opportunamente progettato in acciaio dove sigillare le membrane e realizzare i test, un elettrolizzatore Perkin Elmer PGX Plus H2 160 e un gascromatografo Agilent 490 Micro GC. TA.

Apparecchiature acquisite

-
-