



Consiglio Nazionale delle Ricerche

IV Accordo di Programma MSE/CNR

CONSUNTIVO PAR 2016-2017

**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 2018
31 dicembre 2018

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 2016-17 (Gennaio 2018-Dicembre 2018). 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°3 Linee Progettuali (LP): 1) *Tecnologie di accumulo elettrochimico*; 2) *Power to X (to power)* e 3) *Dimostratori di sistemi di accumulo*. 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 2016-17. 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 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 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 utilizzare 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 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 e del Piano Energia e Clima 2030 del Ministero delle attività produttive 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 il 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 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 2016-17 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)

- *Una ricerca intensiva sui materiali è necessaria per il raggiungimento di breakthroughs tecnologici e per potenziare l'adozione delle batterie per applicazioni a supporto delle reti elettriche per le tecnologie ritenute mature o vicino alla maturità (batterie Piombo, Litio lone, Nichel Cloruro) tenendo in considerazione 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.)*
- *Priorità immediate sono il miglioramento del ciclo di vita e dell'intera vita utile delle batterie di nuova generazione con l'obiettivo di inibire i principali meccanismi di degradazione. Batterie di nuova generazione al nichel cloruro, al sodio e litio possiedono elevati potenziali di sviluppo in termini di sicurezza ed estensione del range di temperatura di esercizio (da -20°C a +60°C).*
- *Una ricerca esplorativa per lo sviluppo di nuovi materiali per sistemi elettrochimici complessi quali metallo-aria è fortemente raccomandata con l'obiettivo primario, per il periodo 2020-2030, di ridurre i costi delle batterie di un ulteriore 40% rispetto all'attuale. 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. Al fine di dimostrare sul campo i sistemi di accumulo innovativi sviluppati è stata condotta una ulteriore attività di ricerca rivolta alla dimostrazione di tali sistemi in ambiente rilevante (TRL 5-6).

Quest'ultima contribuisce non solo alla verifica sperimentale dei sistemi in condizioni reali, ma accelera la diffusione di nuove tecnologie e la loro applicazione anche attraverso azioni di disseminazione.

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 Mediterranea di Reggio Calabria-Dipartimento di Patrimonio, Architettura e Urbanistica (UNIRC) – prof.ssa M. Mistretta
Università di Palermo-Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli matematici (UNIPA) – prof.ssa S. 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, prof. Aloisio
Università di Bologna -Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" – prof. F. Paolucci

Partecipazione a progetti su tematiche affini

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

Costi

Costo totale del progetto € 2.600.000,00 (PAR 2016-17)

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, task 1.1.4. 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
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, Prof. Aloisio	WP 1.2 , task 1.2.1 WP 1.4 , task 1.4.1

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 innovativi, nell'ottica di sviluppo di una economia circolare attraverso analisi di life cycle assessment (LCA) e di un abbassamento 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 elettrochimici sviluppati, ma altresì di studi inerenti il design e la prototipazione di celle, stack fino al sistema finale. 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 e 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. Ad oggi, in letteratura esistono pochi studi inerenti questa nuova tipologia di design; 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.

Obiettivi

L'obiettivo dell'attività svolta nel PAR 2016-2017 all'interno del WP 1.1 riguarda l'ottimizzazione del prototipo planare di prima generazione di batteria a cloruri metallici caratterizzato dal "case" interno in acciaio e lo sviluppo di un nuovo prototipo con "case" interno misto allumina-acciaio. 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

Relativamente alle attività condotte all'interno delle task di progetto sono stati conseguiti i seguenti risultati:

- sviluppo di n° 3 membrane elettrolitiche a base di Na-β"-Al₂O₃ (non rinforzate) e 3 membrane elettrolitiche rinforzate con YSZ di 20 mm in diametro, con adeguata densità, microstruttura e purezza fasica;
- sviluppo di n° 3 membrane elettrolitiche a base di Na-β"-Al₂O₃ (non rinforzate) e 3 membrane elettrolitiche rinforzate con YSZ di 50 mm in diametro, con adeguata densità, microstruttura e purezza fasica.
- Messa a punto del prototipo planare di batteria a cloruri metallici caratterizzato dal "case" interno in acciaio e lo sviluppo di un nuovo prototipo con "case" interno misto allumina-acciaio. Efficienza faradica pari a 37,5% (I ciclo) e 27% dal III ciclo fino al decadimento della prestazione imputabile a problematiche di conduzione ioniche da ottimizzare trovando il giusto compromesso percentuale in termini di YSZ, necessaria per il rinforzo delle membrane.

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)

Produzione di membrane planari di diametro 20 mm

L'attività di ISTEC condotta nel presente PAR ha previsto la produzione di membrane planari di diametro 20 mm sia rinforzate con 3-YSZ che, per confronto, di composizione standard (Na-β"-Al₂O₃), secondo il processo ampiamente descritto nei precedenti PAR. Tale processo comporta un primo stadio di pressatura uniassiale (150 Kg/cm²) delle polveri appositamente sintetizzate, seguito da una pressatura isostatica a 3000 bar. Le membrane in verde vengono poi rettificate tramite carta vetrata per raggiungere lo spessore desiderato (≤ 2 mm) e sinterizzate a 1600°C per 30 minuti.

Le membrane elettrolitiche sono state prodotte a partire dalle polveri sintetizzate mediante la procedura descritta dettagliatamente nei precedenti PAR. In particolare, per quanto riguarda la sintesi delle polveri di composizione standard (Na-β"-Al₂O₃) l'applicazione del protocollo procedurale descritto nel PAR-2015 ha permesso l'ottenimento di batch di polveri su scala pilota (i.e. 0.5 Kg) con caratteristiche perfettamente riproducibili in termini di composizione fasica, analizzata mediante XRD, e morfologia, investigata mediante microscopia SEM-FEG.

Per quanto invece riguarda la produzione di membrane rinforzate, in linea con i risultati ottenuti durante il PAR2015, è stato scelto di aggiungere il 15% vol di fase rinforzante (3-YSZ) come miglior compromesso tra resistenza meccanica e conducibilità della membrana elettrolitica.

Il processo standard utilizzato nei precedenti PAR per la preparazione della miscela di polvere contenente il 15% in volume di YSZ rispetto alla polvere di beta allumina, prevede uno stadio di miscelazione 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 contenente le due fasi perfettamente miscelate tra loro.

Sia i campioni standard che rinforzati sono poi stati prodotti secondo la procedura indicata nel PAR2015 a partire dalle polveri precedentemente descritte. In Tabella 1 sono riassunte le caratteristiche di tutte le membrane aventi diametro circa 20 mm prodotte in ISTECC durante il presente PAR. 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.

Tabella 1. Campioni prodotti in ISTECC, $\varnothing = 20$ mm.

	Campioni	Diametro (mm)	Spessore (mm)	Densità relativa (%)
Standard	67	21.72	1.78	98.0
	68*	21.70	1.61	98.0
	69*	21.74	1.65	98.0
	70*	21.73	1.57	98.0
	1-18	21.38	1.08	96.1
	2-18*	21.30	1.06	97.1
	3-18	21.29	1.09	97.0
	4-18*	21.32	1.07	97.0
	5-18*	21.24	1.07	97.1
	6-18*	21.15	1.09	97.4
	7-18*	21.23	1.1	97.5
Rinforzat	1R-18*	22.32	1.51	97.1
	2R-18*	22.33	1.50	97.8
	3R-18*	22.22	1.51	97.9
	4R-18*	22.16	1.50	97.8

* campioni spediti ad ITAE per la caratterizzazione funzionale

L'analisi XRD effettuata su membrane standard mostra la presenza del 10% di fase di β Al_2O_3 e del 90% di β'' Al_2O_3 mentre l'analisi SEM della frattura lucidata mostra l'ottenimento di una microstruttura omogenea e ben densificata.

D'altra parte, la caratterizzazione morfologica e composizionale, conferma la produzione di membrane rinforzate 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 fase Na- β'' - Al_2O_3 garantisce implementate proprietà meccaniche come già dimostrato nel precedente PAR.

Le caratteristiche chimico-morfologiche delle membrane sia rinforzate che non, risultano adatte all'applicazione, in linea quindi con quanto atteso e con quanto riportato in letteratura.

Produzione di membrane planari di diametro 50 mm

La pressatura uniaassiale è una tecnica molto semplice ampiamente utilizzata in campo ceramico che consiste nell'applicazione di una pressione unidirezionale alla polvere contenuta in uno stampo rigido. Ciononostante, se non perfettamente ottimizzata, può portare ad alcuni inconvenienti, tra cui:

- densità irregolare dovuta l'applicazione della pressione su una sola faccia del campione e alla compattazione non uniforme della polvere;
- sfogliamento e fessurazioni del prodotto;
- stress residui all'interno del manufatto.

I difetti sopracitati, sono inoltre esasperati all'aumentare del rapporto diametro / spessore (critici per rapporti > 10) dei campioni, risultando quindi cruciali per la realizzazione di elettroliti con le specifiche richieste dal progetto (diametro 50 mm, spessore inferiore ai 2 mm).

Per queste ragioni la produzione di membrane elettrolitiche a larga area ed a bassi spessori, richiede un accurato studio del processo di pressatura per ottenere campioni integri e privi di difetti.

La produzione di dischi elettrolitici con diametro pari a circa 50 mm e di composizione standard è stata effettuata applicando il protocollo procedurale ampiamente descritto nel PAR 2011-2012 (deliverable D2.1.1) ed utilizzando le condizioni di pressatura ottimizzate nel PAR 2013-2014 (deliverable D2.1.3).

L'attività condotta in questo PAR ha permesso la produzione con successo di dischi elettrolitici, diametro circa 50 mm, di composizione standard, aventi le caratteristiche riassunte in Tabella 2. La caratterizzazione morfologica e composizionale ha confermato la produzione di membrane standard con adeguata purezza fasica e microstruttura.

Tabella 2. Campioni prodotti in ISTE, $\varnothing = 50$ mm.

	Campioni	Diametro (mm)	Spessore (mm)	Densità relativa (%)
Standard	8-18	50.4	1.47	98.0
	9-18	50.6	1.42	97.8
	10-18	50.5	1.53	98.0

L'attività del PAR2016-2017 è stata infine focalizzata sulla produzione di dischi elettrolitici rinforzati con YSZ a larga area.

Nonostante l'ottimizzazione di processo riportata nel precedente paragrafo consenta la produzione di dischi elettrolitici con le giuste caratteristiche morfologiche/microstrutturale su piccola scala ($\varnothing=20$ mm), l'up-scaling a diametri pari a 50 mm, non garantisce la realizzazione di campioni con una perfetta riproducibilità. Dopo lo stadio di sinterizzazione è stato infatti osservato che i campioni additivati da una fase rinforzante presentano difetti all'interno della membrana come riportato in Figura 1.



Fig.1. Esempi di difetti riscontrati durante la produzione di membrane rinforzate con $\varnothing=50$ mm.

L'analisi microstrutturale mediante SEM-FEG effettuata sulla superficie di tali membrane ha messo in evidenza come le aree difettose corrispondano a regioni meno densificate della membrana ceramica. Questi difetti possono essere ascrivibili a problemi legati al processo di pressatura delle polveri.

Un'indagine più approfondita sulle caratteristiche morfologiche della polvere di partenza ($\text{Na-}\beta''\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$) effettuata mediante SEM (Fig. 2) ha evidenziato la presenza di aggregati di dimensioni fino a 50 μm . Tali

aggregati, la cui formazione è probabilmente dovuta al processo di miscelazione in umido mediante ball-milling, possono poi creare in fase di pressatura delle polveri, zone di discontinuità e difetti come mostrato in figura 1.

Per queste ragioni, il processo di sintesi delle polveri additivate con il 15 vol% di YSZ è stato modificato andando a sostituire la miscelazione mediante ball milling con una miscelazione/macinazione più energetica mediante mulino planetario. Come riportato in figura 2, è evidente come l'utilizzo di un più efficace trattamento di miscelazione/macinazione porti alla produzione di una polvere di dimensioni micrometriche priva di aggregati.

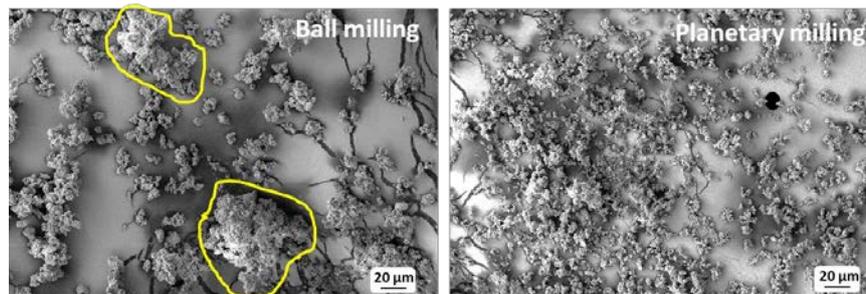


Fig. 2. Micrografia SEM della miscela di polvere $\text{Na-}\beta''\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$ ottenuta mediante processo di ball milling o planetary milling.

L'ottimizzazione del processo di produzione delle polveri di partenza ha permesso la produzione con successo di dischi elettrolitici rinforzati, diametro circa 50 mm (Fig. 3a), privi di difetti, aventi le caratteristiche riassunte in Tabella 3. La caratterizzazione morfologica e composizionale (Fig. 3b e c) ha confermato la produzione di membrane rinforzate con adeguata purezza fasica e microstruttura.

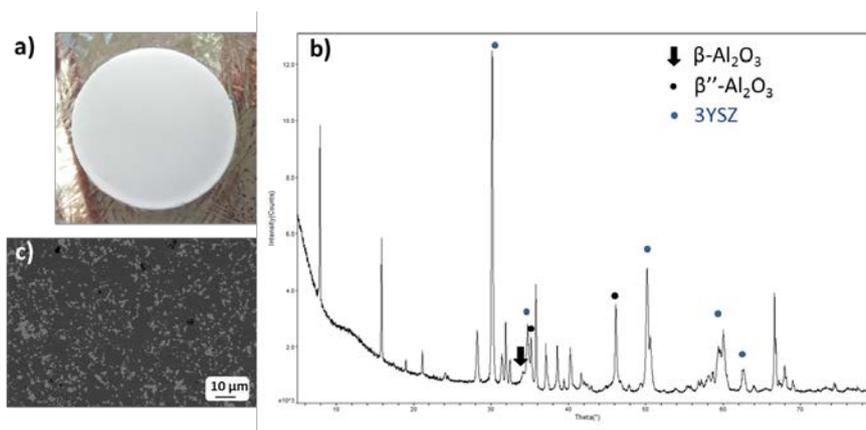


Fig. 3. Membrana elettrolitica rinforzata prodotta in ISTEC (a), e sua caratterizzazione composizionale (b) e morfologica (c).

Tabella 3. Campioni prodotti in ISTEK, $\varnothing = 50$ mm.

	Campioni	Diametro (mm)	Spessore (mm)	Densità relativa (%)
Rinforzate	5R-18	51.8	1.62	98.2
	6R-18	51.6	1.58	98.1
	7R-18	51.4	1.71	98.0

In conclusione, le attività svolte hanno permesso di produrre con successo membrane ceramiche planari a base di $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ rinforzate con YSZ per batterie ad alta temperatura di spessore 1.5 mm e diametro 20 mm. È stato inoltre effettuato con successo il processo di scale up, risultato mai riportato in letteratura, consentendo la produzione di membrane rinforzate planari di diametro 50 mm e spessori inferiori ai 2 mm aventi microstruttura e densità adeguate all'applicazione. Questo risultato è stato raggiunto sfruttando un trattamento di miscelazione/macinazione più efficace delle polveri di partenza a base di $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ additivate con YSZ. Un trattamento di macinazione più energetico in questa fase ha infatti consentito la produzione di una polvere di dimensioni micrometriche priva di aggregati garantendo la produzione di dischi elettrolitici rinforzati, diametro circa 50 mm, privi di difetti, aventi le opportune caratteristiche morfologiche/microstrutturali/meccaniche. In accordo con gli obiettivi prefissati, sono state inoltre prodotte, per confronto, membrane avente diametro pari a 20 e 50 mm, contenenti solo la fase a base di $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Per garantire la riproducibilità dei campioni prodotti, oltre ad analisi morfologico-composizionali, sono stati affiancati test meccanici per la misura della resistenza a flessione a 4-punti e resistenza a flessione biassiale su provini ottenuti dai batch di polveri sintetizzati in questo PAR.

La resistenza a flessione misurata per i campioni a composizione standard e rinforzati risulta essere pari a 200 ± 20 e 260 ± 10 MPa rispettivamente. D'altra parte la resistenza a flessione biassiale risulta essere pari a 145 ± 10 e 175 ± 20 MPa rispettivamente per i campioni a composizione standard e rinforzati.

I risultati ottenuti delle prove meccaniche effettuate sui campioni di beta-allumina sia rinforzata che non prodotti durante questo PAR, sono in linea con i dati di letteratura e con quanto riportato nei precedenti PAR. Questi risultati mettono quindi in luce come le membrane prodotte attraverso un ottimizzato processo di scale-up presentino buona riproducibilità e caratteristiche idonee all'applicazione.

Studio delle caratteristiche elettrochimiche degli elettroliti planari

L'attività condotta dal CNR ITAE è stata rivolta all'analisi delle proprietà di conducibilità ionica e alla valutazione in-situ delle proprietà elettrochimiche degli elettroliti planari di nuova generazione messi a punto al CNR-ISTEK. Tali elettroliti ceramici in $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) sono stati integrati in unità prototipali di batteria a cloruri metallici con diverso design ma tutte caratterizzate da geometria planare. L'avanzamento rispetto allo stato dell'arte consiste nel rendere il sistema più facilmente scalabile rispetto ad una batteria ad elettrolita tubolare, utilizzare un approccio a basso costo per il sealing e per la realizzazione del dispositivo stesso di batteria che possa portare ad una significativa riduzione dei costi ed un aumento della densità di energia. Sono stati studiati quindi dal CNR-ITAE elettroliti ceramici a geometria planare ottimizzati di $\beta\text{-Alumina}$ ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) prodotti da ISTEK rinforzate con zirconia stabilizzata ittria (YSZ) per poter sopportare le sollecitazioni meccaniche in fase compressiva utilizzando gasket ceramici.

Di seguito (Fig. 4a-b) si riportano gli studi di conducibilità (curve di Arrhenius) ed impedenza complessa. I dati sono stati anche confrontati con elettroliti planari ottenuti da polveri ITAE. I problemi dovuti ad un'alta resistenza interfacciale sono stati risolti utilizzando contatti di oro e una compressione ottimale. Il profilo di diagramma di Arrhenius con la discontinuità ripercorre quanto già dimostrato in letteratura. Si nota una bassa energia di attivazione nel campo delle alte temperature per gli elettroliti ISTEK se confrontati con quelli ottenuti da polveri ITAE. In Fig. 4a sono riportate le curve di conducibilità eseguite su 3 campioni ISTEK di Na- β'' -Al₂O₃, confrontati con un campione ITAE, utilizzando una scala logaritmica. I campioni testati hanno densità simili, ~98%. I valori di conducibilità riportati si riferiscono alla temperatura di 270°C, al fine di simulare il comportamento in cella, che opera appunto a 270°C.

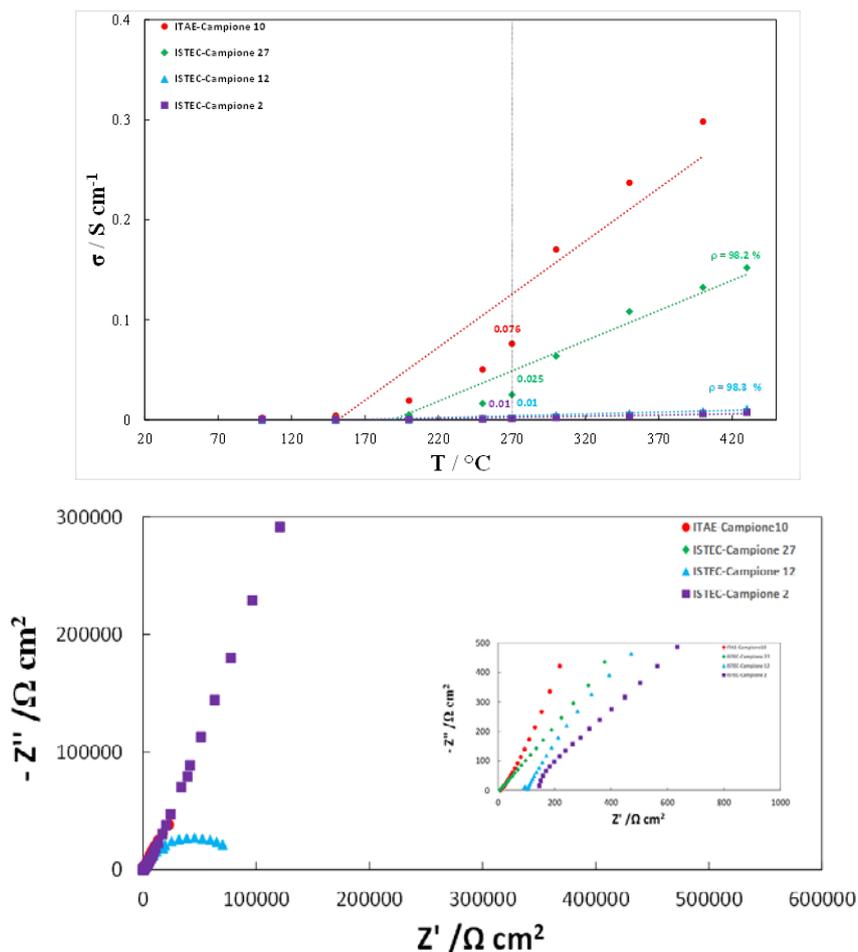


Fig.4: a) Diagramma della conducibilità elettrica e b) Spettro di impedenza per la membrana ceramica Na- β'' -Al₂O₃, registrata a differenti temperature; inset) ingrandimento della regione ad alta frequenza a 270°C

Gli spettri di impedenza sono stati registrati nel range di frequenza 100 kHz-10 mHz. La regione dell'alta frequenza è mostrata nell'insero della figura alla temperatura di 270°C. L'intercetta nel plot Nyquist a più alte frequenze è relativa alla conducibilità del bulk. Una seconda intercetta sull'asse reale potrebbe essere estrapolata dal semicerchio ad alta frequenza. Questo è appena visibile e si sovrappone con l'inizio di un semicerchio a basse frequenze. Questo fenomeno è principalmente attribuito alla resistenza dei bordi di grano. Questo contributo appare di un ordine simile o leggermente più grande della resistenza in serie relativa alla conducibilità del bulk. A più basse frequenze, l'effetto della resistenza di polarizzazione diventa prevalente. Comunque, questa non è una caratteristica associata soltanto al materiale in studio ma

dell'interfaccia che si forma con il collettore di corrente in oro. Il parametro rilevante per le applicazioni in batteria sodio-metallo cloruro è principalmente la resistenza in serie dalla quale viene derivata la conducibilità del bulk. Comunque, l'effetto della resistenza dei bordi di grano potrebbe anche influenzare il comportamento della polarizzazione della batteria. La conducibilità Na-ione osservata in questi test è riportata in figura 4b. I risultati ottenuti sono ancora non in linea con i risultati attesi (0.2 scm⁻¹). L'unico campione che raggiunge il target è il campione preparato con polvere ITAE, ma non alla temperatura di lavoro della batteria (270°C), ma a 350°C.

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

Particolare attenzione è stata posta 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. Quindi l'obiettivo generale di questa task è lo sviluppo di sistemi avanzati basati su coppie redox che operano in sinergismo e materiali nanostrutturati. 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.

Il materiale costituente il catodo, viene preparato nella fase di scarica secondo la composizione riportata nella tabella seguente.

Ni	NaCl	FeS	Al	NaI	NaF
62.2 %	34.2 %	1.6 %	0.6 %	0.5 %	0.9 %

I materiali così preparati sono stati analizzati mediante spettroscopia a scansione elettronica, eseguendo anche analisi EDAX. Dai risultati ottenuti dall'EDAX non si è ottenuta la stessa composizione nominale, ma ciò non è sorprendente ed è dovuto ad una diversa agglomerazione delle particelle in superficie.

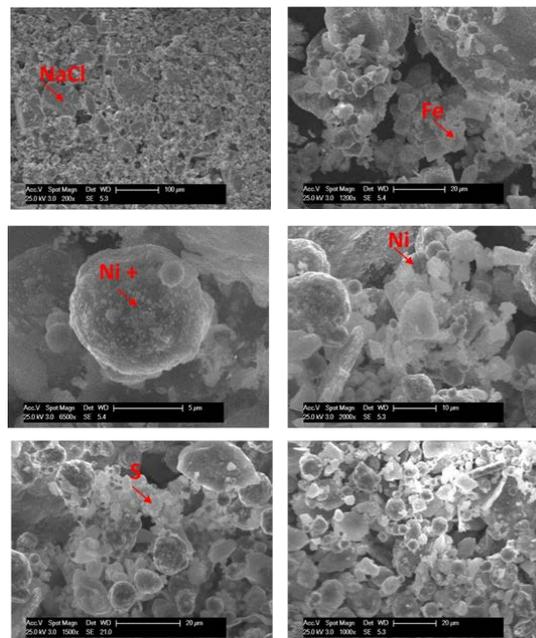


Fig. 5: Immagini SEM a diversi ingrandimenti della materia catodica fresh.

Le particelle grosse e più scure visibili nella fig. 5a sono di NaCl, mentre nelle zone più corrugate limitrofe all'NaCl risiedono molte particelle di Ni. La fig. 5c mostra una particella di Ni, ma decorata esternamente con NaF, questa decorazione esterna dovrebbe limitare l'accrescimento delle particelle di Ni, prolungando così il tempo di vita delle batterie. Le particelle più piccole e frastagliate, sono invece di S, fig. 5e. Inoltre si è riscontrata la presenza di particelle molto magnetiche e corrugate che si spostano molto sotto il fascio, per cui è stato impossibile verificarne la natura. E' ipotizzabile che siano dei conglomerati contenenti Al e Fe.

Task 1.1.3 Design di cella planare (CNR ITAE)

Lo scopo di questa attività è stato finalizzato all'utilizzo di alcune migliorie per eliminare o diminuire gli effetti delle problematiche riscontrate nella cella di prima generazione. Lo sforzo principale è stato rivolto verso le seguenti tematiche:

- Realizzare un'architettura di cella che riduca ed elimini il trafileamento tra il comparto anodico e catodico;
- Ridurre le possibilità di un cortocircuito elettrico tra i compartimenti;
- Migliorare il contatto tra la materia catodica e il sodio con la beta allumina;
- Migliorare l'assemblaggio della cella.

Nella figura 6 è mostrata una sezione del prototipo realizzato per superare le problematiche prima descritte ed utilizzato per eseguire i test di laboratorio.

Il miglioramento del sealing è stato ottenuto interponendo tra il piatto di serraggio finale e l'alfa allumina un "cilindro di compressione" con lo scopo di incrementare la compressione nella zona dei gasket. Inoltre, sui piatti di serraggio sono stati inseriti dei "bulloni di spinta" connessi a delle molle per garantire il contatto tra la materia attiva e la beta allumina. Nel compartimento catodico il sistema "molla/disco di compressione/bullone di spinta" permette di mantenere il sodio a stretto contatto con la beta allumina durante le fasi di scarica/carica della cella che comportano una variazione di volume del compartimento. Il "bullone di spinta" ha lo scopo di regolare la pressione imposta sulla beta allumina attraverso la molla. Il valore della pressione va determinato sperimentalmente e legato alle performance elettrochimiche della cella. Questa soluzione è stata proposta come alternativa al capillare del primo prototipo, in quanto era stato

osservato un deposito di sodio sul fondo del compartimento anodico durante i primi test, probabilmente causato da una difficoltà di risalita del sodio attraverso il capillare.

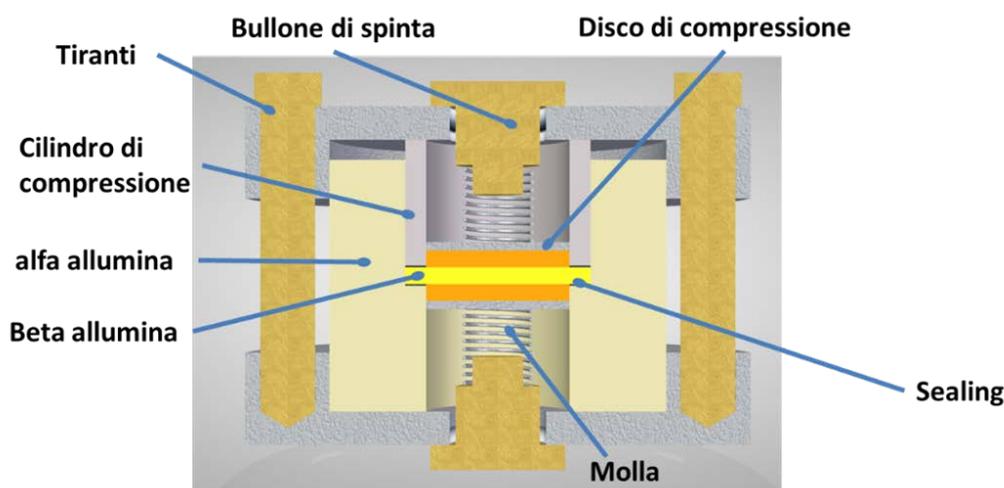


Fig.6. Componenti batteria Zebra planare

- Procedura dei tests

- Validazione della nuova architettura di cella mediante cicli di carica/scarica finalizzati a determinare capacità, durata, efficienza, densità di energia

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. I test sono stati condotti all'interno di una glove box dove la cella è stata riscaldata in forno fino 270 °C con una rampa di 2 °C/min.

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

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, una piccola quantità di sodio metallico è stata introdotta 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.

I test sono stati svolti utilizzando 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. Il materiale utilizzato per il sealing ha le seguenti caratteristiche:

Nome commerciale	T di lavoro [°C]	Tipologia materiale
Ceramabond 552	Fino a 1760°C	Pasta sigillante ceramica

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. Durante questa prima carica è stato stabilito un cut off più alto per forzare il passaggio del sodio verso il compartimento anodico e poter raggiungere lo stato di carica maggiore. Il seguente grafico riporta l'andamento della tensione della batteria in funzione del tempo. Nella parte finale della curva, si osserva un innalzamento repentino della tensione conseguente al raggiungimento della massima carica da parte del dispositivo.

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

Durante il primo ciclo le capacità durante le fasi di carica scarica sono state rispettivamente di 30.5 e 11.4 mAh, con un'efficienza faradica del 37.5%.

In figura 8 è riportato il 3° ciclo di carica-scarica, in questo caso le capacità durante le fasi di carica scarica sono state rispettivamente di 26.95 e 7.26 mAh, con un'efficienza faradica del 27.0%.

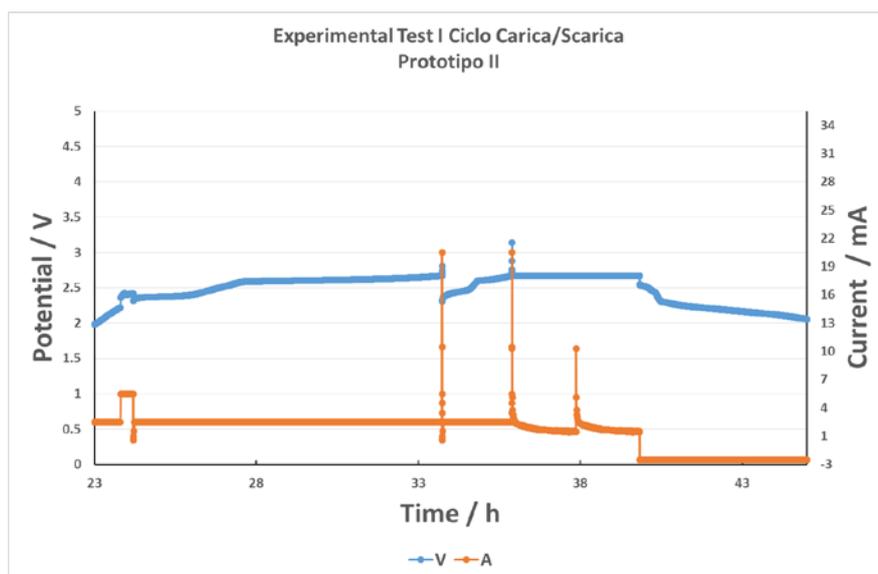


Fig. 7: 1° Ciclo carica/scarica

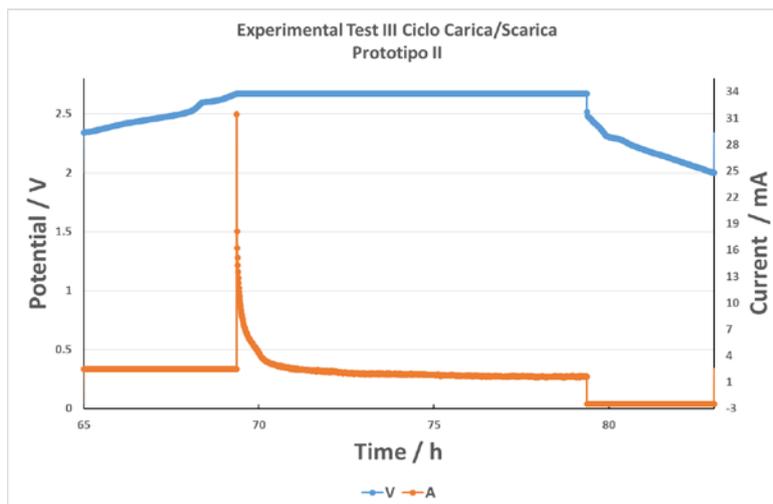


Fig. 8: 3° Ciclo carica/scarica

Rispetto alla prima scarica (fig.7), si è osservata una diminuzione della capacità della batteria che è passata da 30.488 mAh a 26.93 mAh. Tale comportamento è stato causato principalmente da una ridotta trasformazione del Ni che non ha permesso una perfetta scarica del dispositivo e dalla scarsa conducibilità dell'elettrolita solido utilizzato, $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{YZS}$. I cicli successivi hanno mostrato un peggioramento delle prestazioni come mostrato in figura 9.

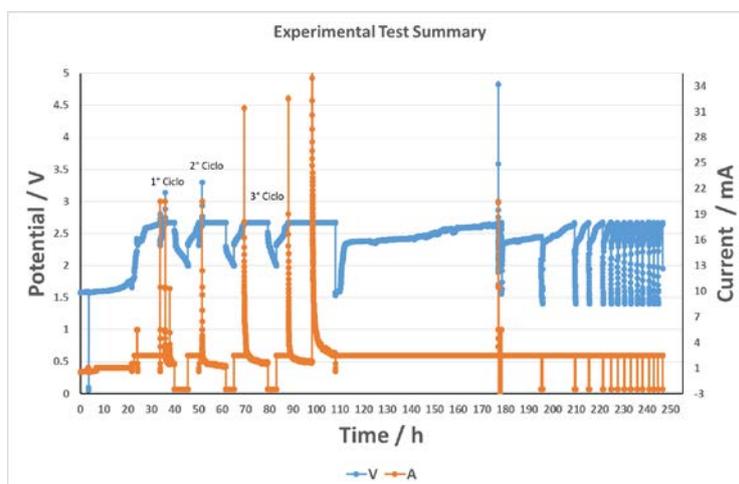


Fig. 9: Cicli carica/scarica

Come è evidente dalla figura 11, dopo il 3° ciclo, la batteria ha avuto un comportamento progressivamente peggiore, con cariche lunghe e scariche immediate.

Per capire quanto possa essere limitante l'elettrolita solido di $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, sono state effettuate misure ex situ di conducibilità ionica su elettroliti caratterizzati da diverse densità e rinforzati con 15% vol di YZS.

I campioni avevano tutti densità compresa tra 97.1 e 97.9%. Purtroppo, da questo tipo di analisi non è stato possibile ottenere risultati utili poiché i campioni hanno mostrato, già alle prime misure, parecchio scattering; tale comportamento potrebbe essere attribuibile ad una non appropriata conducibilità alle temperature di interesse (270-300°C).

Per una più completa diagnostica, sono state eseguite analisi SEM post funzionamento sui materiali che compongono la batteria, in figura 10, il SEM-EDAX della materia catodica used.

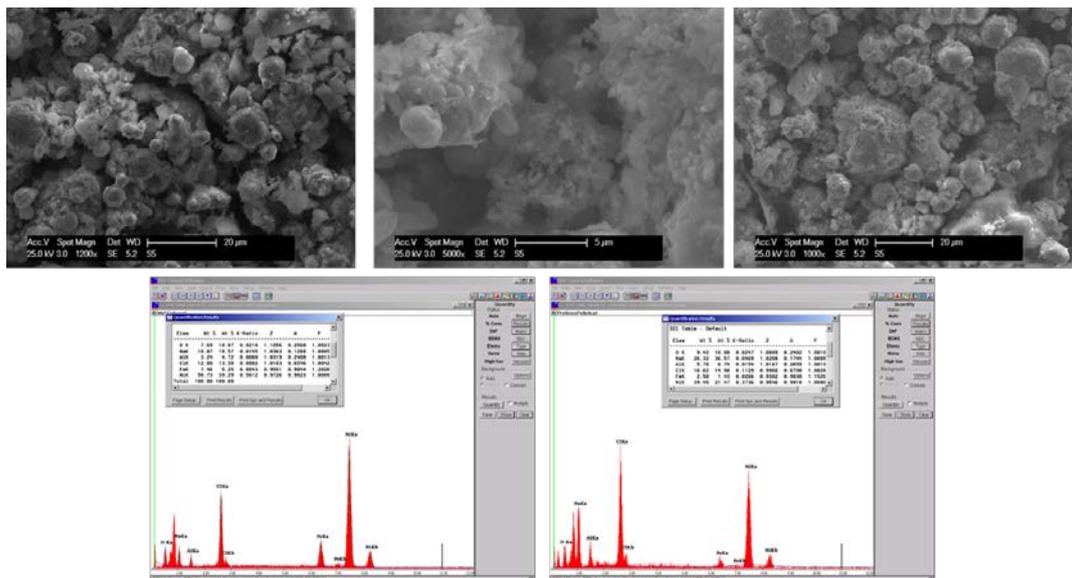


Fig.10: SEM-EDAX materia catodica used

Dai test elettrochimici e dall'analisi post-mortem si evince che la conducibilità degli elettroliti rinforzati con YZS deve essere sicuramente migliorata. Le prove in cella potranno essere riprese quando si avrà una composizione tale che consenta da raggiungere i target richiesti. La materia catodica e l'elettrolita secondario, necessitano ancora di ulteriori studi, al fine di migliorare le loro performance in cella. La materia catodica sintetizzata presentata nel task precedente non è stata ancora investigata in cella a causa di questi problemi con l'elettrolita solido.

Task 1.1.4 Realizzazione di un tool COMSOL di progettazione e verifica termica (CNR ITAE)

L'obiettivo principale di questa attività è stato sviluppare un modello FEM da utilizzare come tool per la progettazione termica di batterie ad alta temperatura. A cause delle elevate temperature di utilizzo, è necessario disporre le celle in un box isolato termicamente e dotare la batteria di un apposito sistema di termoregolazione. Un appropriato design del sistema di riscaldamento (es. spessore e tipo di isolante, posizionamento e potenza degli elementi riscaldanti etc.) e la definizione di un protocollo di management termico sono pertanto aspetti critici al fine di massimizzare l'efficienza della batteria stessa.

Le simulazioni sono state effettuate tramite software COMSOL MULTIPHYSICS per la modellazione agli elementi finiti (FEM) di processi termochimici. Tale approccio è particolarmente vantaggioso poiché, a differenza degli approcci numerici classici, consente di adattare facilmente il modello a varie configurazioni geometriche e logiche di management termico, permettendone quindi un accurato design.

Il volume di controllo considerato per le simulazioni è il contenitore esterno della batteria in aria a 25°C. Le singole celle sono state simulate a parametri concentrati. I parametri termo- fisici degli elementi costituenti la batteria sono stati ricavati da letteratura o determinati sperimentalmente tramite strumentazione disponibile presso i laboratori ITAE.

I fenomeni di scambio termico implementati nel modello sono la produzione interna di calore da parte dell'elemento scaldante posizionato all'interno della batteria, gli effetti termici indotti dal passaggio di corrente durante la fase di scarica della batteria e le dissipazioni di calore dallo strato isolante verso l'ambiente esterno (aria stagnante a 25°C).

Il modello dinamico è basato su bilanci di energia definiti per i vari sotto-domini del sistema. L'implementazione, di tipo tridimensionale, è stata effettuata utilizzando il tool "Heat Transfer Module" del software COMSOL. Per ogni sotto-dominio, sono state esplicitate le equazioni generali di scambio termico e le relative condizioni iniziali ed al contorno, tenendo conto delle proprietà termo-fisiche dei materiali. Obiettivo del modello è simulare il comportamento termico del sistema nei seguenti due processi:

- 1) Transiente di riscaldamento delle celle da temperatura ambiente fino alla temperatura di lavoro, senza passaggio di corrente dalle celle.
- 2) Funzionamento a regime alla temperatura di lavoro con fase di carica / scarica delle celle.

Le equazioni governanti sono state definite sulla base delle seguenti assunzioni semplificative:

- 1) La materia catodica delle celle è considerata omogenea ed isotropica.
- 2) Le principali proprietà termo-fisiche (calori specifici, cond. termiche, densità) della materia catodica, delle celle, dell'aria esterna e dell'isolante non variano nel tempo.
- 3) L'aria è considerata un gas ideale in condizioni stagnanti.
- 4) Il trasferimento di calore attraverso il pacco di celle e attraverso il materiale isolante avviene per conduzione termica.
- 5) Il trasferimento di calore tra superficie esterna dell'isolante e ambiente esterno avviene tramite convezione naturale (l'irraggiamento è trascurato).
- 6) Il trasferimento di calore tra la base del sistema e la superficie su cui poggia, avviene per conduzione termica adottando una opportuna resistenza termica di contatto.
- 7) La resistenza di contatto all'interfaccia tra celle ed isolante termico è trascurata.

Fig. 11 mostra il volume di controllo e la geometria del mezzo pacco di celle implementato nel software di simulazione COMSOL MULTIPHYSICS, mettendo in evidenza i vari elementi considerati.

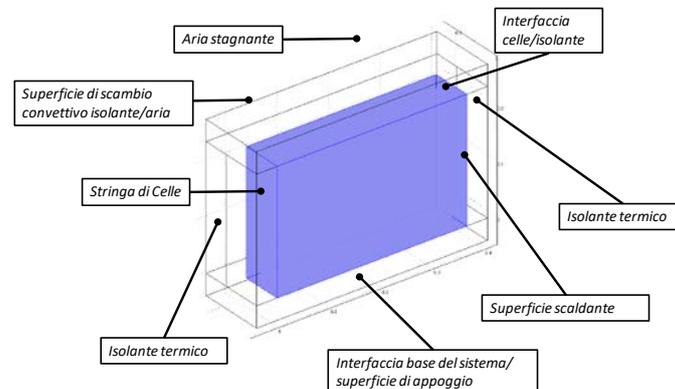


Fig. 11. Volume di controllo e la geometria del mezzo pacco di celle implementato.

La Fig. 12a, b mostra i due principali sottodomini simulati: a) strato di isolante termico, b) stringa di 20 celle trattata con parametri concentrati.

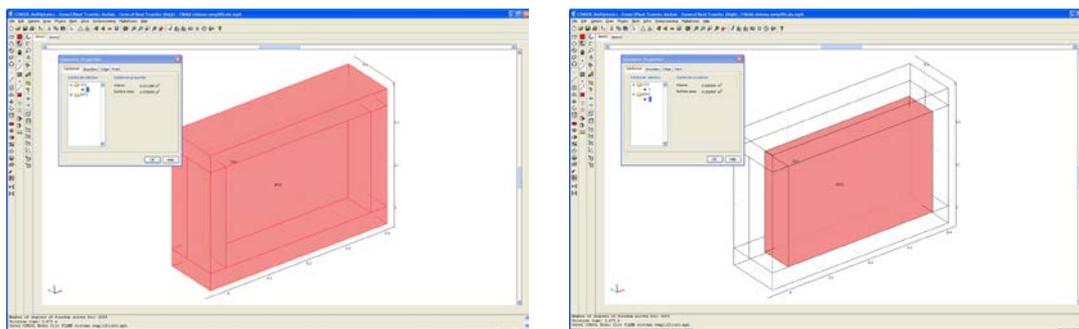


Fig. 12a, b geometria del mezzo pacco di celle implementato nel software di simulazione COMSOL MULTIPHYSICS. a) strato di isolante termico, b) stringa di 20 celle.

L'elemento scaldante è stato implementato introducendo una opportuna condizione al contorno in prossimità della superficie di mezzeria del sistema.

- Simulazione del Transiente di riscaldamento delle celle fino alla temperatura di lavoro

Tale simulazione è finalizzata a descrivere il processo di riscaldamento del sistema da condizioni ambientali fino alla temperatura di lavoro. Durante questa fase transiente, non avviene alcun passaggio di corrente carica/scarica, e sono stati pertanto trascurati i relativi effetti termici.

Nel caso base simulato si è fissata una temperatura di lavoro pari a 270°C ed una potenza dell'elemento scaldante pari a 75 W (stringa di 20 celle).

Sono di seguito riportati tutti i dati di input al modello:

Tamb	298.15	Temperatura ambiente esterno, K
T0	298.15	Temperatura iniziale sistema, K
Tf	343.15	Temperatura finale, K
hbase	100	Coff. Scambio termico base del pacco, W/m ² K
Kis	0.023	Cond. Termica isolante, W/mK
rois	190	Densità isolante, Kg/m ³
cpis	1100	Calore specific isolante, J/kgK
Kcell	2.25	Cond. Termica equiv. celle, W/mK
rocell	2229	Densità celle, Kg/m ³
cpcell	750	Calore spec. eq. celle, J/kgK
A	0	Corrente, A
Pactual	0.075	Potenza elemento scaldante, kW

La Fig. 13 mostra l'implementazione FEM con discretizzazione nodale del sistema simulato (una mezza batteria nell'avvolgimento isolante).

Fig. 14a, b mostra la mappa 3D della temperatura in corrispondenza dei tempi di simulazione $t=1$ ora e $t=5$ ore. In entrambi i casi è chiaramente evidente il riscaldamento delle celle dovuto all'azione dell'elemento scaldante. Appare altresì evidente che l'involucro isolante ha una temperatura sensibilmente più bassa rispetto alle zone interne della cella. Dopo 1 ora di simulazione il pacco di celle presenta un forte gradiente

termico ed una temperatura media di circa 50°C. Dopo 5 ore di riscaldamento, la distribuzione di temperatura all'interno delle celle è molto più omogenea con una temperatura media di circa 140°C.

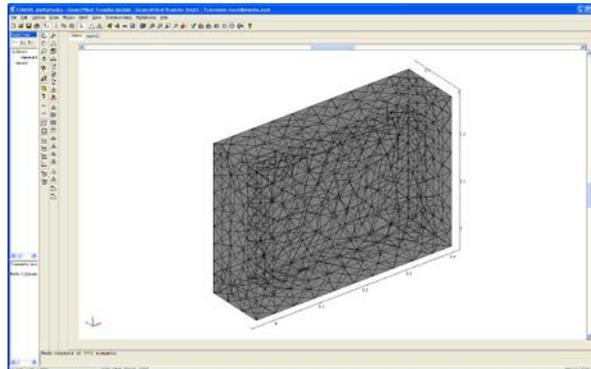


Fig. 13. Implementazione FEM con discretizzazione nodale del sistema simulato

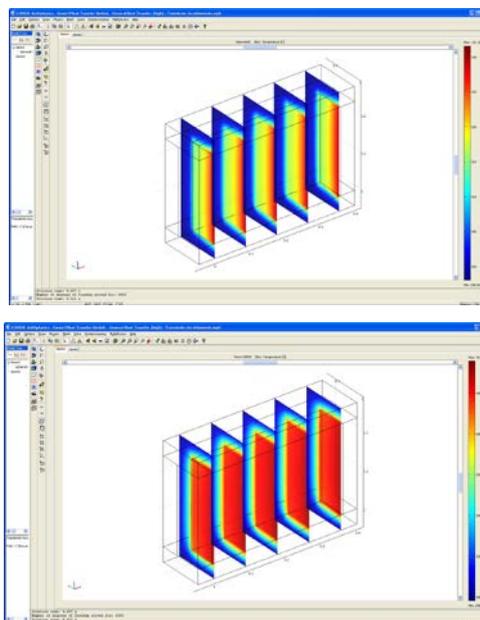


Fig. 14a, b. mappa 3D della temperatura in corrispondenza dei tempi di simulazione $t=1$ e 5 ore.

- ***Simulazione del funzionamento a regime con fase di scarica della batteria***

Tale simulazione è finalizzata a descrivere il funzionamento a regime del sistema alla temperatura di lavoro, tenendo conto degli effetti termici dovuti al passaggio di corrente carica/scarica. Di tali effetti, si è tenuto conto elaborando opportuni dati sperimentali. E' stata inoltre implementata una temperatura di set-point, oltre la quale si disattiva il funzionamento dell'elemento scaldante.

Il sistema simulato ha le stesse caratteristiche costitutive e dimensionali del caso precedente (vedi Fig. 10). Nel caso base simulato si è fissata una temperatura di lavoro pari a 270°C, una corrente di scarica pari a 16A ed una potenza dell'elemento scaldante pari a 25 W (stringa di 20 celle). La temperatura limite per disattivare il riscaldamento è pari a 280°C. Le condizioni iniziali del sistema sono coincidenti con quelle finali determinate nel precedente caso di simulazione del transiente di riscaldamento. In particolare, si è assunto che la temperatura iniziale dell'isolante T0is sia pari a 48°C. Sono di seguito riportati tutti i dati di input al modello.

Tamb	298.15	Temperatura ambiente esterno, K
T0	543.15	Temperatura celle iniziale, K
T0is	321.15	Temperatura isolante iniziale, K
Tsetpoint	553.14	Temperatura di setpoint, K
Hbase	100	Coff. Scambio termico base del pacco, W/m ² K
Kis	0.023	Cond. Termica isolante, W/mK
rois	190	Densità isolante, Kg/m ³
cpis	1100	Calore specific isolante, J/kgK
Kcell	2.25	Cond. Termica equiv. celle, W/mK
rocell	2229	Densità celle, Kg/m ³
cpcell	750	Calore spec. eq. celle, J/kgK
A	16	Corrente, A
Pactual	0.025	Potenza elemento scaldante, kW

La fig. 15 mostra la mappatura 3D calcolata in corrispondenza del tempo di simulazione $t = 1$ h. La distribuzione di temperatura nel pacco di celle appare più omogenea rispetto al precedente caso di riscaldamento transiente, in cui l'azione dell'elemento scaldante era più incisiva (vedi Fig. 12a).

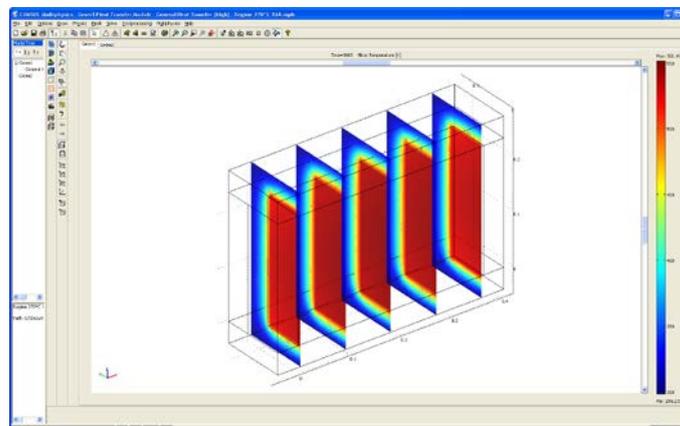


Fig. 15. Mappa 3D della temperatura in corrispondenza del tempo di simulazione $t=1$ ora

Nell'ambito di questa attività è stato sviluppato un modello FEM utilizzabile come tool per la progettazione termica di batterie ad alta temperatura. Per via delle elevate temperature di utilizzo, è necessario disporre le celle in un box isolato termicamente e dotare la batteria di un apposito sistema di termoregolazione. Tramite il tool realizzato è stato possibile procedere alla progettazione accurata del sistema di riscaldamento (es. spessore e tipo di isolante, posizionamento e potenza degli elementi riscaldanti etc.). E' stato inoltre anche possibile definire un protocollo di management termico al fine di massimizzare l'efficienza della batteria stessa.

Infine, sono state effettuate simulazioni agli elementi finiti (FEM) tramite software COMSOL MULTIPHYSICST mostrando l'influenza dei principali parametri operativi durante le fasi 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 è noto, al fine di incrementare la velocità in fase di ricarica, una batteria deve essere in grado di operare ad elevate C-rate, soprattutto per specifiche richieste applicative. In particolare, parlando di batteria redox a flusso di vanadio, in cui energia e potenza sono indipendenti tra loro, significa altresì operare ad elevata densità di potenza, favorendo una riduzione dell'area superficiale attiva dell'elettrodo, dunque dell'area totale delle celle costituenti una batteria. Questo implica una ottimizzazione non solo a livello di attività elettrocatalitica ma anche di una minimizzazione dei fenomeni resistivi di cella, quest'ultima imputabile all'elettrolita polimerico in uso. Ad oggi, si parla di stack operanti a basse densità di correnti ($< 80 \text{ mA/cm}^2$) a basse power density. Un'ulteriore attività sperimentale è stata condotta proprio sulla membrana di separazione tra i compartimenti di reazione, non solo nell'ottica di una riduzione del sovrapotenziale ohmico ma, soprattutto nell'ottica di una riduzione del fenomeno di auto scarica, dovuto al crossover degli ioni vanadio. Questo fenomeno è responsabile di perdite in termini di capacità della batteria. L'attività è rivolta all'ottimizzazione della cinetica all'interfaccia di reazione mediante materiali innovativi ed a basso costo, sintetizzati a partire da polimeri e precursori metallici organici, anche a partire da biomasse, mediante tecnica di electrospinning, processi a fiamma e solvotermici.

Obiettivi

L'obiettivo dell'attività di ricerca condotta nel PAR 2016-17 è stato rivolto alla conduzione di test in cella singola di piccola taglia, necessaria a validare i risultati di semicella ottenuti sui materiali sintetizzati per electrospinning. In particolare, tale studio è indirizzato al miglioramento dell'attività elettrocatalitica del processo redox $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ che si sviluppa all'interfaccia di reazione per elevate densità di corrente, superiori all'attuale stato dell'arte. L'obiettivo finale del WP è finalizzato alla realizzazione di un proof-of-concept di sistema da 0.5- 1 kW, scalabile e modulabile. Lo scopo è l'ottimizzazione della batteria in termini di parametri elettrochimici, energy, voltage e coulomb efficiency, guardando ad una riduzione dei costi della tecnologia. Lo studio costante condotto sui materiali, per la specifica applicazione di accumulo, è da attribuirsi alla continua necessità di individuare sempre nuove ed innovative soluzioni ai materiali comunemente in uso, nell'ottica di contribuire all'introduzione massiva della tecnologia sul mercato, nel breve-medio termine. L'attività di ricerca svolta dal CNR ITAE all'interno del WP 1.2 ha dunque visto lo studio di caratterizzazione elettrochimica in cella singola dei materiali elettrodici a base di metalli misti, già sintetizzati e testati in semicella all'interno del precedente PAR 2015. L'attività ha altresì visto la selezione del materiale più performante finalizzata allo scale-up per test su sistema prototipale di batteria V-redox flow a densità di corrente $\geq 100 \text{ mA/cm}^2$. Un'ulteriore attività è stata condotta dal CNR ITAE su membrane a scambio anionico a bassa permeabilità verso gli ioni vanadio ed elevata resistenza meccanica, sintetizzate mediante elettrofilatura a partire da differenti polimeri quali: polisulfone clorometilato (CMPSF) come precursore per tetrametilammonio ed un polimero inerte di rinforzo quale polifenilsulfone (PPSU) nonché un blend di polibenzimidazolo (PBI) e polieteresulfone sulfonato (SPES). Di seguito si riportano i dati principali conseguiti.

Risultati conseguiti

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

- Ottimizzazione della reversibilità elettrodica grazie ad elettrodi a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ sintetizzati per electrospinning; $\text{EE} > 70\%$ con cicli di carica scarica ad elevate densità di corrente (120 mA/cm^2). (CNR ITAE)
- Sviluppo di membrane anioniche a basso costo sintetizzate per electrospinning: crossover degli ioni vanadio tra i compartimenti di reazione è dell'ordine di $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$) (CNR ITAE)
- Rendimento totale del sistema prototipale VRFB pari a $68.5\% @ 120 \text{ mA/cm}^2$ (36 A), utilizzando elettrodi a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ sintetizzato per electrospinning ed un opportuno design di stack. (CNR ITAE)
- Sviluppo di nanoparticelle di TiO_2 mediante sintesi a fiamma e una procedura di deposizione delle particelle, sia carboniose, F-CNP, sia composite carbonio/ TiO_2 , F-CNP/ TiO_2 . I materiali sintetizzati sono stati depositati sia su substrati idonei alle analisi elettrico-strutturali, sia su elettrodi convenzionali per batterie, quali fogli di feltro di carbonio, per modificarne le proprietà elettrodiche, quali ad esempio la bagnabilità allo scopo di migliorare il processo superficiale di reazione, nell'ottica di una ottimizzazione del processo di reazione per applicazione in batteria VRFB. (CNR IRC)
- Per i processi di trattamento di annealing termico in fornace per carbonizzare/grafitizzare materiali carboniosi di basso costo si è proceduto ad una ottimizzazione dei parametri operativi. Gli studi condotti hanno evidenziato che il processo in fornace è particolarmente adatto, in opportune condizioni di temperatura e tempi di residenza, per indurre variazioni nanostrutturali in materiali amorfi quali i pitch, al fine di migliorare le prestazioni per l'utilizzo in svariati campi (dall'accumulo di energia, all'elettronica, alla sensoristica, etc.). (CNR IRC)
- Il processo di annealing tramite laser è stato testato su campioni di fuliggine con caratteristiche molto diverse, per verificare la possibilità di utilizzare il laser come sistema riscaldante in alternativa alle fornaci. Si è trovato che l'utilizzo del laser può essere un'alternativa più rapida ed economica quando il materiale di partenza è eterogeneo e non completamente amorfo e quando le quantità di campione da trattare sono molto piccole. (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 elettrodici (CNR ITAE, CNR IRC, UNINA)

Test di caratterizzazione elettrochimica con materiali sintetizzati per electrospinning

I test di caratterizzazione elettrochimica in cella singola da 5 cm^2 sono stati eseguiti a differenti densità di corrente, $80\text{-}120 \text{ mA/cm}^2$, dunque al di sopra degli attuali sistemi stato dell'arte ($50\text{-}60 \text{ mA/cm}^2$), nonché del target definito da progetto ($80\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$). Nello specifico, la singola cella è stata assemblata e caratterizzata con elettrocatalizzatori a base di nanofibre di carbonio ed ossidi metallici misti aventi struttura cubica del tipo $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, aventi particelle di dimensioni nanometriche ($< 20\text{nm}$), una elevata area superficiale ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$) ed un'alta conducibilità elettrica, tutte proprietà fondamentali al fine di ottenere catalizzatori con una elevata attività elettrocatalitica necessaria a ridurre i sovrapotenziali di reazione. In particolare, l'attenzione è rivolta alla stabilità della prestazione ad elevate densità corrente di carica/scarica. Riuscire ad ottenere elevati valori di EE mantenendo elevate profondità di scarica in termini di capacità con ridotte perdite di potenziale è determinante ai fini di una ottimizzazione della power density (mW/cm^2); tale dato infatti influenza i costi imputabili al materiale costituente lo stack ed il numero di celle che lo costituiscono. Di seguito si riportano i risultati sperimentali ottenuti utilizzando i campioni sintetizzati in accoppiamento con una membrana commerciale a scambio protonico della Fumatech, avente spessore di 60 micronm . Analogamente, una cella costituita da elettrodi commerciali di carbon felt (CF) è stata utilizzata al fine di un diretto confronto tra tutti i dati sperimentali. I cicli di

carica/scarica sono stati condotti flussando 30 mL/min di soluzione 1.6 M di $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+} + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$ (30 mL), sia al compartimento catodico che anodico. Da tali dati è possibile calcolare una capacità teorica di 1286 mAh. I limiti in voltaggio in fase di carica e di scarica sono stati 1,65V e 0,8 V, rispettivamente. In tabella 1 si riportano i calcoli delle quantità dei singoli elementi costituenti gli elettrodi. Le quantità sono calcolate considerando un totale di 20 mg di materiale impiegato per la deposizione di n°2 elettrodi. Su singolo elettrodo la quantità depositata è pari a 2 mg/cm² (area 5 cm²). Tali dati sono stati forniti all'UNIPA per la conduzione delle analisi LCA previsto da PAR.

In Fig. 1 e Fig. 2 si riporta il confronto tra le curve di carica/scarica ad 80 e 120 mA/cm², ottenute con la cella assemblata con elettrodi a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, sia lato anodico che catodico. I dati elettrochimici registrati ad entrambe le correnti sono riportati in Tab. 2. E' possibile osservare come tutti i campioni sintetizzati mostrino ottime performance in termini di EE, VE e CE. La cella più performante risulta essere quella assemblata con il campione a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, per il quale si registrano valori di EE= 78% @ 80 mA/cm² e EE=71% @ 120 mA/cm², con valori di DoD pari a 74% e 72%, rispettivamente; tale dato è indicativo della elevata attività elettrocatalitica del materiale e dunque della quantità di materia attiva che reagisce all'interfaccia di reazione ad elevate densità di corrente. Questo si traduce in densità di potenza di circa 102 e 146 mW/cm² @ 80 e 120 mA/cm². Per avere una diretta visione dell'incremento della prestazione ottenuta con celle assemblate con elettrodi a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, si riporta la prestazione di celle alle medesime correnti, impiegando elettrodi a base CNF tal quale e CF commerciale (Fig. 3, Tab. 2).

Tab. 1 quantità dei singoli elementi costituenti gli elettrodi.

Materiali	Quantità (g)	Materiali	Quantità (g)
$\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$		$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$	
CNF	45,84	CNF	39,94
Ni	2,90	Ni	2,44
Mn	5,42	Co	4,90
O	6,30	O	5,32

Materiali	Quantità (g)
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$	
CNF	51,28
Mn	2,98
Co	6,38
O	6,92

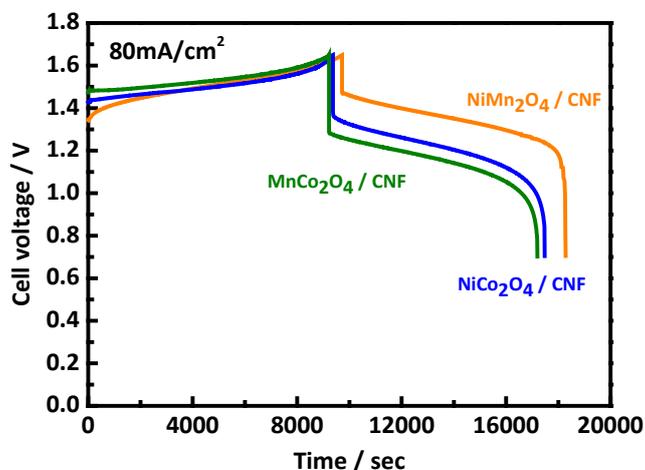


Fig. 1. Confronto tra le curve di carica/scarica a 80 mA/cm² dei diversi materiali composti sintetizzati tramite tecnica di electrospinning

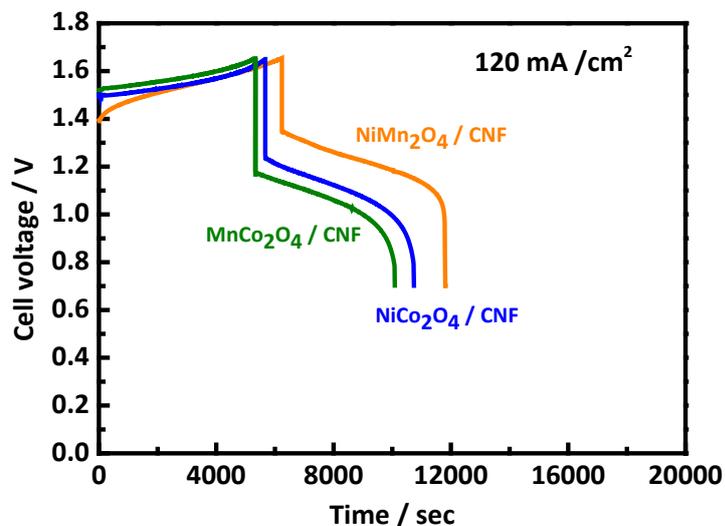


Fig. 2. Confronto tra le curve di carica/scarica a 120 mA/cm^2 dei diversi materiali composti sintetizzati tramite tecnica di electrospinning

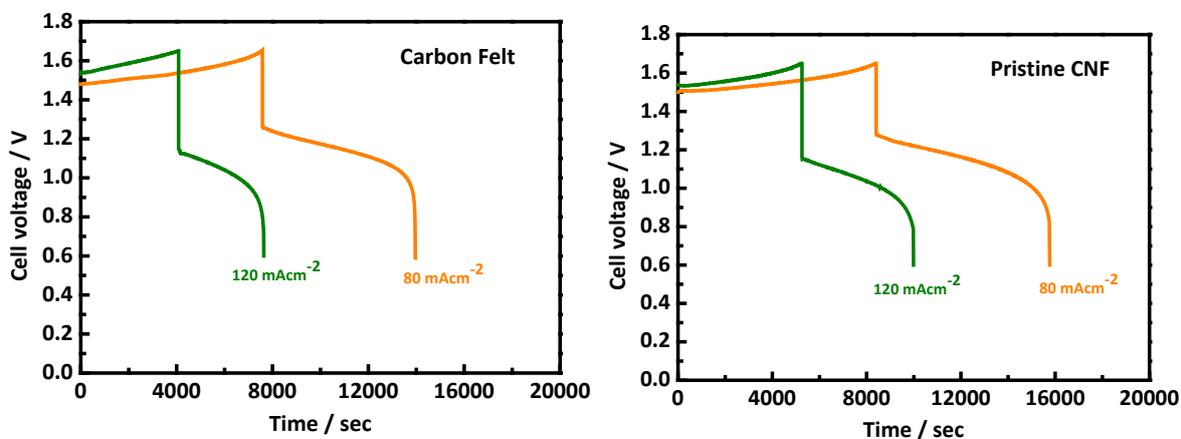


Fig. 3. Confronto tra le curve di carica/scarica a 80 e 120 mA/cm^2 per CNF e CF

I risultati elettrochimici di cella offerti per la cella costituita da elettrodi a base di $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ sintetizzato tramite tecnica di electrospinning risultano essere superiori a quanto oggi presente nello stato dell'arte per tali valori di densità di corrente. Riuscire ad operare a tali valori di carica/scarica, mantenendo basse le perdite di sovrapotenziale, significa ottimizzare la densità di potenza e dunque influire sulla riduzione dei costi dovuti al numero di celle e dunque di stack. Tale elettrodo sarà selezionato per lo scale-up della sintesi per la ricopertura dei supporti carboniosi, costituenti gli elettrodi da 300cm^2 dello stack prototipale che andrà a sistema. Tali dati sperimentali in cella singola confermano quanto ottenuto dai test condotti in semicella. Infatti, la migliore performance registrata per la cella assemblata con $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ è sicuramente attribuibile 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 grafítico 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.

Tab. 2: parametri elettrochimici di cella in funzione dei materiali elettrodi sintetizzati

Samples	Current density ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EE	CE	VE	SoC	DoD	mAh (carica)	mAh (scarica)	V_{medio} scarica (V)	Power Density ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
NiMn ₂ O ₄ / CNF	80	78	88	89	84	74	1080	951	1.28	102
	120	71	89	80	81	72	1040	930	1.22	146
NiCo ₂ O ₄ / CNF	80	69	86	80	81	70	1041	901	1.20	96
	120	63	89	71	73	66	945	845	1.10	132
MnCo ₂ O ₄ / CNF	80	65	87	75	79	69	1024	886	1.15	92
	120	60	90	67	69	62	888	793	1.06	127
CNF	80	63	87	73	72	64	934	818	1.14	91
	120	58	89	63	68	61	878	788	1.03	123
Carbon Felt	80	60	84	72	65	55	842	710	1.13	90
	120	55	87	63	53	46	680	593	1.02	122

Sintesi di materiali innovativi carbon-free

Nell'ottica di ridurre i costi totali correlati alla componentistica di stack, l'attività è stata in parte incentrata anche sulla valutazione relativa alla sintesi di materiali innovativi di tipo carbon-free, ovvero elettrodi non supportati su materiali carboniosi, basati su sub-ossidi di titanio a diversi rapporti stechiometrici ottenuti tramite tecnica di electrospinning. Tale attività altamente esplorativa, mira alla sintesi di materiali conduttori alternativi al carbone, ottenuti mediante tecnica a basso costo. Tali materiali sono stati sintetizzati tramite electrospinning per essere successivamente depositati tramite electrospray, sotto l'azione di un campo elettrico, direttamente su membrana (catalyst coating membrana, CCM). Nello specifico, l'attività è stata focalizzata per l'ottimizzazione della sintesi di un sub-ossido TiTaOx. Per tale sintesi sono stati utilizzati precursori quali: Titanio (IV) isopropossido, tantalio(V) etossido. Come solvente è stato impiegato isopropanolo, inoltre, un tensioattivo (HTABr) è stato utilizzato allo scopo di garantire un buon processo di elettrofilatura. Come carrier, per il processo di elettrofilatura, è stato utilizzato il polivinilpirrolidone (PVP), la scelta è da imputarsi alla facile eliminazione del polimero a temperature di circa 500°C, al fine di ottenere un prodotto finale carbon-free. Di seguito si riportano le quantità di reagenti impiegate al fine di ottenere l'inserzione del tantalio nella struttura del titanio ossido:

Quantità HTABr	Quantità PVP	Quantità Isopropanolo	Quantità Acido acetico	Quantità di Ti(Isop)	Quantità di Ta(Ethox)
0.1g.	0.4gr.	7ml	1ml	1.25	0.75

La soluzione ottenuta sotto agitazione per 4h è stata elettrofilata; la membrana così ottenuta è stata trattata a 850°C in muffola al fine di ottenere l'eliminazione del PVP e la formazione del sub-ossido desiderato. Mediante analisi XRD sono stati individuati picchi relativi al solo TiO₂ in fase rutilo e picchi del Ta₂O₅, separati (Fig. 4 a).

Analisi SEM mostrano la formazione di fibre di TiO₂ costituite da particelle di dimensioni di circa 20nm, con piccoli aghi di Ta₂O₅ (Fig. 5a). Tramite analisi BET è stata calcolata un'area superficiale pari a circa 16m²/gr. Rispetto a quanto desiderato, si è ottenuto un rapporto diverso, 60:40 vs. 70:30. Questo si evince dai calcoli e da EDX (non mostrati). Al fine di ottenere l'inserzione del Ta nella struttura del Ti, si è stabilito di variare il rapporto atomico, puntando sul 90:10; dunque, sono state cambiate le quantità non solo dei due precursori ma sono state anche raddoppiate le altre allo scopo di ottenere una soluzione limpida ed omogenea, idonea all'elettrofilatura.

0.2gr.	0.8gr.	14ml	2ml	2.46ml	0.06ml
--------	--------	------	-----	--------	--------

Nonostante le dovute precauzioni, la soluzione è stata elettrofilata malgrado la non perfetta limpidezza della stessa dopo analoghe ore sotto costante agitazione. La membrana elettrofilata è stata trattata in aria a 980°C, al fine di allontanare il PVP e formare il sub-ossido, ed è stata sottoposta ad analisi XRD; dal diffrattogramma (Fig. 4 b) è possibile osservare la sola presenza di TiO₂; questo significa che Ta₂O₅ è probabilmente entrato nella struttura.

Mediante analisi SEM si osserva la formazione di fibre non omogenee per tutta la porzione di campione analizzato. Probabilmente a causa della disomogeneità della soluzione di partenza, anche nel campione si osserva la stessa disomogeneità. Valore di BET è molto basso 2m²/gr.

Al fine di migliorare la morfologia delle fibre, è stato sintetizzato un ulteriore campione modificando le quantità dei reagenti cercando di mantenere il rapporto 90:10, per cui si è ottenuta l'inserzione del Ta nell'titanio ossido.

0.1gr.	0.4gr.	7ml	1ml	1.25ml	0.122ml
--------	--------	-----	-----	--------	---------

Analisi XRD dopo trattamento a 980°C mostrano la fase rutilo del titanio ossido con picchi di Ta₂O₅; pertanto, nonostante l'analisi SEM mostri fibre più omogenee e rugose, le analisi XDR (Fig. 4c) evidenzia picchi relativi ad ossidi ben distinti. Inoltre, analisi EDX indicano un rapporto Ti:Ta 80:20.

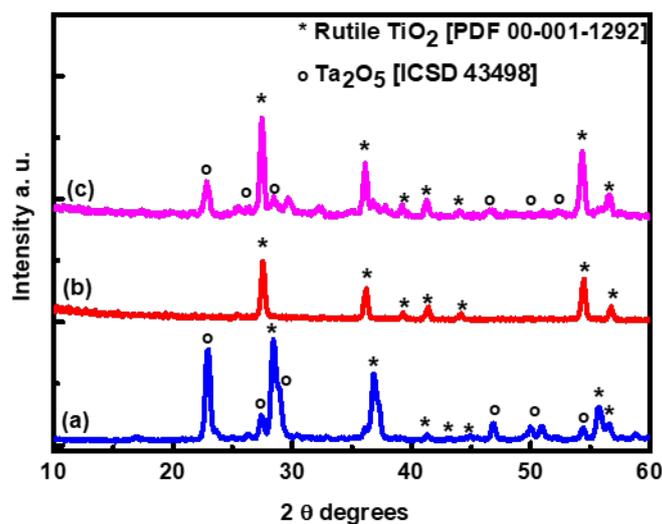


Fig. 4 confronto tra i differenti campioni sintetizzati, Ti:Ta a) 60:40, b) 70:30, c) 80:20

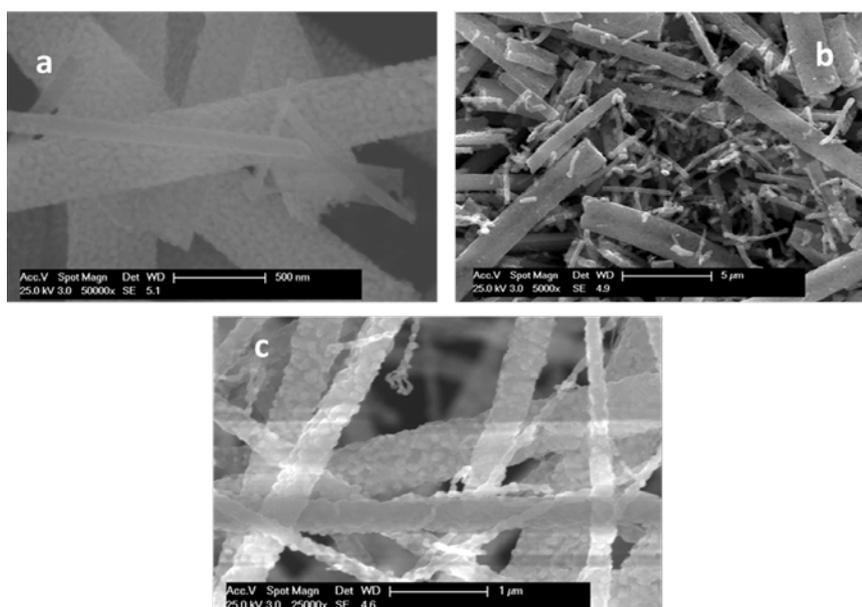


Fig. 5 Immagine SEM del campione Ti:Ta: a) 60:40 b) 70:30 c) 80:20.

L'attività di progetto inerente tali sintesi ha prodotto un materiale potenzialmente valido come elettrodo reversibile per VRFB, ma si rende necessaria l'ottimizzazione della sintesi per l'ottenimento del sub-ossido desiderato caratterizzato da una appropriata area superficiale e conducibilità elettrica.

Sviluppo di un metodo di sintesi in fiamma di nanoparticelle di TiO₂ e della procedura di deposizione delle particelle

All'interno di questa task è stata trattata un'ulteriore attività sperimentale condotta dal CNR IRC, altamente innovativa ed esplorativa, che ha riguardato la messa a punto di tecniche di sintesi in fiamma e deposizione di film di nanomateriali carboniosi e compositi carbonio/TiO₂. Si sono valutate le proprietà superficiali dei film ottenute variando i parametri operativi di processo (Attività svolta da IRC-CNR) e si sono valutate le proprietà di conduzione elettrica (Attività svolta da UNINA-Dip. Fisica). Gli studi condotti hanno evidenziato la capacità dei materiali prodotti di modificare le proprietà superficiali di elettrodi e di influire sul processo superficiale di reazione allo scopo di migliorarne le prestazioni per applicazioni in batteria VRFB. Anche nel caso dei trattamenti termici, i risultati, così come previsto, hanno dimostrato la capacità di tali processi di indurre variazioni nanostrutturali nei materiali carboniosi trattati, al fine di migliorarne le prestazioni per l'utilizzo in svariati campi (Attività svolta da IRC-CNR). Il dettaglio dell'attività, nella sua totalità, è oggetto di una specifica deliverable (D 1.8, D 1.9, D 1.10). Di seguito si riportano i risultati più indicativi delle attività condotte dalle unità IRC e UNINA-dip. Di Fisica nell'ambito del PAR 2016-2017.

La caratterizzazione di film nanostrutturati carboniosi prodotti per deposizione termoforetica di nanoparticelle prodotte in fiamma è stata condotta nel corso del PAR 2016-2017 mediante analisi morfologico-strutturale con microscopia a forza atomica, AFM. Si è utilizzato un AFM Ntegra-prima della NT-MDT in modalità di semicontatto. Dalle immagini topografiche si è valutata la rugosità del film, e si è inoltre stimato lo spessore del film effettuando una mappa topografica a cavallo di un graffio praticato sul film per esporre il substrato. Gli stessi film sono stati anche depositi su substrati di silicio con elettrodi metallici di oro interdigitati a forma di pettine sviluppati nel corso del PAR 2015 a cui si rimanda per ulteriori dettagli. Sono stati prodotti film con differenti caratteristiche morfologiche, quali rugosità e spessore, variando il tempo di deposizione. Film differenti sono stati anche prodotti producendo nanoparticelle primarie con diversi diametri medi, variabili tra qualche nm a qualche decina di nm. Per i diversi film prodotti si sono misurate le caratteristiche corrente-tensione utilizzando una Source Meter Unit (SMU) Keithley 2636B, interfacciata con micromanipolatori. Dalla correlazione tra proprietà elettriche e strutturali si è evidenziato che film prodotti da particelle con diametro maggiore di 10 nm presentano una conducibilità più elevata di film prodotti a partire da particelle con $D < 10$ nm. L'aumento dei tempi di deposizione comporta un aumento della rugosità del film oltre che dello spessore. Entrambi questi parametri influenzano la conducibilità, che raggiunge il massimo valore per spessori dei film maggiori di circa 100 nm e rugosità superiore alle decine di nm. La procedura di sintesi di nanoparticelle di TiO₂ e la procedura di deposizione delle particelle, sia carboniose, F-CNP, sia composite carbonio/TiO₂, F-CNP/TiO₂ sono descritte in dettaglio nel deliverable 1.9. In breve, le nanoparticelle di TiO₂ sono state prodotte attraverso tecnica di flame synthesis e deposte tramite tecnica di deposizione termoforetica in una procedura single step. Il reattore consiste in fiamma premiscelata di etilene e aria, povera in combustibile a cui è inviata una soluzione del precursore, nel caso specifico tetraisopropossido di titanio (TTIP) in etanolo, precedentemente pre-vaporizzata. Nel reattore si generano per decomposizione termica nanoparticelle di TiO₂, di dimensione differente a seconda della quantità di precursore utilizzato e tempo di residenza del reattore. L'impianto è stato operato per produrre nanoparticelle di TiO₂ nella forma cristallina di anatasio puro, con dimensione di 3.5 nm. La deposizione delle nanoparticelle in film omogenei sui substrati da ricoprire avviene mediante un disco rotante in alluminio, a cui sono fissati i substrati da coprire. La rotazione del disco sopra la fiamma provoca il continuo passaggio del substrato attraverso l'aerosol e la deposizione delle particelle per termoforesi generata dal gradiente termico

tra l'aerosol caldo e il disco freddo. Film di spessore diverso sono ottenuti variando il tempo effettivo di deposizione. Analisi Raman e XRD hanno mostrato che le particelle di TiO_2 prodotte sono costituite da Anatasio puro. Con tale sistema sono stati prodotti anche film di nanoparticelle di carbonio, F-CNP e compositi carbonio/titania, F-CNP/ TiO_2 . F-CNP sono state prodotte alimentando il reattore con una miscela di etilene/aria ricca in combustibile. Film di F-CNP/ TiO_2 sono stati prodotti operando il sistema di sintesi/deposizione in due step: si è inizialmente operati il reattore per la produzione di nanoparticelle di F-CNP e si è fissato il tempo di deposizione in modo uno spessore del film di circa $1 \mu\text{m}$; si è quindi variata la stechiometria della fiamma e si è inviato il precursore in modo da generare particelle di TiO_2 in fiamma che sono state depositate sul substrato per un tempo tale da ottenere un ricoprimento di TiO_2 pari a circa 20% in massa del layer totale Carbonio+ TiO_2 .

- **Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrica di film di nanoparticelle carboniose e composite carbonio/ TiO_2 prodotte in fiamma**

Nanoparticelle di F-CNP e F-CNP/ TiO_2 sono state depositate su elettrodi di feltro carbonioso, CF, allo scopo di modificarne le proprietà superficiali per migliorare il processo superficiale di reazione, nell'ottica di un'applicazione in batteria VRFB. I CF così ricoperti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman ed effettuando test di bagnabilità mediante la misura dell'angolo di contatto. Maggiori dettagli sono riportati nel deliverable 1.10.

I film prodotti con nanoparticelle di F-CNP e F-CNP/ TiO_2 sono stati caratterizzati misurando le caratteristiche IV in un ampio range di tensioni elettrica, e effettuando misure di spettroscopia di impedenza e di Power Spectral Density del rumore a bassa frequenza. Dettagli sperimentali sono riportati nel deliverable 1.8. I risultati ottenuti hanno mostrato che coating superficiali di TiO_2 riducono sensibilmente la resistenza elettrica con un conseguente incremento del rumore termico che si è misurato in ottimo accordo con il valore teorico nel Johnson-Nyquist noise. A basse frequenze al rumore termico si sovrappone un rumore di tipo Flicker, presumibilmente dovuto a processi di trapping/detrapping dei portatori di carica e fluttuazioni di carica durante il processo di conduzione dovute alla presenza dello strato di TiO_2 .

Ottimizzazione di procedure di "annealing" termico per la ristrutturazione di materiali carboniosi.

Una fornace operante in condizioni di alto vuoto a temperature tra 100 e 1000°C è stata messa a punto ed utilizzata per studiare il primo step del processo di annealing e cioè la carbonizzazione, che è molto importante per il successivo step di grafitizzazione. Un pitch sintetico, commercialmente disponibile, il naphthalene pitch (NP), è stato trattato in fornace a diverse temperature per un tempo di 3 h ed il prodotto ottenuto è stato caratterizzato tramite termogravimetria, analisi elementare e spettroscopia Raman.

Con la termogravimetria in ambiente ossidativo è stato possibile determinare le temperature di combustione del prodotto ottenuto, per verificare la sua variazione strutturale in seguito al processo termico.

In Figura 6 sono riportati i profili termogravimetrici in aria (lato sinistro) e le relative derivate (lato destro) dei campioni di NP trattati in fornace a varie temperature. Nelle figure sono riportati anche i profili di alcuni materiali di riferimento. E' possibile osservare che all'aumentare della temperatura della fornace, il campione aumenta la sua temperatura di combustione che, inizialmente è paragonabile a quella di una fuliggine formata in fiamma o un carbon black commerciale e poi, man mano si avvicina a quella della grafite.

Questo indica che è avvenuta una carbonizzazione del campione.

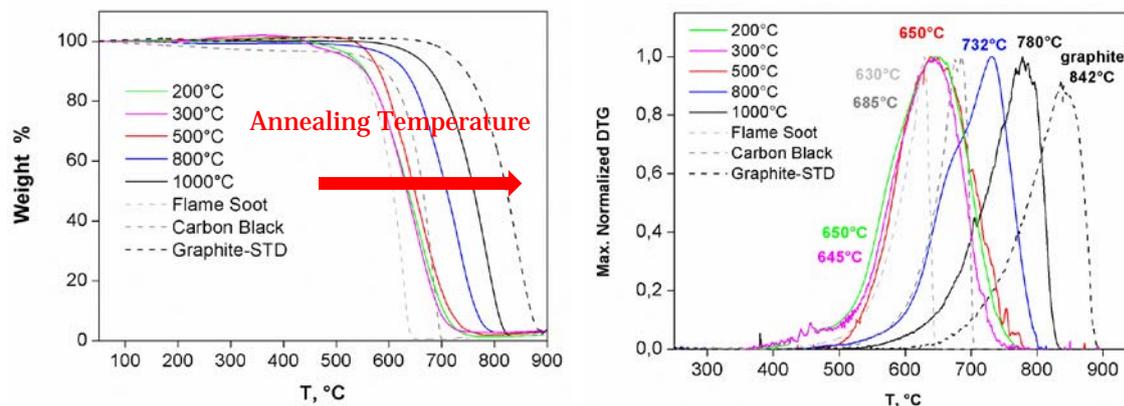


Fig.6 – Profili termogravimetrici in aria (lato sinistro) e relative derivate (lato destro) dei campioni di NP trattati in fornace a varie temperature. Nelle figure sono riportati anche i profili di alcuni standard.

In Figura 7 sono riportati invece i valori di H/C dei campioni trattati in fornace ed i relativi spettri RAMAN.

Dall'analisi elementare si può osservare che man mano che sale la temperatura del processo termico, il campione ottenuto deidrogena /carbonizza, fino a raggiungere valori più bassi di quelli tipici di un Carbon Black.

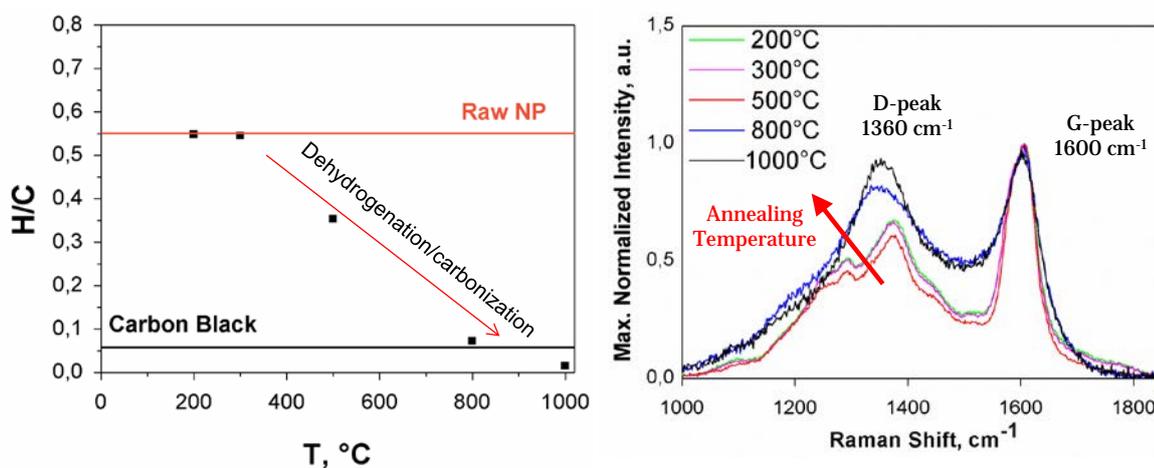


Fig.7 – Rapporto H/C in funzione della temperatura (lato sinistro) e spettri Raman (lato destro) dei campioni di NP trattati in fornace a varie temperature.

Dall'analisi Raman si può osservare che al crescere della temperatura di annealing il picco D perde la struttura fine dovuta alla presenza di specie molecolari, indicando la trasformazione del campione in un solido con maggiore ordine strutturale sul piano (2D), come anche indicato dall'aumento del rapporto dell'intensità del picco D rispetto all'intensità del picco G ($I(D)/I(G)$).

Sono state effettuate anche prove di annealing a 1000°C diminuendo progressivamente il tempo di riscaldamento da 3 h fino a 30 min. Si è trovato che diminuendo fino ad 1 h non si osservano sostanziali differenze dal punto di vista strutturale nel materiale ottenuto.

Si è quindi concluso che la temperatura di 1000°C ed un tempo di 1 h sono le condizioni ottimali per l'annealing termico del NP in fornace, per ottenere un materiale carbonizzato con un ordine strutturale che potrebbe renderlo interessante dal punto di vista applicativo in svariati campi (dall'accumulo di energia, all'elettronica, alla sensoristica, etc.).

Utilizzo di laser in alternativa alle fornaci

A differenza dei lunghi tempi di permanenza nei forni convenzionali (dell'ordine di grandezza delle decine o centinaia di minuti), "l'annealing" con laser pulsato presenta scale temporali ben più brevi (dell'ordine dei nanosecondi) e induce trasformazioni più sensibili alla struttura del materiale carbonioso di partenza.

Nel presente progetto l'annealing laser è stato testato su campioni di fuliggine con caratteristiche molto diverse, in quanto campionati in sistemi di combustione eserciti con combustibili diversi e con tempi di residenza diversi. Lo scopo era verificare la possibilità di utilizzare il laser come sistema riscaldante in alternativa alle fornaci, con grande risparmio economico e di tempo e verificare quali caratteristiche dovessero avere i materiali carboniosi di partenza per ottenere delle trasformazioni verso campioni di interesse dal punto di vista applicativo.

Si sono utilizzati due combustibili alifatici a diverso numero di atomi di carbonio e con diverso rapporto carbonio/idrogeno: etilene e metano. I campioni di fuliggine sono stati prelevati all'inizio della formazione della fuliggine (fuliggine nascente, nascent soot) ed al suo stadio finale di maturazione (fuliggine matura, mature soot).

Le modificazioni nanostrutturali per effetto del processo laser al variare del combustibile e del tempo di residenza in fiamma sono state studiate utilizzando la microscopia a trasmissione elettronica ad alta risoluzione (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), e la spettroscopia elettronica (electron energy loss spectroscopy, EELS).

Per l'annealing è stato utilizzato un laser Nd:YAG (con impulse laser di ≈ 8 ns) con una fluensa di 200 mJ/cm^2 , scelta in maniera da portare il campione ad una temperatura inferiore a quella di vaporizzazione del carbonio (4000°C), ma ben al di sopra di quella necessaria per la grafittizzazione ($2000\text{-}3000^\circ\text{C}$). Le condizioni sperimentali del laser annealing sono state scelte in maniera da ottenere la migliore derivatizzazione senza causare frammentazione o ablazione del materiale di partenza.

Nella Fig. 8 sono riportate in alto le immagini HRTEM della fuliggine nascente (a) e matura (b), prima del trattamento col laser ed in basso le immagini dei campioni dopo l'annealing (c e d, rispettivamente).

Dalle immagini riportate in fig. 9 si può osservare qualitativamente un grande aumento dell'ordine strutturale con la formazione di strutture chiuse con ai margini zone molto ordinate. Le strutture sono diverse a seconda del materiale di partenza: dalla fuliggine nascente si ottengono strutture cave all'interno, per l'evaporazione del materiale amorfo, alternate ad altre più strutturate, mentre dalla fuliggine matura si ottengono strutture definite "rosette" con zone dai margini ordinati che proseguono a spirale, anche nella zona interna della particella primaria.

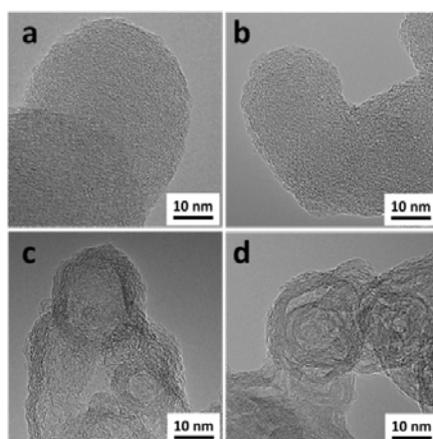


Fig. 8. Immagini HRTEM della fuliggine di etilene nascente (a, c) e matura (b, d), prima (a, b) e dopo (c,d) laser annealing laser.

Dal punto di vista quantitativo con l'EELS si è determinata una concentrazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 di circa 20% nel caso della fuliggine nascente, mentre nella fuliggine matura, prima dell'annealing solo il 2% del carbonio presentava legami sp^3 . Tuttavia, nel caso dell'etilene la fuliggine nascente era stata trovata altamente eterogenea, con anche la presenza di zone più strutturate con percentuali di legami sp^3 molto più bassa.

Dopo l'annealing, i legami sp^3 quasi scompaiono ed aumenta la lunghezza delle "fringe" di carbonio ed il numero di piani grafite impilati. Infatti, dalla Fig. 9 dove sono riportati il numero di piani impilati nella fuliggine di partenza, si può osservare che essi vanno da 2 fino ad un massimo di 5, mentre dopo l'annealing vanno da 6 ad 8, fino ad un numero maggiore di 10 nel caso della fuliggine matura.

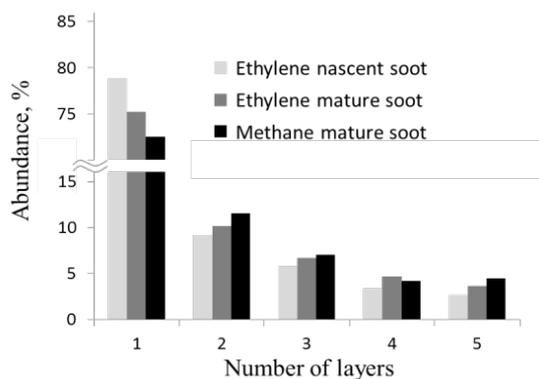


Fig. 9. Distribuzione del numero di piani impilati valutati per la fuliggine di etilene matura e nascente e per la fuliggine di metano matura.

Nella fig. 10 sono riportate in alto le immagini HRTEM della fuliggine nascente (a) e matura (b) prima del trattamento laser, campionata in una fiamma di metano, mentre in basso (c, d) gli stessi campioni dopo l'annealing.

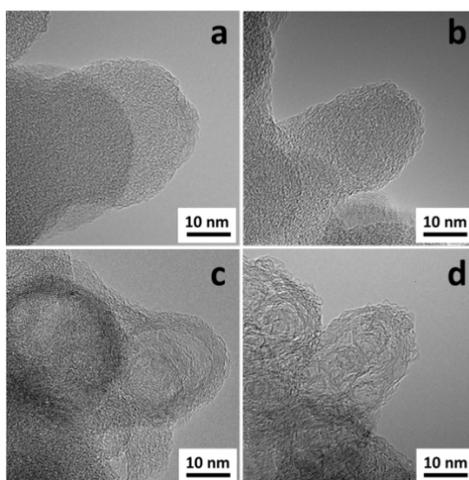


Fig. 10. Immagini HRTEM della fuliggine di metano nascente (a, c) e matura (b, d) prima (a, b) e dopo (c, d) laser annealing laser.

Dall'analisi HRTEM ed EELS sui campioni iniziali, si è trovato che la fuliggine nascente del metano è molto più omogenea, con le zone amorfe che sono largamente prevalenti. Dopo l'annealing, si può osservare la presenza solo di sfere cave, senza zone più strutturate. La fuliggine matura del metano dopo l'annealing è invece molto simile a quella dell'etilene.

Di conseguenza, si può concludere che il laser annealing porta ad una parziale grafitizzazione dei campioni trattati, o meglio una carbonizzazione con un aumento dell'ordine strutturale. Tale aumento di ordine è, però, più marcato in campioni che presentano in partenza una componente amorfa più limitata.

Quindi si può concludere che l'annealing laser, pur essendo ben più rapido e quindi economicamente più conveniente rispetto ad una fornace, risulta meno efficiente quando i campioni di partenza sono più amorfi. Inoltre, può essere applicato solo su quantità di campione molto piccole.

Test di caratterizzazione elettrochimica in semicella

I materiali sintetizzati dal CNR IRC sono stati testati elettrochimicamente in semicella a tre elettrodi. Di seguito si riportano i dati relativi ai campioni denominati: 1) Carbone + TiO₂ flame, 2) TiO₂ flame, 3) NP1000F ed 4) NP1000F. Tutti i campioni sintetizzati sono stati depositati su supporti di carbon felt. Nel caso del "Carbone + TiO₂ flame" è evidente il distacco del materiale carbonioso dal supporto avvenuto durante la fase di taglio con la fustella. Il campione è stato sottoposto a voltammetria ciclica.

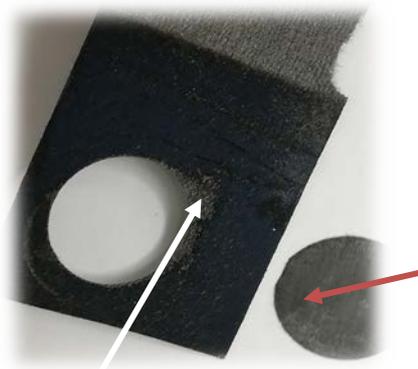


Fig. 11 Campione depositato su supporto in CF "TiO₂ flame"

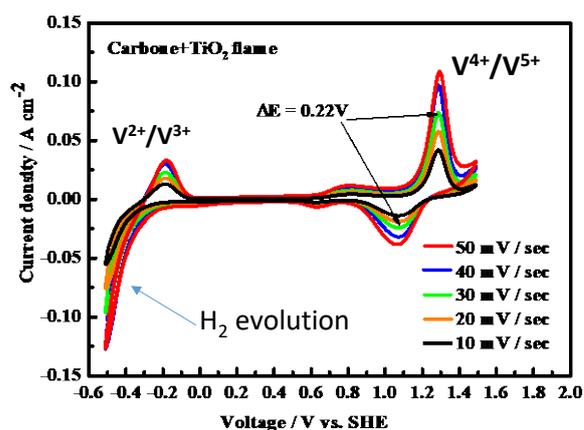


Fig. 12 CV del campione "Carbone + TiO₂ flame"

Il valore di peak to peak separation (ΔE) relativamente al processo catodico V^{4+}/V^{5+} è pari a $\Delta E=0.22$ V. Tale valore risulta analogo a quello del solo supporto in CF, pari a $\Delta E=0.22$ V (confronti presentati nella slide finale). Il processo anodico relativo alla reazione V^{2+}/V^{3+} risulta irreversibile con formazione di reazioni

secondarie (H_2 evolution). Le curve registrate sono indicative di un materiale caratterizzato da una bassa reversibilità all'interfaccia di reazione elettrodo/elettrolita, avente prestazione simile a quanto presente nello SoA, dunque paragonabile al prodotto commerciale, CF. La maggiore intensità di densità di corrente registrata rispetto al CF (vd. Confronto ultima slide) è indicativa della presenza del materiale depositato sul supporto in CF e della maggiore area superficiale.

Analoga analisi è stata condotta per il campione "TiO₂ flame". (Fig. 13)

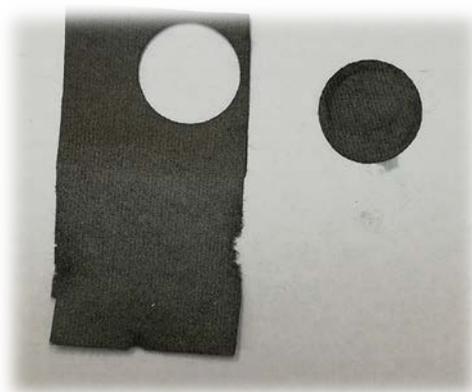


Fig. 13 Campione "TiO₂ flame" depositato su supporto in CF

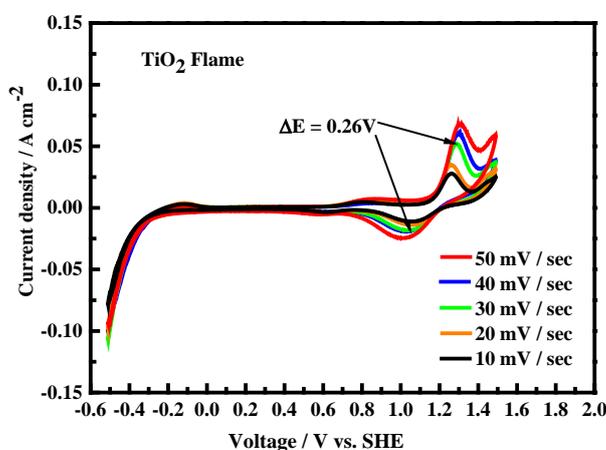


Fig. 14 CV del campione "TiO₂ flame"

Per tale campione non carbonioso, il valore di peak to peak separation (ΔE) per il processo catodico V^{4+}/V^{5+} è alto, $\Delta E = 0.26$ V (Fig. 14), se comparato al precedente campione; tale comportamento è indice di un peggioramento della reversibilità elettocatalitica all'interfaccia di reazione, rispetto al CF. Il processo anodico sembra non essere presente mentre si osserva ancora formazione di reazioni secondarie (H_2 evolution), non presenti invece sul CF TQ. L'intensità di densità di corrente registrata (vd. confronto ultima slide) è leggermente inferiore rispetto al CF TQ, attribuibile presumibilmente ai minori siti di reazione sulla superficie del campione.

Il materiale denominato NP100F (Fig. 15), al contrario dei precedenti forniti con il materiale depositato sul CF mediante tecnica a fiamma, viene fornito sotto forma di polvere. Pertanto, 10 mg di polvere sono stati dispersi in 25mL di isopropanolo al fine di disperderlo e consentirne la successiva deposizione su CF. Contrariamente a quanto atteso, non si forma alcuna sospensione nonostante il trattamento per 3h in ultrasuoni. Il campione rimane depositato sul fondo e la deposizione sul CF diventa difficile al fine di una distribuzione uniforme. L'esecuzione del test di caratterizzazione elettrochimica non è stata eseguita a causa della difficoltà nella deposizione sul supporto in CF, anche in termini di aderenza del campione sullo stesso.



Fig. 15 Campione NP100F

Infine, è stato fornito un campione denominato "NP1800HG" (Fig. 16), inviato in forma di «rod». Questo è stato macinato e ridotto in polvere. 10 mg di polvere sono stati dispersi in 25mL di isopropanolo. Diversamente dal campione NP1000F, la deposizione è stata effettuata con facilità, grazie alla sospensione stabile ottenuta ed alla successiva deposizione sul CF per impregnazione.



Fig. 16. Campione "NP1800HG" depositato su supporto in CF

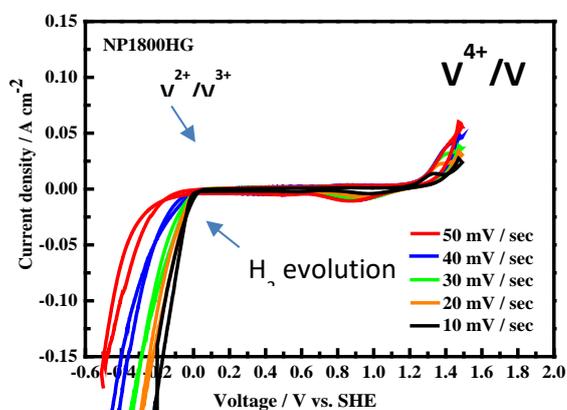


Fig. 17 CV del campione "NP1800HG"

Per tale campione il valore di peak to peak separation (ΔE) relativo al processo catodico V^{4+}/V^{5+} si può considerare quasi un processo irreversibile, indicativo di una lenta cinetica di reazione all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Il materiale non risulta cinematicamente attivo per il processo anodico. Sono invece evidenti fenomeni relativi a reazioni di evoluzione idrogeno, non desiderate. L'andamento delle curve di CV indicano un campione non adatto agli scopi in batteria redox a flusso. Il confronto diretto tra il CF commerciale, preso come riferimento dello SoA, e le curve di CV, ad un'unica velocità di scansione (30 mV/sec) mostrano quanto fino discusso (Fig. 18).

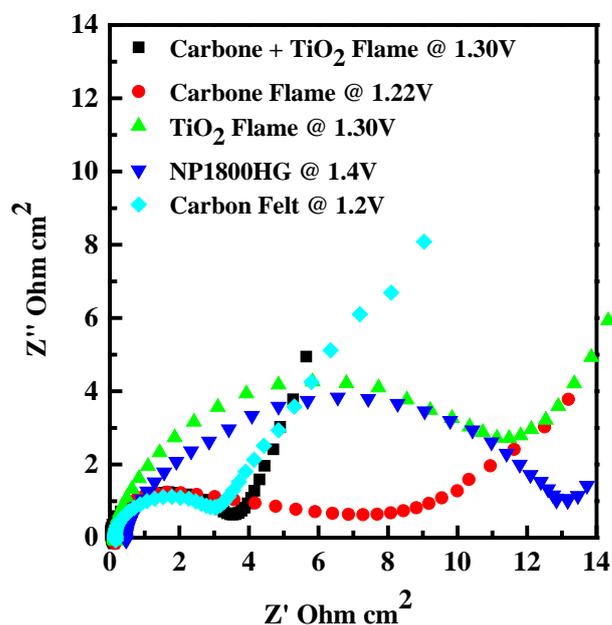
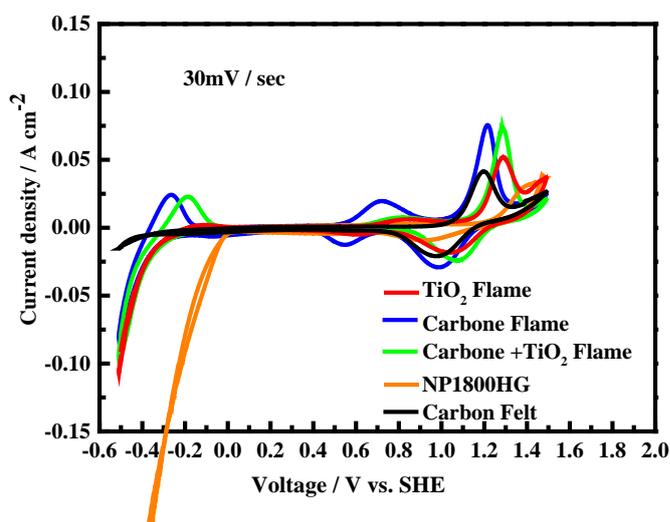


Fig. 18 CV ed EIS del campione "NP1800HG"

I risultati ottenuti mostrano una interessante reversibilità elettrochimica per diversi campioni ottenuti tramite diverse tecniche di sintesi, electrospinning ed solvotermica. Mediante tali tecniche è stato possibile sintetizzare materiali a basso costo ad elevata area superficiale e conducibilità elettrica. E' stato possibile dunque eseguire uno screening in semicella al fine di individuare i materiali più promettenti e performanti per l'esecuzione di test in cella singola di piccola area, finalizzato alla selezione dei catalizzatori per il

successivo scale-up per la realizzazione di MEA (membrane-electrode-assembly) a più larga area da assemblare nel prototipo finale, previsto nel PAR 2016-2017.

Attività su membrane anioniche per VRFB

Un'ulteriore attività condotta all'interno della task 1.2.1. ha riguardato la sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di membrane polimeriche composite a bassa permeabilità verso gli ioni vanadio ed elevata resistenza meccanica. E' ben noto come il costo della membrana possa rappresentare fino al 40% del totale di una batteria redox. Allo scopo dunque di contribuire ad una riduzione dei costi della tecnologia finalizzata all'introduzione sul mercato, sono state investigate due diverse tipologie di membrana, sintetizzate a partire da polimeri a basso costo, mediante tecnica di electrospinning; 1) una membrana anionica costituita da polisulfone clorometilato (CMPSF), impiegato come precursore del tetrametilammonio, ed un polimero di rinforzo quale il polifenilsulfone (PPSU); 2) una membrana anfoterica costituita da polibenzimidazolo (PBI) ed un polimero sulfonato quale il polietere sulfone sulfonato (SPES). Lo scopo dell'attività è stato lo studio di materiali polimerici a basso costo aventi caratteristiche di conducibilità, selettività e stabilità tali da poter essere precursori adatti alla sintesi di membrane da impiegare nelle batterie redox a flusso di vanadio.

Sintesi e caratterizzazione della membrana anionica CMPSF/PPSU.

La membrana anionica composita CMPSF/PPSU è stata sintetizzata tramite una nuova metodologia in cui la tecnica di electrospinning viene combinata con una tecnica di reticolazione polimerica in modo da ottenere una morfologia in cui il polimero CMPSF viene incorporato in una matrice polimerica costituita da PPSU che ha lo scopo di controllare il fenomeno di swelling delle fibre e conferire buone proprietà meccaniche alla membrana. La tecnica di electrospinning è stata impiegata allo scopo di miscelare due polimeri dissimili rappresentando così una valida alternativa alla miscelazione meccanica oppure alla tecnica di copolimerizzazione per la fabbricazione di membrane composite poiché consente di ottenere fibre di dimensioni nanometriche. La preparazione della membrana è stata preceduta dalla clorometilazione del polisulfone in modo da ottenere il polisulfone clorometilato (CMPSF). A tale scopo 1.2 g. di polisulfone (Udel P-3500, Mw=80.000) sono stati disciolti in una soluzione contenente 7.5 ml di cloroformio e 0.06 g. di cloruro di zinco (ZnCl₂). Una volta avvenuta la completa solubilizzazione del polimero, è stato aggiunto alla soluzione circa 1ml di clorometilene alla temperatura di 75°C e la miscela ottenuta è stata mantenuta alla stessa temperatura sotto agitazione per circa 1h. Il polimero è stato infine precipitato in metanolo e lavato più volte con acqua allo scopo di rimuovere completamente il cloruro di zinco. Il CMPSF ottenuto è stato asciugato in aria a t.a. per 24 h. Il grado di clorometilazione del CMPSF è stato determinato tramite ¹H NMR ed è stato ottenuto un valore pari a 1.90 (il valore massimo ottenibile è 2). Il CMPSF ed il PPSU sono stati sottoposti separatamente ad electrospinning in modo da ottenere le due membrane polimeriche riportate in figg.19a-b. Nello specifico, una soluzione contenente il 20% di CMPSF in dimetilacetammide (DMAc) è stata preparata aggiungendo 1.7g. di polimero in 8.5g. di solvente. La soluzione ottenuta è stata inserita in una siringa di vetro da 20 ml fornita di ago metallico la cui distanza dal target di alluminio è stata fissata ad un valore di 12 cm ed è stata elettrofilata applicando un potenziale pari a 16 kV. Successivamente è stata preparata una soluzione contenente il 25% di polifenilsulfone (PPSU, LAPEX R NAT.:0176) in una miscela di due solventi (N-metil-2-pirrolidone, NMP, e dimetilformammide, DMF) in rapporto volumetrico 30:70. La soluzione ottenuta è stata sottoposta ad electrospinning nelle medesime condizioni operative del CMPSF ad eccezione del valore di potenziale che è stato fissato a 18kV.

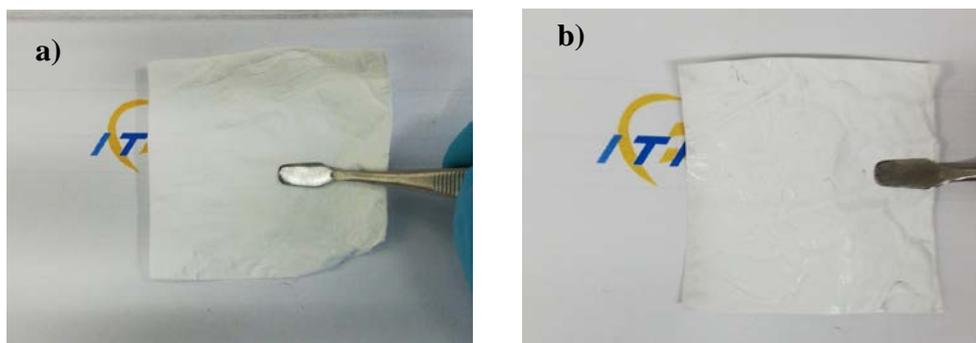


Fig. 19. Membrane polimeriche elettrofilate a) CMPSF, b) PPSU.

Le due membrane polimeriche elettrofilate sono state sottoposte ad un processo di reticolazione in modo da ottenere un blend costituito da CMPSF e il 35% wt di PPSU. A tale scopo, le due membrane elettrofilate, sono state immerse per 30 minuti in una soluzione contenente il 20% di 1,2-etandiammina in una miscela composta da DMAc e acqua. Trascorso questo intervallo di tempo, il materiale è stato rimosso dalla soluzione di etandiammina, lavato diverse volte con acqua deionizzata ed asciugato a 70°C per 1h. In modo è stato effettuato il processo di reticolazione ed è stato ottenuto un materiale composito, denominato CMPSF/PPSU, costituito da una miscela di nanofibre polimeriche dissimili. Successivamente, tale materiale composito è stato trasformato in una membrana a scambio anionico densa (fig. 20) mediante un processo in tre fasi. La prima fase di compattazione è stata effettuata mediante compressione a 5000 psi per 20 s al fine di incrementare la frazione volumetrica delle fibre da 0,25 a 0,6. Nella seconda fase la membrana è stata sospesa in cloroformio liquido in un contenitore sigillato a temperatura ambiente per 10-12 minuti in modo da consentire alle fibre di PPSU riempire lo spazio vuoto tra le fibre di CMPSF reticolate. Dopo il trattamento con vapore di cloroformio, la membrana è stata essiccata a 70 ° C per 1 ora per rimuovere il cloroformio in eccesso. Nella fase finale i gruppi clorometilici della membrana polimerica sono stati quaternizzati immergendoli in una soluzione acquosa al 45% di trimetilammina per 24 ore a 40°C. Trascorso questo intervallo di tempo, la membrana è stata lavata in acqua deionizzata per rimuovere l'eccesso di trimetilammina. Lo spessore della membrana CMPSF/PPSU sintetizzata è pari a 68 micron.

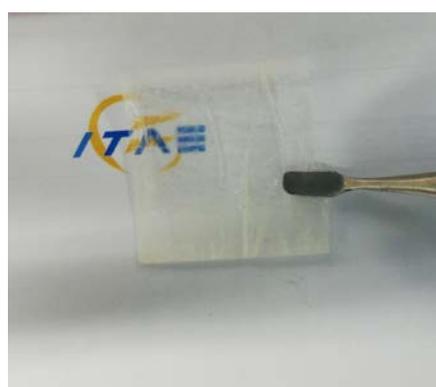


Fig. 20. Membrana anionica CMPSF / PPSU.

La membrana anionica CMPSF/PPSU è stata sottoposta ad uno studio delle proprietà chimico- fisiche quali la capacità di scambio ionico (IEC), il grado di rigonfiamento in acqua (Water uptake), conducibilità e permeabilità agli ioni vanadio.

La capacità di scambio ionico (IEC) è stata determinata tramite una variante del metodo di titolazione di Mohr. Il metodo utilizzato prevede l'immersione della membrana in 20 mL di una soluzione 0,2 M di sodio nitrato (NaNO_3) sotto agitazione in modo da garantire la sostituzione dei gruppi cloruro presenti nella membrana con ioni nitrato. Trascorso questo intervallo di tempo la soluzione è stata titolata con nitrato d'argento standard 0,1 M, utilizzando come indicatore cromato di potassio allo scopo di determinare la concentrazione degli ioni cloruri liberati dalla membrana durante lo scambio. Il valore di IEC ottenuto è pari a 2.1 mmol/g ed è indicativo di un ottimo grado di quaternizzazione della membrana. Il valore di IEC ottenuto è inoltre superiore rispetto a quello di una membrana Nafion 115 commerciale che è riportato essere pari a 0.76 mmol/g.

Il grado di rigonfiamento in acqua (water uptake, WU%) è stato calcolato utilizzando l'equazione di seguito riportata

$$WU \% = \frac{W_{\text{membrana umida}} - W_{\text{membrana secca}}}{W_{\text{membrana secca}}} * 100$$

Dove $W_{\text{membrana umida}}$ rappresenta la massa della membrana dopo immersione in acqua e $W_{\text{membrana secca}}$ è la medesima porzione di membrana essiccata in stufa a 70 °C per 1 h. Nello specifico è stato pesato un pezzo di film polimerico dopo averlo seccato in stufa a 70°C per 1 h e dopo averlo immerso in acqua pura per mezz'ora a temperatura ambiente. È stato ottenuto un valore di WU% pari al 33% nettamente superiore rispetto a quello ottenuto per una membrana a scambio protonico commerciale Nafion 115 (WU= 10%), questo dato è indicativo di una maggiore idrofilicità della membrana sintetizzata e quindi di una maggiore conducibilità ionica. Inoltre la membrana sintetizzata CMPSF/PPSU mostra un rigonfiamento in acqua inferiore al 10% probabilmente dovuto alla sostituzione di una parte dei gruppi idrofilici del CMPSF con i gruppi idrofobici del PPSU. Il dato di rigonfiamento ottenuto è indicativo di una buona stabilità dimensionale della membrana anionica sintetizzata. La conducibilità ionica della membrana è stata determinata tramite misure di spettroscopia di impedenza su cella singola da 5cm² assemblata impiegando carbon felt (CF) commerciale come materiale di elettrodo e piatti di grafite. Il valore di conducibilità ionica ottenuto è pari a $11 * 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$; tale valore è da ritenersi soddisfacente se si tiene conto della bassa conducibilità ionica di cui sono caratterizzate le membrane anioniche preparate con metodi tradizionali (casting etc.). Il valore di conducibilità ottenuto può essere attribuito alla presenza di gruppi idrofilici nella matrice polimerica CMPSF così come alla tipica struttura fibrosa dovuta al metodo di preparazione per electrospinning.

I test di permeabilità sono stati condotti in condizioni di flusso di elettrolita impiegando una cella assemblata con all'interno il MEA (membrane-electrode-assembly). Nello specifico sono stati impiegati elettrodi a base di carbon felt commerciale e la membrana in studio come MEA, e sono stati flussati come elettroliti, V^{4+} ed MgSO_4 , rispettivamente al compartimento anodico e catodico. Attraverso piccoli prelievi eseguiti ogni ora al compartimento dell' MgSO_4 , si ricava la quantità di vanadio che permea durante i test di carica-scarica. Per stimare il valore di permeabilità ci si è avvalsi di un UV-Vis-NIR Cary 6000 ed applicata la seguente formula (1):

$$V_b * dCB(t)/dt = A * P / L * (C_A - C_B(t)) \quad (1)$$

In cui, C_A è la concentrazione di ioni vanadio nel serbatoio, $C_B(t)$ è la concentrazione degli ioni vanadio presenti nel serbatoio di MgSO_4 nel tempo, A ed L sono l'area e lo spessore della membrana, P la permeabilità degli ioni vanadio e V_B il volume del serbatoio contenente MgSO_4 .

I dati ottenuti dai test di permeabilità sono molto soddisfacenti infatti il valore ottenuto è pari a $5.3 * 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ ed è nettamente inferiore rispetto a valori di permeabilità ottenuti con una membrana Nafion 115

($3.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$). La bassa permeabilità agli ioni vanadio è sicuramente da attribuire alla presenza dei gruppi ammonio quaternari che, essendo carichi positivamente, forniscono un effetto di repulsione nei confronti degli ioni vanadio anch'essi carichi positivamente. Inoltre la matrice polimerica di PPSU, come detto in precedenza, riduce notevolmente il fenomeno di swelling che è strettamente correlato alla selettività ionica della membrana.

Sintesi e caratterizzazione della membrana anfoterica PBI/SPSF.

L'utilizzo di membrane a base di polibenzimidazolo (PBI) per applicazione nelle batterie redox a flusso di vanadio si è diffuso notevolmente negli ultimi anni. Il PBI contiene atomi di azoto che, in condizioni acide, possono formare complessi acido-base responsabili della conducibilità protonica, inoltre gli stessi gruppi ammonio possono svolgere un effetto di repulsione nei confronti degli ioni vanadio limitando notevolmente i fenomeni di crossover. Il vantaggio di una membrana a base di PBI nelle batterie redox a flusso di vanadio è quello di avere una buona conducibilità ionica ed allo stesso tempo una permeabilità agli ioni vanadio tipica delle membrane anioniche senza dover ricorrere a reazioni di clorometilazione e quaternizzazione. Inoltre la formazione di un blend con il polietere sulfone sulfonato (SPSF) migliora le proprietà meccaniche della membrana e contemporaneamente produce un incremento della conducibilità ionica grazie all'introduzione di gruppi solfonici.

La sintesi della membrana composita PBI/SPSF per electrospinning è stata preceduta dal processo di solfonazione di un polimero commerciale a base di polisulfone (PSU). A tale scopo, 6 gr di polisulfone commerciale sono stati disciolti in cloroformio a temperatura ambiente in modo da ottenere una soluzione avente concentrazione pari al 8% in peso. Successivamente il polimero è stato trattato a 50 °C con trimetilsilil cloro solfonato al fine di ottenere un silil polisulfone sulfonato ($\text{PSU-SO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$). Quest'ultimo è stato trattato con metossido di sodio in metanolo a 50 °C per 1h, ottenendo così un polisulfone sulfonato sodico (SPSfNa). Sono stati eseguiti diversi lavaggi con etanolo ed acqua distillata e la polvere ottenuta è stata essiccata a 70 °C per 48 h.

La soluzione polimerica per la preparazione della membrana tramite electrospinning è stata ottenuta miscelando 2g. di PBI in 10g. di DMAc in modo da ottenere una soluzione al 20%wt. Alla soluzione ottenuta sono stati aggiunti 0.2g. di SPSF in modo da ottenere il 10% di SPSF rispetto al PBI all'interno del blend. La soluzione è stata introdotta in una siringa in vetro da 20ml ed eletrofilata nelle medesime condizioni operative della membrana anionica descritte nel precedente paragrafo. Il potenziale applicato è pari a 18kV. Il prodotto finale consiste in una membrana polimerica uniforme (fig. 21) avente spessore pari a 52 micron.



Fig. 21. Membrana anfoterica PBI/SPSF.

Uno studio sulle proprietà chimico-fisiche della membrana sintetizzata è stato condotto al fine di valutarne l'applicabilità nelle batterie redox al flusso di vanadio. Sono stati valutati pertanto la capacità di scambio ionico (IEC), il grado di rigonfiamento in acqua (Water uptake), la conducibilità e la permeabilità agli ioni vanadio. Le metodologie impiegate per la determinazione sperimentale delle proprietà chimico-fisiche sono uguali a quelle descritte nel precedente paragrafo per la membrana CMPSF/PPSU ad eccezione della capacità di scambio ionico (IEC).

Quest'ultima è stata determinata tramite classico metodo di titolazione acido-base. In una prima fase la membrana è stata immersa in una soluzione 2M di cloruro sodico (NaCl) in modo da consentire lo scambio fra gli ioni H^+ della membrana e gli ioni cloruro Cl^- presenti in soluzione. La concentrazione di ioni H^+ , liberati dalla membrana, presenti in soluzione è stata determinata tramite titolazione acido-base con una soluzione 0.01M di NaOH. La membrana contenente ioni Na^+ è stata asciugata sotto vuoto a $60^\circ C$ per 24 h ed è stata misurata la massa.

La IEC è stata calcolata tramite la seguente equazione:

$$IEC = \text{concentrazione di } H^+ / \text{massa della membrana asciutta.}$$

Il valore di IEC ottenuto è pari a 2.8 mmol/g ed è superiore rispetto ad una membrana protonica commerciale Nafion 115, questo valore può essere attribuito alla presenza di atomi di azoto facilmente protonabili nel polibenzimidazolo ed alla presenza del polimero sulfonato (SPSF) che migliora ulteriormente il grado di protonazione in ambiente acido. I dati riguardanti il water uptake ed il rigonfiamento in acqua sono altrettanto incoraggianti, infatti è stato misurato un valore di WU% pari al 34.8% ed rigonfiamento in acqua inferiore al 10%. La conducibilità ionica misurata nelle medesime condizioni operative di una VRFB, è pari a $15.8 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Questo dato può essere interpretato considerando le condizioni acide della soluzione elettrolitica nelle VRFB. La membrana a base di PBI forma in ambiente di acido solforico alcune zone che legano ioni solfato liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico hanno la stessa conducibilità dei protoni con conseguente aumento della conducibilità. La permeabilità agli ioni vanadio misurata per la membrana a base di PBI/ SPSF è pari a $7.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$. Se si fa un confronto con il valore di permeabilità riportato per una membrana Nafion115 commerciale, la membrana sintetizzata ha una permeabilità bassa nei confronti degli ioni vanadio e questo può essere spiegato con la presenza di cariche positive all'interno della matrice polimerica dovute all'interazione delle molecole di acido solforico con gli anelli aromatici benzimidazolici e conseguente formazione dei gruppi benzimidazolici sulfonati. Gli ioni positivi benzimidazolici sono in grado di respingere gli ioni vanadio carichi positivamente seppure non con la stessa intensità dei gruppi ammonio quaternari della membrane anioniche. Quest'ultima considerazione spiega il più alto valore di permeabilità della membrana a base di PBI/SPSF sintetizzata rispetto alla membrana anionica a base di CMPSF/PPSU. I dati di caratterizzazione chimico-fisica delle membrane sintetizzate sono riassunti nella seguente tabella in cui sono riportati per confronto i dati relativi ad una membrana Nafion115 commerciale.

Tab.3 Dati chimico-fisici delle membrane

	<i>Spessore (micronm)</i>	<i>Permeabilità ioni Vanadio (cm²/min)</i>	<i>Conducibilità (*10⁻³ S/cm)</i>	<i>Wupt (%)</i>	<i>IEC (mmol/gr)</i>
NAFION 115	127	3.6*10 ⁻⁷	5.2	11	0.76
CMPSF/PPSU	68	5.3 * 10 ⁻⁹	11	33.0	2.1
PBI/SPFS	52	7.8* 10 ⁻⁹	15.8	34.8	2.8

I dati chimico-fisici ottenuti rientrano e superano quanto prefissato da target di progetto e rendono in tal modo le membrane sintetizzate adatte all'impiego nelle VRFB.

Task 1.2.2 Sviluppo di un proof of concept di stack e sistema da 1kWe (CNR ITAE)

L'attività sullo sviluppo dello stack è strettamente legata ai risultati ottenuti durante i test eseguiti in cella singola nello scorso periodo. L'obiettivo è stato quello di valutare possibili soluzioni alternative all'uso della grafite e l'utilizzo di materiali a minor costo. I test condotti in cella singola da 5 cm² utilizzando l'acciaio come piatto di distribuzione dell'elettrolita, hanno dimostrato buone performance iniziali ma un veloce decadimento nel tempo. Tale risultato è stato attribuito all'acciaio che in ambiente acido e in condizioni di alto potenziale (1.65 V) in fase di carica, si è ossidato e ha aumentato la resistenza di cella in serie e ha avvelenato la membrana rilasciando ioni metallici.

Alla luce di queste informazioni si è deciso di riutilizzare la grafite per la realizzazione dei piatti dello stack ma selezionando la migliore tra quelle testate in cella singola nello scorso periodo di attività. Di seguito sono riportate le caratteristiche elettriche e meccaniche della grafite utilizzata.

Tab. 4. Proprietà elettriche e meccaniche della grafite impiegata per lo stack.

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

Come ulteriore miglioria rispetto allo prima tipologia di stack, è stato costruito un piatto bipolare anzi monopolare. Questa scelta, ha permesso di aumentare la densità di potenza della batteria (W/kg) e di ridurre i costi della materia prima. Lo spessore del nuovo piatto bipolare è di 11.5 mm mentre lo spessore del precedente piatto monopolare era di 7 mm. Lo spessore minimo della cella si trova nella parte centrale ed è di 1.5 mm.

Un altro vantaggio offerto da questa soluzione è la riduzione delle resistenze di contatto dello stack. Infatti, il piatto bipolare evita l'impiego del papyex tra i piatti monopolari necessario per garantire la conduttività elettrica. Nel piatto bipolare, i reagenti si distribuiscono sulle facce opposte dello stesso piatto che assicura la conduzione elettrica attraverso lo stack (fig. 22)

Il design interno della cella è rimasto invariato rispetto a quello precedente in quanto già studiato dal punto di vista fluidodinamico e validato sperimentalmente nei periodi di attività pregressa. Nelle seguenti figure è mostrato il design della cella utilizzata per lo stack da testare nel sistema (fig. 23).

L'ingresso in cella avviene attraverso un foro dove sono presenti dei "piedini" che hanno lo scopo di distribuire l'elettrolita nella cella. In uscita sono presenti due fori per evitare la formazione di zone di ristagno fluidodinamico negli angoli della cella. In questa tipologia di cella l'elettrodo è incassato nella cella di 2 mm per garantire la corretta compressione dell'elettrodo. Le boccole di isolamento, presenti nei manifold di ingresso e di uscita, hanno la funzione di ridurre le correnti di shunt tra i vari comparti della cella e nel manifold stesso.

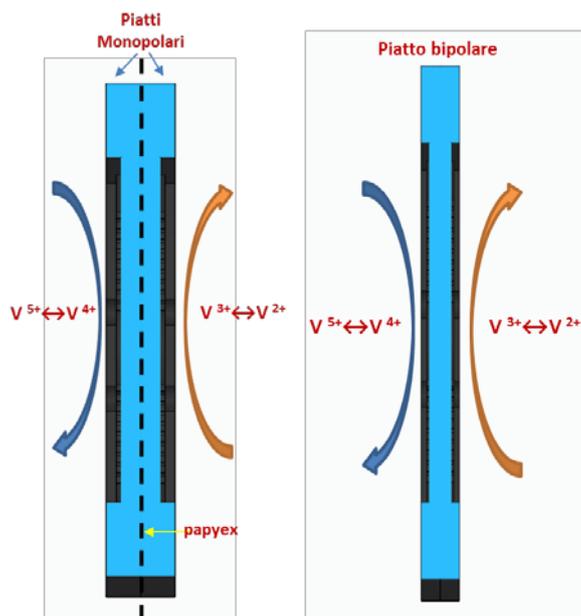


Fig. 22. Confronto tra la distribuzione dei reagenti sul nuovo piatto bipolare e sul precedente piatto monopolare.

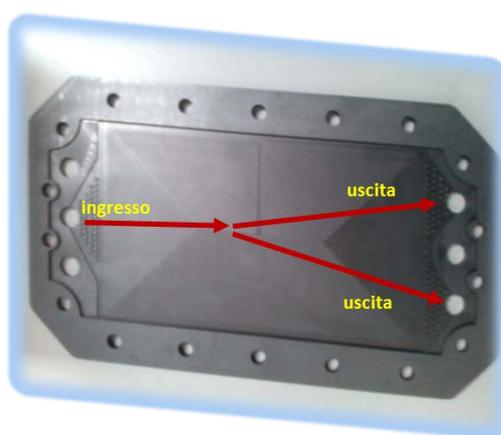


Fig. 23. Percorso dell'elettrolita nella cella

Definito il design di cella si è proceduto con la progettazione del sistema di storage elettrico basato su batteria a flusso di Vanadio di piccola taglia ($\leq 1\text{kW}$). In particolare il sistema è costituito dai seguenti sotto-sistemi di:

- 1) di distribuzione e ricircolo dei reagenti
- 2) i serbatoi di stoccaggio delle soluzioni di reagenti
- 3) l'unità di generazione/accumulo di potenza
- 4) la struttura di alloggiamento dei componenti
- 5) il sistema di acquisizione e controllo dei parametri di Funzionamento del sistema.

Descrizione dello schema d'impianto e definizione dei principali componenti (P&ID)

In Fig. 24 si riporta lo schema unifilare del sistema con i relativi componenti. L'impianto è costruito intorno all'unità di conversione elettrochimica (stack), la quale ha la necessità di elaborare i flussi delle soluzioni elettrolitiche. In maniera speculare, il flusso anodico (anolita) e catodico (catolita), sono riciclati dal serbatoio di accumulo, all'interno dello stack tramite una pompa. Durante il funzionamento i parametri funzionali dell'unità e del processo, sono monitorati attraverso sensori disposti opportunamente sulle linee di mandata e di ricircolo. In particolare, sono presenti: i) sensori di pressione, ii) sensori di portata, iv) sensori di temperatura. Ciascun serbatoio è equipaggiato con un sensore di livello di minimo ed un sensore di temperatura.

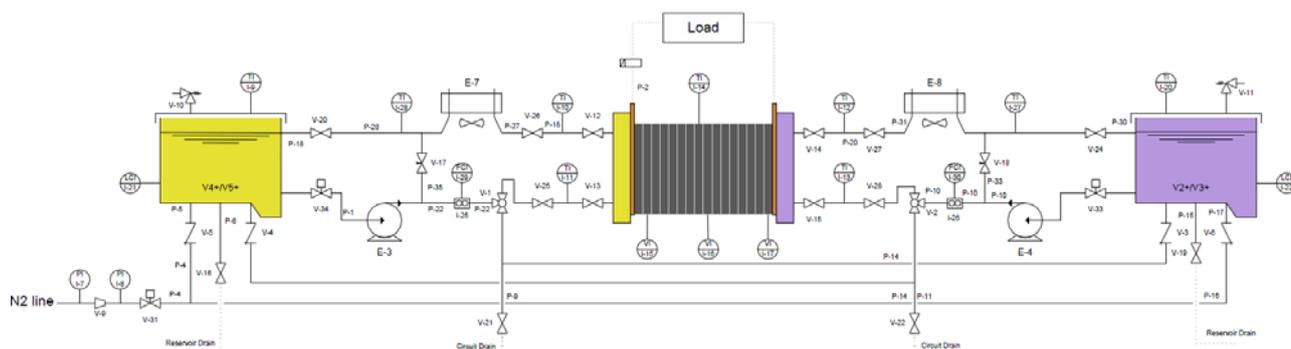


Fig. 24. P&ID del sistema di storage elettrico basato su batterie a flusso di vanadio

Poiché durante il funzionamento parte dell'energia immagazzinata, è convertita in calore è stato previsto l'utilizzo di due scambiatori di calore in uscita dallo stack, per il controllo della temperatura delle soluzioni (è importante infatti che la soluzione sia mantenuta a $T < 50^\circ\text{C}$) e dello stack stesso.

Nell'impianto è prevista la presenza di valvole a due vie di tipo manuale, per il sezionamento dei fluidi nelle fasi di inattività del sistema e per agevolare la manutenzione dei singoli componenti dell'impianto. L'utilizzo delle valvole a tre vie invece, consentirà la miscelazione di anolita e catolita, in modo da ottenere in entrambi i serbatoi un'unica soluzione equi-molare di ioni $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$.

Progettazione esecutiva del sistema.

In questo paragrafo verrà descritta il progetto delle linee fluidi sulla base delle portate dei fluidi reagenti (fissate in 6 – 10 l/min) la tipologia di fluido da ricircolare (densità e viscosità), la caduta di pressione richiesta ai capi dello stack.

I fluidi elaborati dallo stack, necessari per lo storage elettrico, sono tipicamente soluzioni acquose di acido solforico in concentrazione compresa tra il 30-40%. con questa tipologia di fluidi è escluso l'utilizzo di materiali metallici per la realizzazione del piping e si sceglie invece di adottare materiali plastici. Tra i più comuni materiali plastici utilizzati per la realizzazione di condotte di trasferimento fluidi vi sono: il Poli vinil

Cloruro (PVC), il Poli Propilene (PP), il Poli Etilene (PE) ed il Fluoruro di Poli Vinilidene (PVDF). Come riportato in Tabella 5 tutti i materiali sono idonei per l'utilizzo in acido solforico per soluzioni concentrate fino al 80% e temperature comprese tra i 20 e 60°C, tuttavia solo il PVDF ed il PVC risultano praticamente "inerti" in tutto il range di concentrazione (fino al 96%) e temperatura (fino a 60°C). La scelta finale è poi ricaduta sul PVC per la sua economicità e facilità di lavorazione.

Tab.5 *Compatibilità chimica di alcuni materiali plastici utilizzati nell'industria chimica*

AGENTI CHIMICI		COMPORTAMENTO				
Reagente	Concentrazione	Temperatura °C	Pvc	PP	PE	PVDF
Acido solforico	Fino al 40% Acquoso	20	+	+	+	+
		40	+	+	+	+
		60	+	+	+	+
	Fino al 60% Acquoso	20	+	+	+	+
		40	+	+	+	+
		60	+	+	+	+
	Fino al 80% Acquoso	20	+	+	+	+
		40	+	+	+	+
		60	+	0	0	+
	90% acquoso	20	+	0	0	+
		40	+			+
	96% acquoso	20	+	-	-	+
40		+	-	-	+	
60		0	-	-	+	

Legenda: + resistente
0 parzialmente resistente
- non resistente

Scelta del diametro nominale dei tubi

I diametri commercialmente disponibili per le tubazioni in PVC vanno dal Ø16 al Ø160 e sono classificati in base alla pressione massima di esercizio (sigla PN). Considerata la portata dei reagenti compresa tra (6-10 l/min) e le caratteristiche del fluido, con un diametro di condotta di 20mm si ottiene una perdita di carico lineare di circa 5mbar/m. Soluzioni di diametro inferiore, seppur idonee in termini di perdita di carico lineare, impongono la scelta di raccordi più difficilmente reperibili sul mercato.

Scelta dei componenti il sistema.

Una volta selezionato il materiale per il piping ed il diametro dei tubi si è proceduto alla selezione dei componenti il sistema come da P&ID. In particolare la tipologia di componenti individuata per l'impianto riguarda la scelta dei:

- raccordi (gomiti, tee, manicotti) per la realizzazione del circuito idraulico
- Valvole (a due vie e tre vie) per il sezionamento
- serbatoi per lo storage dei reagenti
- Sensori per il rilievo ed il controllo dei parametri funzionali del sistema

Nella tabella sottostante si riporta l'elenco dei principali componenti selezionati per la realizzazione dell'impianto.

Componente	Descrizione
	Gomito metrico PVC - U

	Tee metrica PVC - U
	Valvola a 2 vie DN20
	Valvola a 3 vie DN20
	Manicotto di connessione dritto PVC
	Pompa di ricircolo a membrana
	Sensore di portata a ultrasuoni
	Sensore di livello
	Termocoppia tipo K
	Serbatoi da 30 l per lo storage delle soluzioni elettrolitiche.

Sistema di distribuzione dei reagenti

Nello sviluppo del design, si è pensato di avere un sistema tipo plug-in, in cui i serbatoi, lo stack e gli ausiliari, siano contenuti insieme in un'unica struttura. Il layout del sistema è stato concepito su due livelli: il superiore alloggia lo stack ed i serbatoio di stoccaggio, 2) l'inferiore, le pompe di ricircolo, le valvole di sezionamento ed i sensori di processo. Nel tentativo di razionalizzare la distribuzione delle linee fluidi e degli accessori, si è pensato di disporre i serbatoi, le linee fluidi e le pompe, in modo speculare rispetto al piano verticale dello stack.

In Fig. 25 si riporta il layout elaborato per la connessione idraulica dello stack. Le differenti colorazioni delle tubazioni mostrano i percorsi distinti dell'anolita e del catolita.

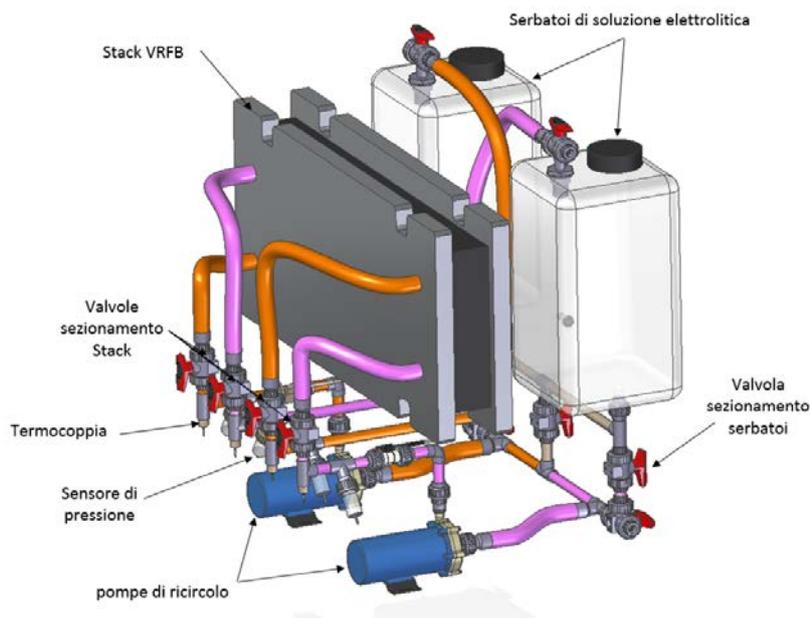
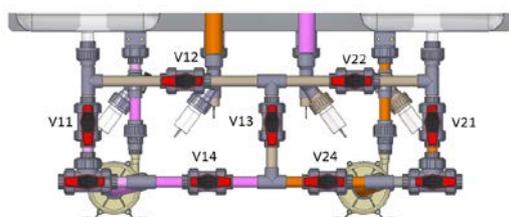


Fig. 25 Layout esecutivo del circuito idraulico con relativi ausiliari

Il circuito di distribuzione fluidi è stato progettato per poter funzionare nelle due modalità:

- 1) **operativa**, in cui ciascuna soluzione dal suo serbatoio viene ricircolata nello stack nel rispettivo comparto anodico e catodico.
- 2) **inizializzazione**, in cui entrambe le soluzioni sono miscelate insieme nei serbatoi e dentro lo stack rispettivamente.

Il passaggio da una modalità all'altra avviene attraverso le valvole manuali poste nella parte posteriore sotto i serbatoi di stoccaggio, ed orientate secondo lo schema di Fig. 26.



Modalità	V11	V12	V14	V13	V21	V22	V24
operativa	0	1	1	1	1	1	0
Inizializzazione	1	0	0	0	0	0	1

Fig. 26 Posizionamento valvole secondo le rispettive modalità operative

Telaio di supporto

La funzione principale della struttura è quella di sostenere i carichi di tipo statico, esercitati dai componenti da essa sorretti, nello specifico: lo stack, i serbatoi e gli ausiliari. La struttura è stata concepita in modo da alloggiare su un piano intermedio lo stack ed i serbatoi e sul piano inferiore gli ausiliari, il piano superiore

serve invece a garantire la continuità strutturale degli elementi connessi. In questo modo è possibile avere un più agevole accesso ai componenti più pesanti, essendo quest'ultimi sollevati, rispetto alla piano di terra.

Successivamente si è proceduto alla realizzazione del modello CAD della struttura in modo da alloggiare tutti i componenti dell'impianto. Per la realizzazione del telaio di supporto si è adottato un profilo in alluminio estruso a sezione quadrangolare tipo 40x40L della ditta Bosch rexroth le cui caratteristiche geometriche (sezione, momenti d'inerzia, massa, e moduli di resistenza) sono riportati in Fig. 27.

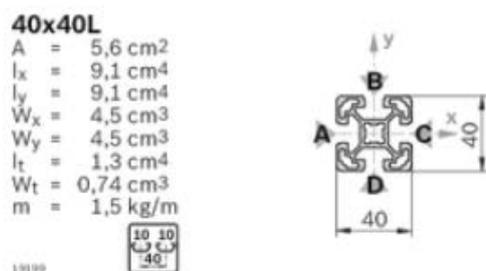


Fig. 27 Dati geometrici del profilato in alluminio estruso 40x40

Una volta realizzato il design della struttura, si è proceduto alla verifica mediante il metodo agli elementi finiti (FEM) in modo da validarne il progetto. Sono stati definiti tre tipologie di carico: carico 1 = 70kg rappresentante i serbatoi contenenti la soluzione, carico 2 = 150kg rappresentante lo stack e carico 3 = 50kg per gli ausiliari, applicati agli elementi strutturali a sostegno dei carichi imposti.

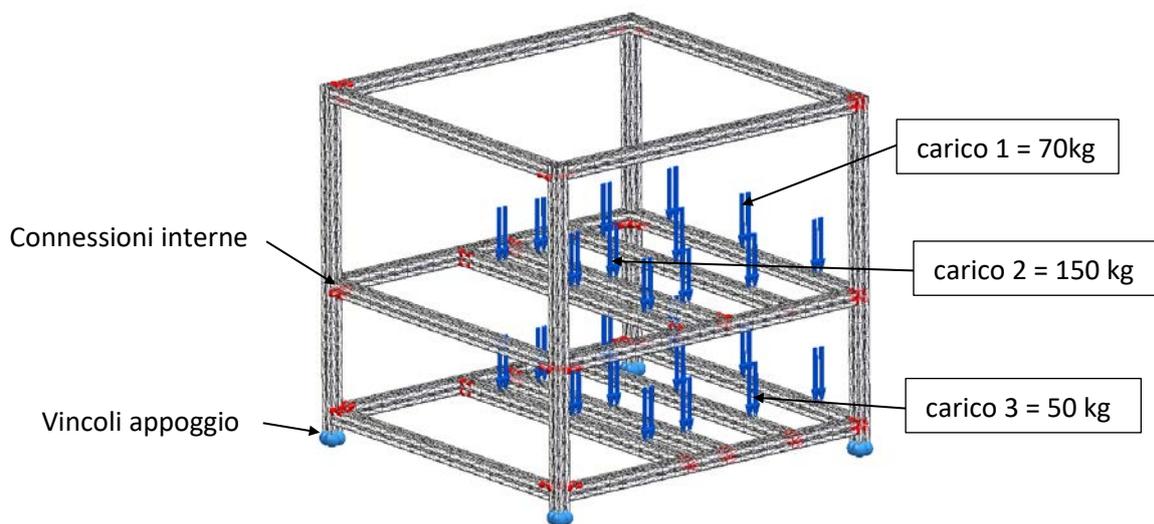


Fig. 28 Mesh del modello 3D della struttura, visualizzazione dei e dei vincoli adottati nel calcolo FEM

Ciascun elemento della struttura è stato ipotizzato connesso internamente mediante vincolo incastro. Tale scelta è più conservativa rispetto al semi-incastro, poiché produce tensioni interne più elevate seppur deformate più contenute. Riguardo ai vincoli esterni la struttura è stata ipotizzata appoggiata, con vincolo appoggio applicato alla base dei quattro montanti verticali. Dopo aver applicato i vincoli interni ed esterni ed i carichi alla struttura, si è proceduto con la discretizzazione della geometria in elementi finiti (fase di

mehatura) rispetto alle quali vengono poi risolte le equazioni della statica. Le equazioni così discretizzate, possono essere risolte per via numerica e fornire i risultati di sforzo e deformazione dei singoli elementi. La Fig. 29 rappresenta la mesh adottata per il calcolo, le condizioni di vincolo interno ed esterno ed i carichi applicati.

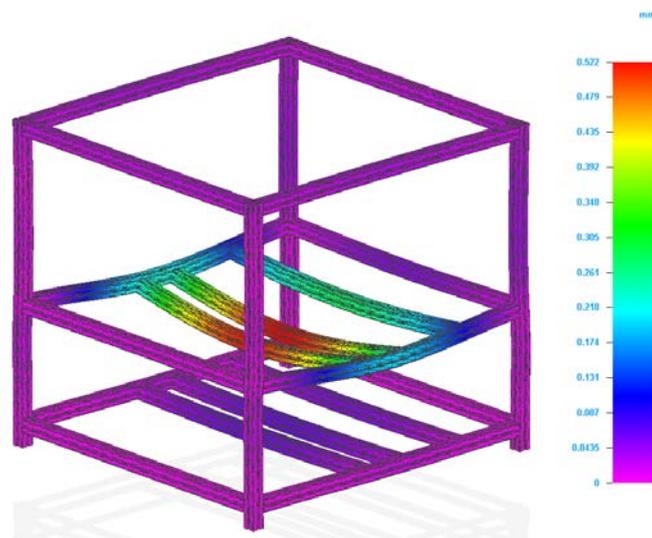


Fig. 29 Deformata della struttura (fattore di amplificazione 10x)

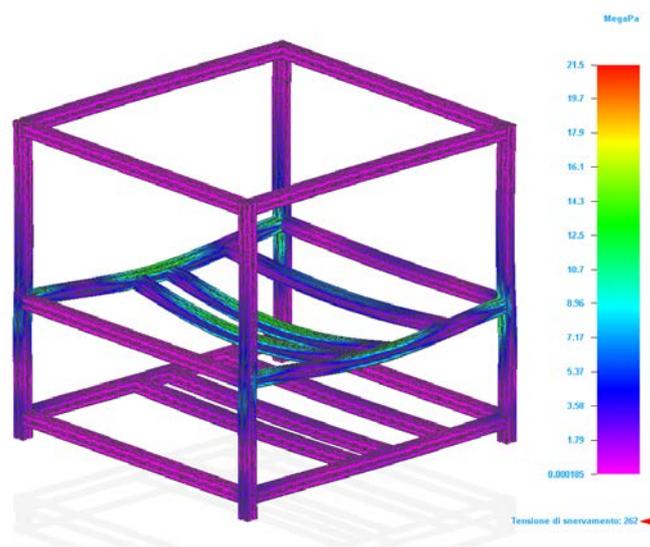


Fig. 30 Distribuzione delle sollecitazioni interne della struttura (Von Mises)

In Fig. 29 è riportata la deformata della struttura sotto l'azione dei carichi applicati. Come evidente il valore massimo dello spostamento è dell'ordine di 0.5mm dislocato nella mezzeria degli elementi centrali, deputati al sostegno dello stack. Riguardo le sollecitazioni interne, la Fig. 30 rappresenta la distribuzione degli sforzi secondo von Mises, calcolati su tutta la struttura. Gli elementi maggiormente sollecitati, risultano i montanti posteriori, in corrispondenza delle connessioni con gli elementi orizzontali, e i due traversi soggetti al carico dello stack. Considerati i valori massimi di deformata e di tensioni interne calcolati (circa 10 volte inferiori alla tensione di snervamento), si può ritenere che la struttura sia verificata.

Descrizione del sistema integrato

Definiti i vari componenti del sistema si è proceduto alla integrazione virtuale degli stessi all'interno della struttura di sostegno. L'introduzione di pannellature verticale ed orizzontale consente di razionalizzare gli spazi interni e di separare le differenti zone seconda la funzione deputata. In particolare un pannello orizzontale separa il vano stoccaggio e stack dal vano piping sottostante, un pannello verticale permette di isolare un vano sull'anteriore, che raccolga il sistema di acquisizione e controllo ed il quadro delle connessioni elettriche. In Fig. 31, si riporta il design definitivo del sistema comprensivo delle pannellature verticali ed orizzontali e del sistema di acquisizione e controllo.

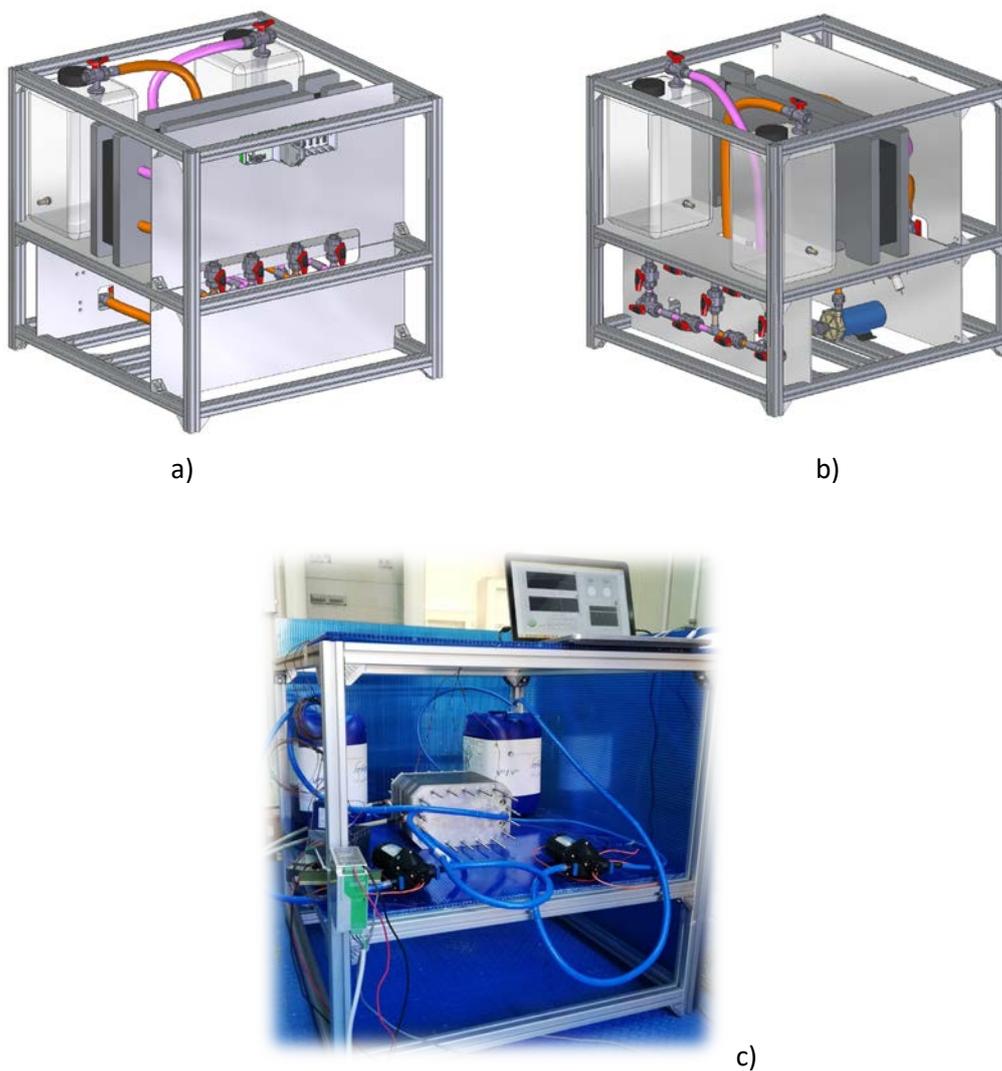


Fig. 31 Vista anteriore a) e posteriore b) del sistema integrato. Sono visibili tutti gli elementi del sistema compreso il sistema di acquisizione e controllo posto nella area frontale della struttura
c) sistema VRFB sviluppato

Test di caratterizzazione di stack all'interno del sistema VRFB

Lo stack è composto da 15 celle bipolari ciascuna delle quali avente un'area attiva di cella pari a 300 cm². Ogni singola cella è stata assemblata con elettrodi carboniosi a base di un composito di Nickel manganite e nanofibre di carbonio (NiMn₂O₄/CNF) preparato per electrospinning ed una membrana commerciale a scambio cationico Fumasep F-930-RFD (Fumatech, 60 μm). La concentrazione del vanadio negli elettroliti è 1.6 M in H₂SO₄ 2 M ed il volume di soluzione di elettrolita per lato è pari a 2L. Gli elettroliti sono fatti circolare all'interno dello stack mediante l'impiego di pompe aventi una portata fissa di 5L/min. I test elettrochimici sullo stack sono stati eseguiti imponendo una corrente di carica/scarica di 36A (densità di corrente 120 mA/cm²). Il potenziale massimo per ogni singola cella durante la fase di carica è stato impostato a 1.65 V e quello inferiore a 0.8 V durante la scarica per ridurre i fenomeni di corrosione o danneggiamento degli elettrodi. Il grafico riportato in Fig. 32 mostra l'andamento della tensione di stack durante le prove di carica e scarica alla corrente di 36A.

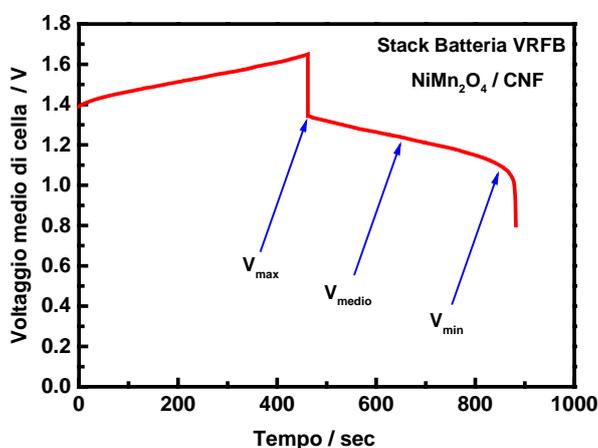


Fig. 32 Curve di carica/scarica dello stack a valore di corrente pari a 36 A.

I principali parametri elettrochimici quali l'efficienza di voltaggio (VE), l'efficienza energetica (EE), l'efficienza faradica (CE), lo stato massimo di carica (SoC) e lo stato minimo di scarica (DoD) sono riportati in tabella 6.

Tabella 6. Parametri elettrochimici dello stack da 300 cm² a corrente pari a 36A.

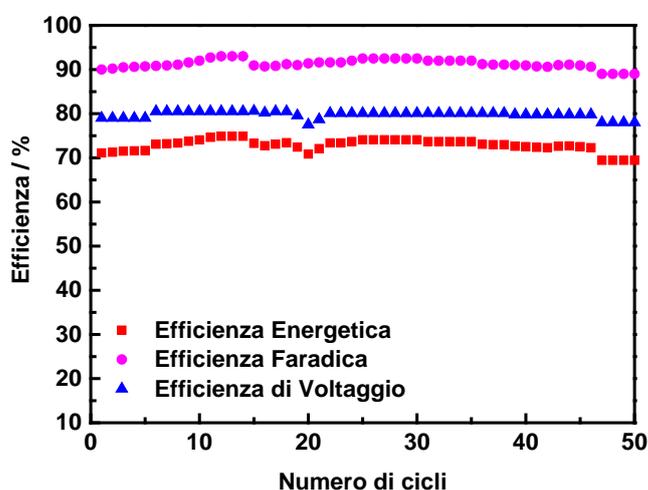
Corrente carica/scarica [A]	EE %	CE %	VE %	SoC %	DoD %	Capacità teorica [Ah]	Capacità in carica [Ah]	Capacità in scarica [Ah]
36	76	91	83	79	72	87.5	69.12	63.0

La potenza dello stack è stata calcolata considerando i valori di potenziale massimo, medio, e minimo ottenuti in fase di scarica. In particolare, i valori sono riferiti a tre punti della curva di scarica indicati sul grafico in Fig. 32. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 7.

Tabella 7. Potenza stack calcolata in tre punti della curva di scarica a 36 A.

Potenziale	Tensione media [V]	Tensione stack [V]	Corrente [A]	Potenza [W]
Vmax	1.34	20.1	36	723.6
Vmedio	1.25	18.75	36	675
Vmin	1.08	16.2	36	583.2

In fig. 33 sono riportati i risultati ottenuti eseguendo 50 cicli di carica-scarica alla corrente di 36A sullo stack. Fra i vari cicli di carica e scarica il sistema è stato lasciato a OCV per 5 minuti. Inoltre, poiché all'aumentare del numero dei cicli di carica e scarica i livelli degli elettroliti nei contenitori si squilibrano, dopo circa 20 cicli si è reso necessario il rimescolamento delle soluzioni e la ricarica del sistema.

**Fig. 33.** Cicli di carica/scarica dello stack a valore di corrente pari a 36 A.

I test sullo stack hanno fornito interessanti risultati riguardo i principali parametri elettrochimici quali l'efficienza di voltaggio (VE), l'efficienza energetica (EE), l'efficienza faradica (CE), lo stato massimo di carica (SoC) e lo stato minimo di scarica (DoD) ad un valore di corrente pari a 36A. La potenza media calcolata in fase di scarica è superiore a 500 W. I test relativi a 50 cicli di carica-scarica effettuati alla corrente di 36A hanno mostrato una buona stabilità dei valori dei parametri elettrochimici con un piccolo decadimento durante gli ultimi cicli. L'efficienza energetica (EE) di stack calcolata è del 76% a 36 A. L'EE del sistema prevista da progetto prevedeva il raggiungimento del 70% a correnti di 100 mA/cm²; grazie alla elevata attività elettrocatalitica del materiale elettrodico, sintetizzato per electrospinning, nonché al design dei piatti bipolari realizzato, sono state raggiunte densità di corrente di carica/scarica più elevate, 120 mA/cm². Per tale valore, l'EE del sistema è stata del 68.5%. Considerando che si è operato ad una densità di corrente superiore del 20%, rispetto a quanto atteso da progetto, registrando una perdita del solo 2.5% di EE, si ritiene che la prestazione ottenuta possa considerarsi paragonabile, se non superiore a quanto atteso. Tale dato è comprensivo dei consumi attribuibili alle pompe ed al sistema di controllo, il cui consumo incide di $\cong 7.5\%$ rispetto all'energia totale spesa dal sistema.

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 frequenza 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'impiego di sistemi di accumulo a batterie elettrochimiche nell'ambito dei servizi ancillari della rete elettrica rappresenta una delle possibili soluzioni per mantenere il sistema elettrico in sicurezza e con un elevato livello di qualità, in risposta all'elevata penetrazione delle rinnovabili e al conseguente de-commissioning della generazione tradizionale centralizzata. L'attività sperimentale di seguito descritta mira all'identificazione e alla valutazione di nuove metodologie per la verifica sperimentale della degradazione delle batterie al litio quando sottoposte ai servizi di regolazione, con tempi minori rispetto allo stato dell'arte. Il servizio della regolazione primaria della frequenza, preso a riferimento per questo studio, rappresenta una delle possibili applicazioni delle batterie nei servizi di rete. Lo studio effettuato ha fornito utili indicazioni sia in riferimento allo sviluppo di metodologie di test accelerati, sia in relazione alla valutazione del chimismo NMC, operante in regolazione primaria della frequenza. Altro scopo dell'attività è stato quello di verificare il comportamento delle batterie NMC in applicazioni di regolazione della frequenza. Tramite differenti metodologie di analisi è stato valutato l'impatto di test in regolazione primaria della frequenza sulla durata e sull'efficienza delle batterie, anche tramite analisi periodiche di "capacity test".

Per una corretta analisi si è resa necessaria una comparazione tra i suddetti test e classici test di carica/scarica. A causa della differente metodologia di esecuzione di queste analisi si rende opportuno trovare alcuni parametri di correlazione tra di esse.

I risultati attesi prevedevano:

- la valutazione dell'impatto del test in regolazione sulla durata e sull'efficienza delle batterie.
- una comparazione tra l'influenza del test in regolazione in frequenza e l'influenza di normali cicli di carica/scarica sulla durata ed efficienza delle batterie investigate.
- una valutazione delle metodologie di analisi che permettano di ridurre i tempi di analisi notoriamente lunghi per questa tipologia di investigazione.

Risultati conseguiti

Di seguito si riportano i risultati conseguiti:

- È stato valutato, nello stesso periodo di test, l'effetto dei test accelerati di degradazione in termini di perdita delle performance di una cella NMC (10% riduzione Energia STD cycle - 4,6% riduzione Energia RF);

- E' stato estrapolato il fattore di accelerazione dei test condotti a temperature elevate (45 °C) rispetto a operare in condizioni normali di lavoro (25 °C) ovvero, un accorciamento dei tempi di indagine di circa 2.6 volte;
- E' stato confrontato il decadimento in funzione del DoD tra il test in R.F. ed il test STD, dal quale si evince che operare in condizioni di regolazione di frequenza comporta un decadimento maggiore della batteria;

Le procedure complete dei test e maggiori informazioni di dettaglio sono riportati nei Deliverable 1.11 e 1.12.

Task 1.3.1 Test elettrochimici su diversi campioni di celle litio-ione

In figura 1 vengono riportate le capacità amperometriche calcolate prima e dopo i due cicli di test sulle due batterie BT61. Dai valori ottenuti sembrerebbe che il test in R.F. provochi una minore degradazione in termini prestazionali sulla batteria BT61 S3 rispetto al test STD. Considerando invece le perdite in termini percentuali delle capacità amperometriche caricate dei due campioni, sottoposti ai rispettivi cicli di riferimento, in funzione del numero di DoD a SoC 0% raggiunti (v. fig. 2), i valori ottenuti dimostrano che il test più degradante risulta essere quello in R.F.

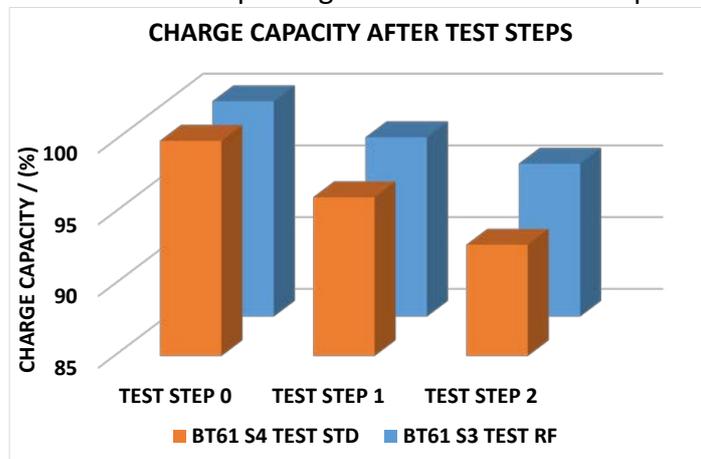


Figura 1. Capacità amperometriche caricate prima e dopo ogni singola serie di test

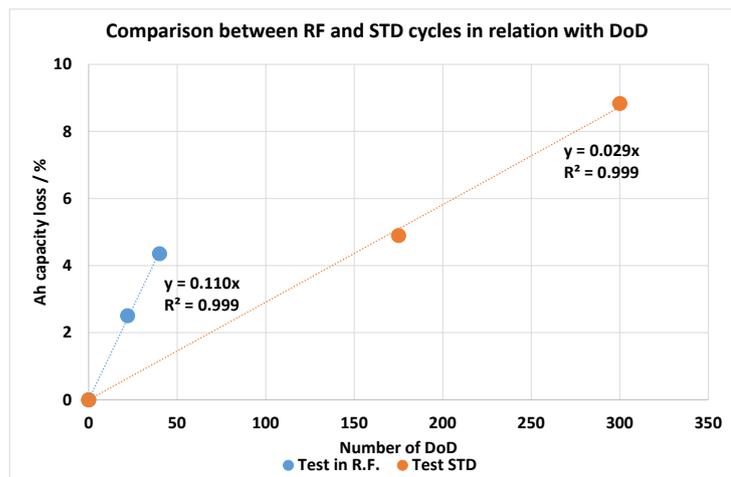


Figura 2. Capacità (Ah) persa nei cicli RF e STD in funzione del DoD

Come si può notare dalla figura 2, la pendenza riferita alla perdita di capacità del ciclo RF risulta maggiore rispetto a quella del ciclo STD. Pertanto, considerando l'effetto della profondità di scarica sulle batterie (Numero di DoD raggiunti: SoC = 0%) l'utilizzo in applicazioni di regolazione in

frequenza della batteria comporta un incremento di circa 4 volte in termini di degradazione, ovvero un minor numero di cicli complessivi operabili rispetto ad una classico ciclo standard.

Tale andamento viene confermato comparando le efficienze energetiche delle due batterie. Infatti, i dati ottenuti riportano una maggiore perdita per la batteria sottoposta al test in R.F., passando da un valore del 92,2% iniziale all'87.9% dopo la seconda serie di test, rispetto a quella sottoposta al test STD, che registra un valore iniziale del 93.2% e finale del 92.5%. La maggiore degradazione causata dal test in R.F. può essere attribuita al fatto che, la variazione nel tempo della potenza caricata e scaricata produce una continua "oscillazione" nella fase di intercalazione e de-intercalazione degli atomi di litio all'interno del materiale catodico. Questo meccanismo comporta, a sua volta, una continua modifica della struttura cristallina catodica provocandone un suo più rapido collassamento, che viene anche evidenziato dall'andamento dei profili di OCV-SOC (v. fig. 3).

Con l'obiettivo di studiare gli effetti degradativi indotti sui materiali elettrodici, per le indagini chimico-fisiche, sarà mostrato un confronto delle caratteristiche elettriche delle batterie BT61 S3 e BT61 S4, ad uno stesso stato di invecchiamento definito come pari livello di capacità persa.

In figura 3 sono riportate le curve OCV-SOC, in cui il potenziale di circuito aperto (OCV) è stato registrato in condizioni di completo rilassamento delle batterie dopo ogni scarica a differenti SOC. Per quanto riguarda la batteria BT61 S4 (v. fig. 3b), l'OCV non risente eccessivamente del livello di invecchiamento tra la condizione iniziale ed il 7% di perdita di capacità. Solo un leggero scostamento è osservabile spostandosi verso lo 0% di SOC, dove si assiste ad una più evidente riduzione del potenziale rispetto la condizione iniziale. Contrariamente, la batteria BT61 S3 (v. fig 3a), alle stesse condizioni, mostra un più chiaro scostamento della curva del potenziale rispetto lo stato iniziale nell'intero intervallo di SOC.

I fenomeni più accentuati osservati nelle curve di scarica e nei profili OCV-SOC per la batteria BT61 S3, potrebbero essere attribuiti ad alterazioni strutturali e composizionali del materiale catodico dovute alle ripetitive fasi di intercalazione e de-intercalazione del litio al suo interno per effetto del ciclo RF.

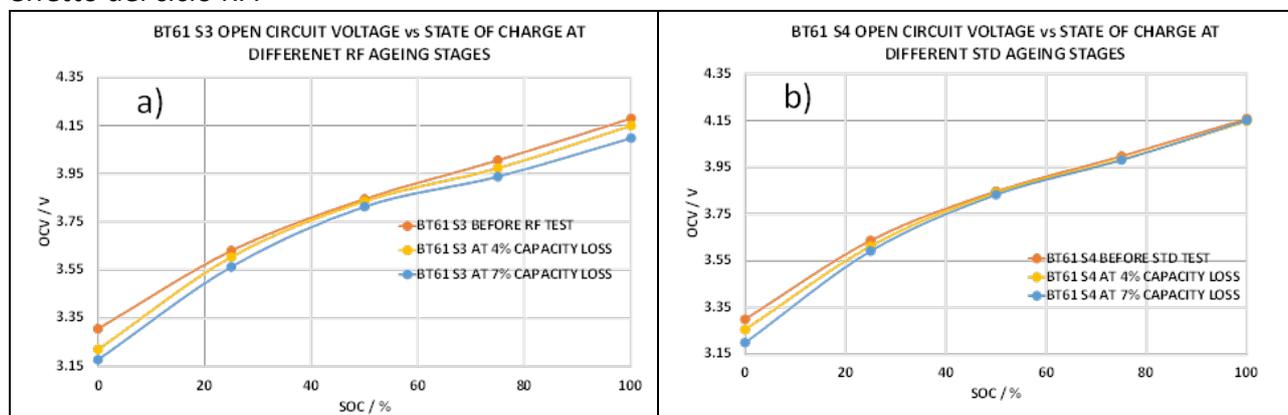


Figura 3. Caratteristiche OCV-SOC delle batterie a) BT61 S3 e b) BT61 S4 allo stato iniziale ed a differenti livelli di invecchiamento (4% e 7% di capacità persa rispetto lo stato iniziale).

Come da protocollo, analisi di impedenza complessa sono state eseguite all'inizio ed alla fine dei due cicli di prove in regolazione di frequenza e standard. Le impedenze sono state condotte a differenti stati di carica (SoC = 100%, 75%, 50% 25% e 0%) e in condizioni di circuito aperto.

In figura 4 sono riportati i diagrammi di Nyquist per entrambe le batterie, ottenuti per mezzo di spettroscopia di impedenza elettrochimica allo stato iniziale e differenti SOC. Per entrambi i diagrammi è riportata la sola regione negativa della parte immaginaria (Z''). La frequenza aumenta spostandosi da destra a sinistra nel grafico. Ai differenti SOC le due batterie mostrano spettri di impedenza paragonabili. Questo conferma che lo stato iniziale di entrambe le celle è del tutto simile.

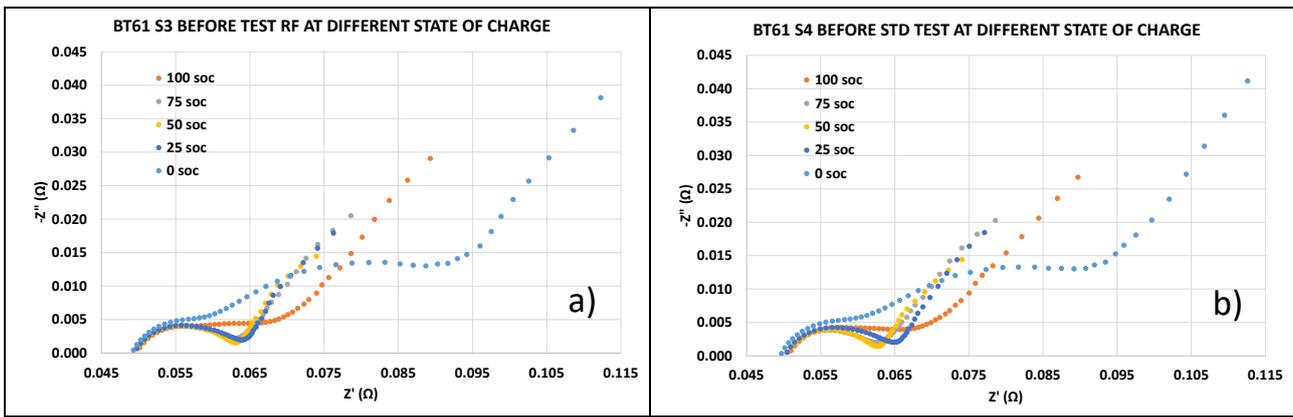


Figura 4. Analisi di impedenza complessa per le batterie BT61 S3 e BT 61 S4 prima dei rispettivi test RF e STD a differenti SoC.

Per entrambe le batterie, allo 0% SOC è possibile distinguere chiaramente due semicerchi. Il semicerchio a più alte frequenze è normalmente attribuito all'impedenza di uno strato di passivazione (solid electrolyte interphase - SEI) che si forma all'elettrodo negativo ed è indipendente dal SOC. Quello spostato verso più basse frequenze è invece attribuito all'impedenza associata ai fenomeni elettrochimici di trasferimento di carica legata principalmente a fattori cinetici come, ad esempio, la riduzione della massa attiva durante l'intercalazione del litio all'interno del catodo.

Nelle figure 5 e 6 si riportano le impedenze condotte al 75% di SoC. Dal confronto di esse risulta evidente la presenza di una forma più ovalizzata nelle impedenze condotte dopo i test. Questo andamento è attribuibile ad una parziale sovrapposizione di due distinti semicerchi. Come già discusso, il primo semicerchio potrebbe essere riconducibile alla resistenza del solid electrolyte interphase (R_{SEI}), ossia alla formazione di uno strato elettrolitico solido nel comparto anodico; il secondo alla resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}).

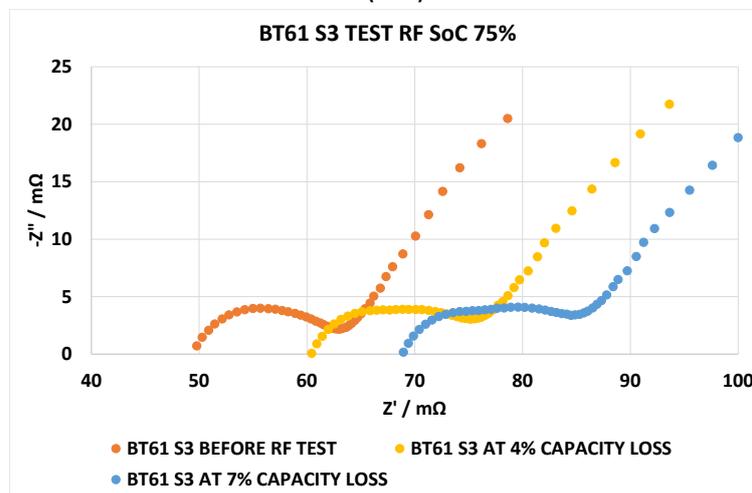


Figura 5. Analisi di impedenza complessa condotte prima e dopo il test in regolazione di frequenza della batteria BT61 S3 a SoC 75%.

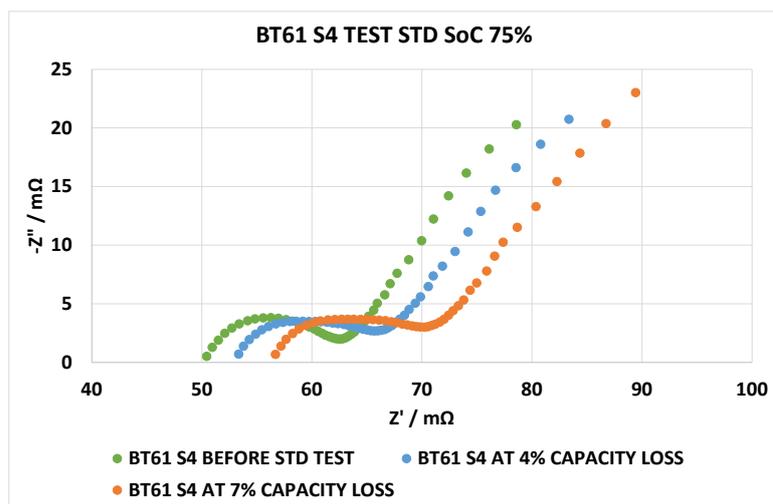


Figura 6. Analisi di impedenza complessa condotte prima e dopo il test standard della batteria BA61 S4 a SoC 75%.

Come osservabile dalle figg. 5 e 6, non si notano particolari incrementi della R_{sei} anche se questo non esclude un possibile ispessimento del relativo strato di passivazione all'anodo dovuto ai ciclaggi. Al contrario, si registrano più significative variazioni per tutte le R_{ct} con una chiara separazione dei due semicerchi, ben visibile per la batteria BT61 S3 (v. fig. 5). Un più accentuato effetto è anche evidente per quanto riguarda la resistenza serie R_s . Tra lo stato iniziale e la condizione corrispondente ad una perdita del 7% di capacità, è stato osservato un aumento complessivo di circa 19 $m\Omega$ per la batteria BT61 S3 (v. fig. 5) e di circa 6 $m\Omega$ per la batteria BT61 S4 (v. fig. 6). Tale comportamento può essere ricondotto ad una maggiore difficoltà diffusiva del litio durante la fase di intercalazione nel materiale catodico, come già discusso ed evidenziato nei profili di carica/scarica della batteria sottoposta al test in R.F.

Un altro aspetto dello studio riguarda la possibilità di ottenere valide correlazioni tra i test operati e di quantificare il coefficiente di accelerazione dei test condotti ad una temperatura più elevata (45 °C). A tal fine, per correlare i due test fra di loro bisogna analizzare alcuni parametri singolarmente. Più precisamente, la capacità amperometrica caricata in funzione della durata dei test o in funzione del numero di cicli (ovvero il numero di profondità di scarica) operati sulle due batterie. Per quanto riguarda il coefficiente di accelerazione dei test di degradazione accelerati ci si è avvalsi dei dati ottenuti dai datasheet e relativi a ciclaggi condotti a 25 °C.

Quindi, dai dati ottenuti si può evincere che:

A. considerando le capacità amperometriche caricate;

1. in funzione della durata (tempo) dei test, la batteria sottoposta al test in R.F. subisce una minore perdita in termini di prestazioni rispetto a quella sottoposta al test STD. Quindi si può affermare che in termini di un continuo e prolungato utilizzo delle batterie, operare continue cariche/scariche profonde comporta una più rapida degradazione, sempre in termini di capacità caricata, delle batterie stesse rispetto ad operare in regolazione in frequenza (scariche parziali). Questo, probabilmente, dovuto al fatto che la durata di una scarica totale in regolazione di frequenza viene operata in tempi notevolmente maggiori rispetto ad una classica scarica a corrente costante;
2. in funzione del numero di profondità di scarica operati (n° di cicli totali), la batteria sottoposta al test in R.F. subisce un decadimento di almeno 4 volte superiore. Tale fattore adimensionale si può ricavare dividendo tra loro i valori delle pendenze ottenute dal grafico di figura 2.

B. operare alla temperatura di 45 °C permette di ridurre i tempi di indagine, avendo ottenuto un fattore di accelerazione pari a 2.6.

Con riferimento al punto A.2., questo maggiore decadimento si può attribuire al fatto che la batteria sottoposta al test in regolazione di frequenza è sottoposta a maggiori picchi in termini di potenza caricata ed erogata ed è, quindi, soggetta ad una fluttuazione continua degli atomi di litio all'interno dei materiali della batteria. Con molta probabilità, i materiali che risentono di questo effetto potrebbero essere quelli catodici. La continua intercalazione e de-intercalazione degli atomi di litio all'interno delle strutture catodiche provoca, possibilmente, una più rapida degradazione di questi ultimi.

Task 1.3.2 Analisi chimico-fisiche su diversi campioni di celle litio-ione

Una volta terminate le indagini elettrochimiche le due batterie BT61 S3 (test R.F) e BT61 S4 (test STD) sono state disassemblate in glove-box e sottoposte ad indagini chimico-fisiche al fine di individuare la composizione e la morfologia dei materiali. Tali indagini sono state eseguite allo scopo di comprendere al meglio l'eventuale correlazione tra degradazione chimico-fisica e perdita di efficienza elettrica nelle analisi di life-cycle. I risultati chimico-fisici ottenuti sono stati confrontati con quelli operati in precedenza sulla batteria BT61 S2 sottoposta al solo condizionamento elettrochimico iniziale da considerare come bianco per la comparazione (v. Deliverable 1.8 e 1.9 PARR 2015). Tale batteria sarà riportata di seguito nel testo come BT61 S2 FRESH.

Al fine di poter confrontare in maniera puntuale le modifiche morfologiche dei materiali elettrodici si è preferito portare i campioni sotto test al medesimo livello di perdita di capacità. Pertanto, la batteria sottoposta al ciclo R.F., che al termine dei test iniziali di ciclaggio aveva riportato una perdita di capacità del 5%, è stata ciclata ulteriormente, fino al raggiungimento di una perdita di capacità del 7%, uguale a quella raggiunta dal campione sottoposto al ciclo STD.

Analisi XRD sui materiali catodici e anodici

Le analisi XRD (v. fig. 1) sono state condotte sia sui materiali catodici che anodici delle due batterie sottoposte ai test R.F. e STD.

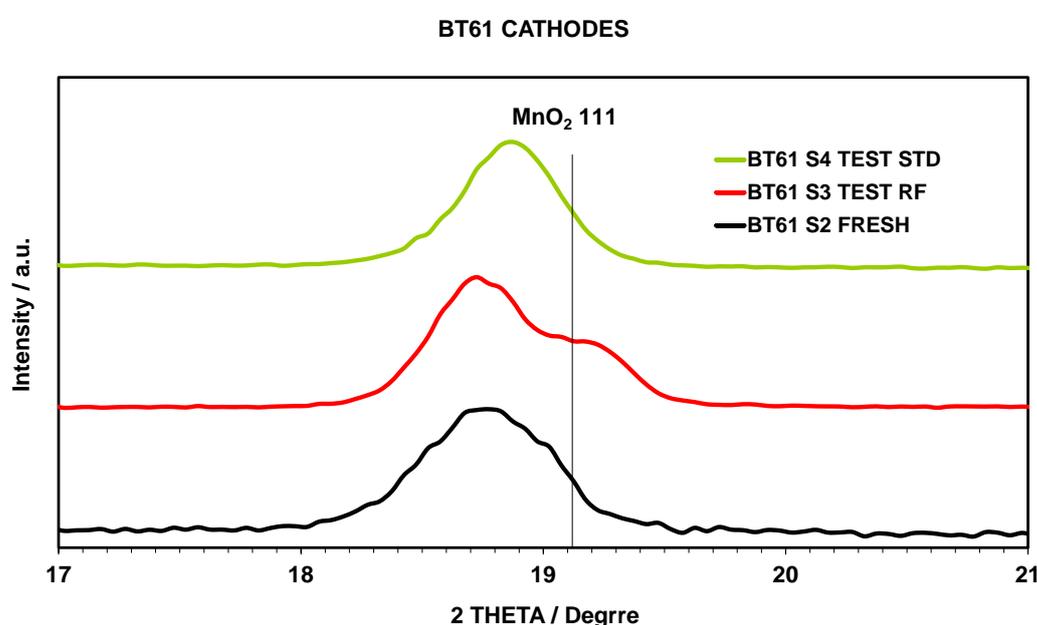
Le analisi diffrattometriche condotte sulle tre batterie confermano per tutte la composizione a base di ossidi misti $Mn_xNi_yCo_zO_n$ (con $0 \leq x,y,z \leq 1$). Più dettagliatamente, le composizioni catodiche sono a base prevalente di ossidi di NiO_2 , MnO_2 e Co_3O_4 , miscelati tra loro e con probabili inclusioni dei vari metalli all'interno delle singole matrici cristallografiche. Ad esempio, parziale inclusione di cobalto e manganese nella struttura dell'ossido di nichel.

Confrontando gli spettri XRD eseguiti sul materiale catodico delle tre diverse batterie si nota, come atteso, una marcata variazione dei profili delle batterie sottoposte ai test elettrochimici R.F. e STD. Le variazioni principali che si evidenziano per le due batterie BT61 S3 e BT61 S4, riguardano la diminuzione delle intensità relative ai picchi secondari, rispetto al profilo registrato per la batteria BT61 S2 FRESH e la presenza di uno shift (slittamento) degli stessi a valori leggermente superiori.

La diminuzione delle intensità dei picchi secondari può essere connessa con una diminuzione della cristallinità delle fasi presenti nelle matrici dei materiali catodici. Tale modifica può derivare, principalmente, dalla continua intercalazione/de-intercalazione del litio all'interno delle strutture catodiche. La diminuzione più marcata è presentata dalla batteria BT61 S4 sottoposta al test STD e di conseguenza ad un ciclaggio continuo di carica/scarica. Relativamente agli shift dei profili, questi possono essere dovuti ad una variazione nella composizione della miscela, ovvero, una progressiva diminuzione del contenuto dei singoli metalli all'interno delle singole strutture (ad es. perdita di cobalto e manganese dalla struttura del nichel ossido). Contrariamente alla diminuzione dell'intensità dei picchi, maggiore per la batteria BT61 S4, il maggiore shift si registra per la batteria BT61 S3, sottoposta al test R.F., e sembra interessare soprattutto l'ossido di manganese. Infatti,

come si può notare dalla figura 7, il profilo della batteria BT61 S3 presenta un picco più marcato a circa 19.2° correlato con il piano reticolare 111 dell'ossido di manganese. Tale differenza non si evidenzia negli altri due profili (BT61 S2 e BT61 S4) a causa della sovrapposizione dei picchi degli ossidi di nichel e manganese. Questo andamento può essere attribuibile alla dissoluzione e riprecipitazione dell'ossido di manganese dovuta alle ripetitive fasi di intercalazione e de-intercalazione del litio al suo interno per effetto del ciclo in R.F.. Conseguentemente, tale comportamento può chiarire quanto osservato sulla batteria BT61 S3 R.F. nell'analisi di OCV-SOC, per la quale si è notato uno scostamento maggiore rispetto alla batteria BT61 S4 STD. E', infatti, noto che la finestra di potenziale di lavoro, come anche il profilo di carica e scarica delle batterie al litio con anodi grafici, dipendono direttamente dalla composizione catodica delle stesse. In questo caso la dissoluzione e riprecipitazione del manganese causa una variazione nella struttura cristallografica del catodo e la conseguente variazione del potenziale catodico registrato ai diversi SOC. In sintesi, il differente comportamento dei materiali catodici è di certo funzione della tipologia di test ai quali sono state sottoposte le due batterie.

Figura 7. Particolare dell'analisi XRD sul materiale catodico delle diverse batterie



Anche le analisi XRD condotte sugli anodi hanno mostrato una variazione nelle strutture di tali componenti. In questo caso, però, non si nota una evidente differenza degli spettri dei due anodi sottoposti ai test R.F. e STD.

Le analisi diffrattometriche eseguite sull'anodo della batteria BT61 S2 FRESH e sull'anodo della batteria BT61 S3 (test R.F.). Rispetto alla batteria BT61 S2, che evidenzia la presenza di picchi attribuibili al carburo di litio Li₂C₂, la batteria BT61 S3 presenta, come la batteria BT61 S4, un picco attribuibili al carburo di litio LiC₂₄. Tale differenza può correlarsi, come atteso, ad una diminuzione delle capacità anodiche di intercalare gli ioni di litio. Questa minore intercalazione potrebbe anche chiarire la presenza, per la batteria BT61 S3, dell'ossido di litio, rilevato in quest'ultimo anodo, a causa di una maggiore quantità di litio superficiale esposto inevitabilmente all'aria durante l'analisi. Infine, per entrambe le batterie, come era da attendersi, si nota un elevato contenuto di carbone grafico.

Analisi SEM-EDX sui materiali catodici e anodici

Le analisi SEM condotte sui materiali catodici delle due batterie sottoposte ai test in R.F. (BT61 S3) e STD (BT61 S4), sono state confrontate con quelle eseguite sulla batteria FRESH (BT61 S2).

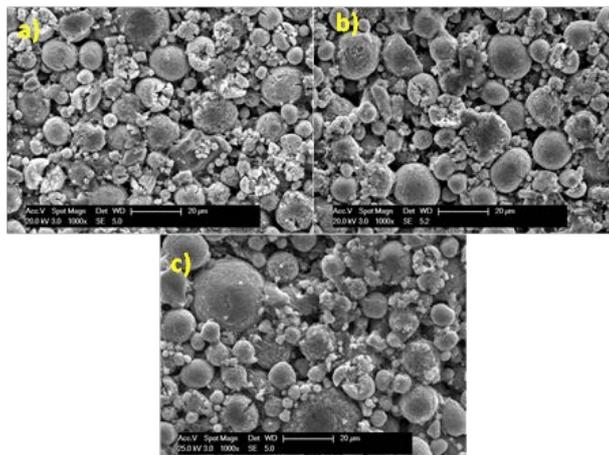


Figura 8. Analisi SEM eseguite sui materiali catodici a 1kx: a) batteria BT61 S2 FRESH; b) batteria BT61 S3 R.F.; c) batteria BT61 S4 STD;

In figura 8 si riportano le immagini relative ai catodi delle tre batterie eseguite ad un ingrandimento di 1kx. Da esse si nota la mancanza di significative variazioni nella morfologia e nella distribuzione delle particelle.

Anche le indagini condotte a più alti ingrandimenti non hanno permesso di valutare la presenza di marcate differenze tra i vari campioni, come invece rilevato nelle analisi XRD.

Le analisi EDX, ripetute su zone uguali in morfologia, non evidenziano discostamenti dalle composizioni registrate sulla batteria BT61 S2 FRESH.

Le analisi SEM sono state condotte anche sui materiali anodici delle due batterie sottoposte a indagini elettrochimiche. Anche in questo caso sia le immagini panoramiche condotte a 1kx sia quelle operate a più alto ingrandimento non hanno evidenziato rilevanti modifiche sul materiale anodico delle batterie. L'unica differenza riscontrata nelle batterie BT61 S3 R.F. e BT61 S4 STD, rispetto alla batteria BT61 S2 FRESH, è la mancanza di materiale polimerico, attribuibile al separatore interposto tra anodo e catodo, rimasto depositato sulla superficie anodica durante la fase di disassemblaggio della batteria stessa.

Conclusioni

Le analisi elettrochimiche hanno consentito di:

- affermare che il ciclo STD risulta più degradante in termini di tempo di ciclaggio rispetto a quello R.F.;
- verificare che il ciclo in R.F. determina un abbassamento dei valori di OCV maggiore e conseguentemente una perdita di efficienza energetica maggiore;
- estrapolare il fattore di accelerazione dei test condotti a temperature elevate (45 °C) rispetto a operare in condizioni normali di lavoro (25 °C) ovvero, un accorciamento dei tempi di indagine di circa 2.6 volte.

In merito alle indagini chimico-fisiche (XRD, SEM e EDX) condotte su tali materiali risulta evidente, grazie all'analisi XRD, una significativa modifica nella struttura catodica della batteria BT61 S3 R.F., ovvero, la presenza di un picco più distinto, attribuibile all'ossido di manganese, a causa di una sua possibile dissoluzione e riprecipitazione nel comparto catodico della batteria BT61 S3 R.F.. Tale processo di degradazione strutturale può chiarire i diversi risultati registrati da questa batteria, nell'analisi OCV-SOC, rispetto a quelli ottenuti dalla batteria BT61 S4 STD. Tali variazioni possono

essere ricondotte alle ripetitive fasi di intercalazione e de-intercalazione del litio al suo interno per effetto del ciclo in R.F..

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 ha riguardato la preparazione di ossidi di ferro (elettrodo negativo) 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), l'obiettivo è stato di ridurre i sovrapotenziali per le reazioni di riduzione ed evoluzione di ossigeno ed i costi associati all'utilizzo di metalli nobili. Quindi, l'attività ha avuto come obiettivo lo studio di materiali a più basso costo, preparati tramite electrospinning e costituiti principalmente da ossidi a base di cobalto, nickel, ferro supportati su nanofibre di carbone.

Un altro obiettivo è stato il design e la realizzazione di un prototipo di cella, da 25 cm² di area geometrica degli elettrodi, in grado di operare con elettrolita liquido alcalino (ad elevata concentrazione) con buone caratteristiche elettrochimiche e di stabilità.

L'attività relativa alle batterie ferro-aria ad alta temperatura (task. 1.4.3 ed 1.4.4.), l'obiettivo è stato di lavorare con una batteria allo stato solido operanti a temperatura intermedia, circa 650 °C, al fine di ridurre i fenomeni di degradazione, ed al contempo permettere l'utilizzo di interconnessioni più economiche nella prospettiva di sviluppare pile di batterie. Le batterie operanti a queste temperature possono utilizzare calore di scarto e risultano meno influenzate dalle condizioni ambientali.

Risultati conseguiti

- Messa a punto di materiali nanostrutturati per la realizzazione di elettrodi di ferro e ad aria operanti a bassa temperatura in elettrolita alcalino. (CNR ITAE)

- Ottenimento di capacità superiori a 500 mAh/gFe per l'elettrodo di Ferro. La capacità media (durante la scarica) è stata 650 mAhg-1Fe per il materiale preparato con il metodo Adams e 725 mAhg-1Fe per quello tramite ossalati. (CNR ITAE)
- Elettrodo positivo realizzato con materiali non nobili in grado di raggiungere correnti per la riduzione e l'evoluzione di ossigeno superiori a 500 mA cm⁻² in elettrolita alcalino a T < 80°C. (CNR ITAE)
- Design, realizzazione e test di due prototipi di batteria Fe-aria ad elettrolita liquido alcalino. Con il prototipo di 2° generazione, si sono raggiunte performance in termini di densità di energia di 400 Whkg⁻¹Fe e capacità di 630 mAhg⁻¹Fe in linea con gli obiettivi del progetto. (CNR ITAE)
- Dimostrate caratteristiche di ciclabilità (> 50 cicli). (CNR ITAE)
- È stata realizzata una cella planare (area attiva 1.8 cm²) ad elettrolita supportante di lantanio di gallato drogato con stronzio e magnesio (La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃-LSGM), con un elettrodo di Fe-CGO composto con 70 wt. % di Fe e 30 wt. % di CGO (1.57 mg cm⁻² di FeO). Come elettrodo ad aria è stata utilizzata una perovskite ovvero ferrite-cobaltite di lantanio drogata con stronzio (La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃-LSFCO). Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate nel range tra 500 °C e 800 °C. (CNR ITAE)
- Alla temperatura di 650 °C si ottiene energia specifica media durante i cicli di 460 Wh KgFe⁻¹e capacità specifica media di 500 Ah KgFe⁻¹. (CNR ITAE)
- Sono state registrate correnti superiori a 0.5 A cm⁻² a 0.15 V di sovrapotenziale per l'elettrodo reversibile ad ossigeno a 650 °C. (CNR ITAE)
- Alla temperatura di 650 °C si ottiene efficienza di voltaggio di circa il 73 % ed efficienza faradica del 80 %. (CNR ITAE)
- A 650 °C, è stata dimostrata un'ottima caratteristica di ciclabilità per la batteria ad ossidi solidi superiore a 100 cicli senza apprezzabile degradazione (< 2%) per i parametri di capacità, tensione media ed efficienza faradica. (CNR ITAE)
- Sviluppo di materiali avanzati di tipo MOF a base di ferro (III) sia tal quali che ibridati con materiale grafenico elettricamente conduttivo ed i rispetti ossidi. (CNR IRC).
- Ottimizzazione delle procedure di sintesi delle architetture MOF privilegiando strategie one-pot e senza utilizzo di acido fluoridrico. (CNR IRC).
- Le misure di trasporto elettrico, hanno fornito importanti indicazioni sui meccanismi coinvolti nel definire le proprietà di conduzione dei materiali di interesse.. (UNINA)

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)**

La sintesi tramite la preparativa colloidale organica consiste nella formazione di particelle colloidali tramite l'uso di acido ossalico. Il precursore di ferro, il nitrato di ferro, si solubilizza goccia a goccia in una soluzione leggermente acida (pH ≈ 6.5) di acido ossalico. Successivamente, la soluzione viene riscaldata ad 80°C e si procede alla decomposizione con H₂O₂ del complesso formato. Dopo filtrazione, lavaggio ed essiccamento, la risultante polvere viene trattata a 600 °C per 1 h in un forno ventilato per ottenere il Fe₂O₃, che si miscela in mulino planetario, come per i campioni precedentemente preparati con il metodo Adams Fusion, col carbone Ketjenblack e il Bi₂S₃ nelle proporzioni desiderate per 4 h a 100 rpm. Il materiale ottenuto è stato caratterizzato fisico-chimicamente mediante diffrazione di raggi X (XRD) e microscopia elettronica a scansione (SEM).

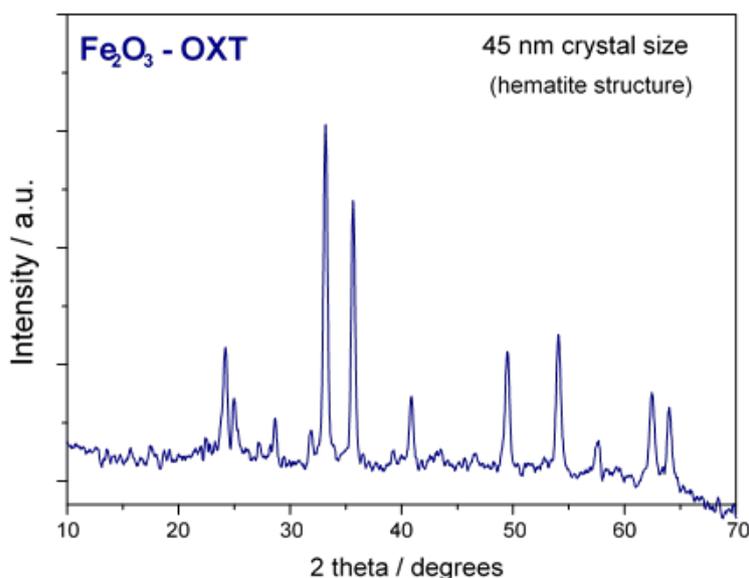


Fig. 1. Diffratogramma XRD dell'ossido di ferro sintetizzato tramite metodo colloidale degli ossalati.

In Fig. 1 si riporta il diffratogramma (XRD) del campione di ossido di ferro preparato tramite metodo colloidale degli ossalati, che mostra una struttura di tipo "ematite" con una dimensione media dei cristalliti pari a 45 nm, determinata tramite l'equazione di Debye-Scherrer e confermata anche da immagini SEM (vedi Deliverable 1.10).

Successivamente, l'attività è stata indirizzata alla preparazione di elettrodi basati sugli ossidi di ferro sintetizzati, miscelati con carbone ad elevata area superficiale, come il Ketjenblack. Il carbone è stato miscelato per via meccanica mediante macinazione in mulino planetario con l'ossido di ferro sintetizzato tramite il metodo colloidale. 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 a base di composito ossido di ferro/carbone), 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.

Per la preparazione degli elettrodi, si è miscelato il materiale da studiare con un 10 % wt. di PTFE e una certa quantità di acqua in modo tale da creare una "pasta" che è stata pressata tra due pezzi di maglia in acciaio inossidabile. La pressatura del materiale con la maglia di acciaio è stata eseguita in una pressa a 140 °C e 0.5 MPa di pressione per 15 minuti. Dopodiché, l'elettrodo è stato trattato per 10 minuti a 280 °C in un forno ventilato per favorire la penetrazione del PTFE nella struttura dell'elettrodo.

Il composito Ferro ossido/Carbone è stato preparato con i seguenti rapporti in peso: 49.5% di Fe₂O₃ (≈34% Fe); 46.5 % di Carbone; 4% dell'additivo Bi₂S₃. Queste composizione è la medesima utilizzata nel precedente PAR per l'ossido di ferro preparato con il metodo Adams Fusion, anche se non era risultata la più performante in termini di capacità ad un voltaggio di -0.75 V vs. Hg|HgO (1° plateau). In ogni caso, sono stati ripetuti i test di carica/scarica anche per il Ferro Ossido preparato con metodologia Adams Fusion, visto che è stato messo a punto un nuovo set-up elettrochimico per il test (vedi Deliverable 1.10).

In Figura 2 sono riportati gli istogrammi della capacità per gli elettrodi di ferro preparati con i due metodi (Adams ed Ossalato). Le proporzioni (il ratio) tra il ferro ed il carbone sono state quindi mantenute a 0.7,

assicurando così una elevata conducibilità elettrica agli elettrodi, ma mantenendo una voluminosità maggiore. Confrontando gli istogrammi, si può osservare che le performance in termini di capacità (durante la scarica) sono molto simili ad eccezione di qualche ciclo (7-9°) per l'elettrodo preparato con il metodo Adams, in cui si è osservato un decremento della capacità dovuto probabilmente ad un problema di lettura del potenziale con l'elettrodo di riferimento (a causa del posizionamento del capillare di Luggin).

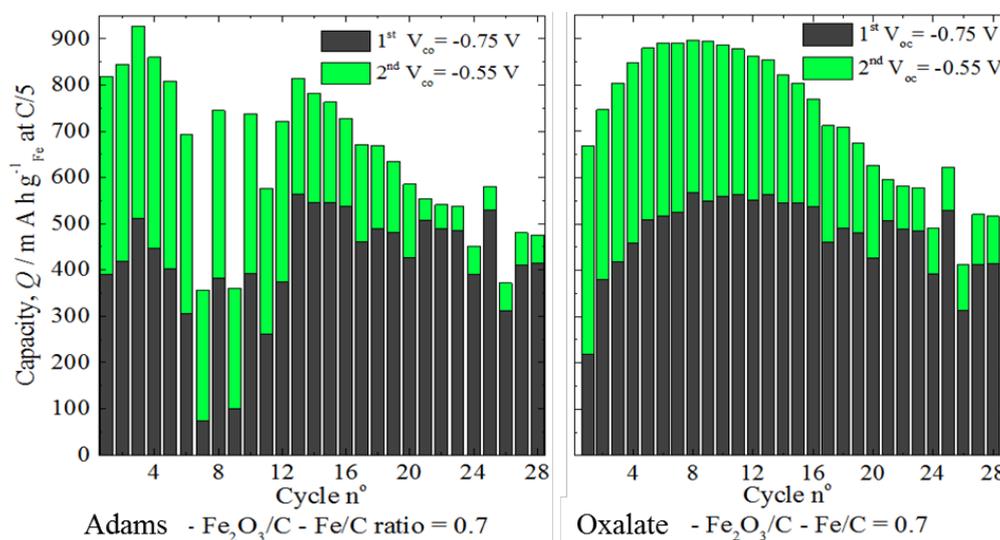


Figura 2. Capacità degli elettrodi di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$, sintetizzati tramite il metodo Adams e quello degli ossalati, ad una rate C/5 ($255 \text{ mA g}^{-1}_{\text{Fe}}$)

La capacità media (durante la scarica) è $650 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$ per il materiale preparato con il metodo Adams e $725 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$ per quello tramite ossalati. Sebbene la capacità media è più alta per l'elettrodo "Ossalato", la capacità massima è raggiunta con l'elettrodo "Adams" con circa $915 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$ in confronto con $900 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$ ottenuti con l'elettrodo "Ossalato".

Tuttavia, come precedentemente detto, le performance sono molto simili per i due metodi di preparazione. Sembrerebbe che l'elettrodo preparato con il metodo degli ossalati sia leggermente migliore probabilmente a causa del trattamento termico a 600°C che produce dimensioni dei cristalliti leggermente superiori (45 vs. 35 nm).

In ogni caso, entrambe le preparative permettono di ottenere materiali che hanno caratteristiche simili, sono facilmente scalabili e relativamente a basso costo. Con entrambi i materiali ottenuti sono stati realizzati elettrodi che hanno raggiunto capacità superiori al target del progetto ($500 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$).

Alcuni materiali carboniosi a base di nano-ossidi di ferro sono stati forniti dal partner CNR IRC di Napoli, in particolare per l'applicazione come elettrodo negativo (elettrodo di ferro). Questi materiali sono stati studiati elettrochimicamente in semicella, impiegando una cella a tre elettrodi, in configurazione simile a quella usata per la reazione di riduzione/evoluzione di ossigeno in RDE. Quindi i vari materiali sono stati depositati (con una quantità pari a $500 \mu\text{g}_{\text{Fe}} \text{ cm}^{-2}$) su un disco di carbone vetroso (Glassy Carbon, GC) e posti in una soluzione alcalina di KOH 1 M.

La figura 3 mostra le voltammetrie cicliche registrate per i vari materiali forniti. I materiali in questione sono costituiti da carbon black (CB) ricoperti da nano-ossidi di ferro a differenti percentuali (90, 60 e 40%) così denominati: CBnFM (90 wt.% nFM), CBnFM (60 wt.% nFM), CBnFM (40 wt.% nFM). Inoltre, sono stati forniti campioni costituiti da char rice husk (cRH) anch'essi ricoperti da nano-ossidi di ferro con percentuali di 88,

76 e 50% (denominati cRHnFM). Sono stati anche studiati nano-ossidi di ferro provenienti da MOF, trattati termicamente sia in aria che in azoto (FexOy(Mil) air oppure N2).

La figura 3 mostra che tutti i campioni presentano un picco principale di ossidazione a ca. -0.6 V vs. Hg|HgO riguardante l'ossidazione del ferro metallico a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ma che può comprendere anche l'ossidazione a Fe_3O_4 soprattutto se non è presente alcun additivo, come nel presente caso. Il conseguente picco di riduzione si ha a ca. -0.98 V vs. Hg|HgO. Tutti i campioni investigati presentano questi picchi, ad eccezione di quello denominato FexOy (mil) N2, che sembra non mostrarlo in particolare durante la riduzione (sembra mostrare un picco a potenziali più negativi, dove può avvenire anche l'evoluzione di idrogeno, che è una reazione parassita per questi sistemi). Le correnti più elevate sono state ottenute con i campioni di CB contenenti il 60% di nano-ossidi di ferro ed il 40%, essendo più performante quello con un quantitativo maggiore. Aumentando la quantità sino al 90% il picco risulta più piccolo, indicando che non si ha una utilizzazione completa del ferro contenuto nel campione (anche la conducibilità può essere un problema, anche se nel presente sistema di misura è meno importante viste le ridotte correnti in gioco).

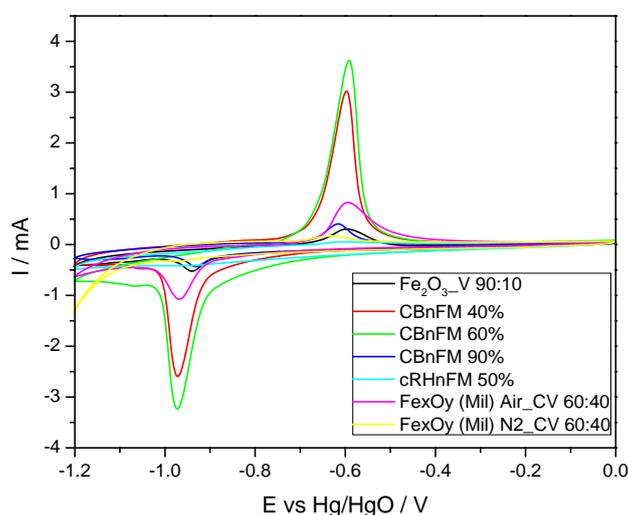


Fig. 3. Voltammetrie cicliche in soluzione acquosa alcalina (1M KOH), a temperatura ambiente, per i campioni CBnFM (90 wt.% nFM), CBnFM (60 wt.% nFM), CBnFM (40 wt.% nFM), cRHnFM (50 wt.% nFM), FexOy (Mil) Air (al 60 wt.%), FexOy (Mil) N2 (al 60 wt.%), confrontati con un Fe_2O_3 commerciale miscelato con Vulcan in rapporto 90:10 (Fe_2O_3_V 90:10).

Successivamente sono state eseguite curve di carica/scarica a densità di corrente di $\pm 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ (vedi Deliverable 1.10). Vengono confermate anche in questo caso le migliori proprietà del materiale di CB contenente il 60% di nano-ossidi di ferro, CBnFM (60 wt.% nFM), che mostra la più elevata capacità e potenziali più elevati. Le prestazioni dei campioni CBnFM risultano superiori a quelle ottenute con il campione commerciale di Fe_2O_3 miscelato con il carbone commerciale Vulcan. In particolare, se si confrontano i dati ottenuti con i due campioni aventi la medesima quantità di carbone (10%), il campione fornito da CNR IRC mostra una capacità ed un potenziale più elevati. Sfortunatamente il campione a base di char rice husk (cRH) non mostra un comportamento elettrochimico adeguato per l'applicazione come elettrodo negativo in batterie ferro-aria, così come non sembrano anch'essi performanti i campioni derivanti da MOF. Inoltre, per quanto riguarda la preparativa di co-precipitazione dei nano-ossidi direttamente su carbon felt (o cloth), questa non ha dato i frutti sperati a causa della non adeguata adesione delle nanoparticelle al substrato.

Sviluppo di strutture tipo metal organic frameworks (MOF) a base di ferro (III) del tipo MIL(Fe)

Nell'ambito dello sviluppo di batterie ferro-aria a bassa temperatura con coppie redox a base di ossidi di ferro nano-strutturati, è stata esplorata la possibilità (CNR IRC) di utilizzare materiali compositi con ossidi di ferro allo scopo di migliorare le proprietà di conducibilità elettrica senza perdere le caratteristiche che rendono gli ossidi di ferro promettenti quali possibile componentistica per elettrodi. Data la necessità di avere tali ossidi in forma nano-strutturata, le strade esplorate sono state due: l'inclusione di magnetite in forma nanostrutturata (nFM) in materiali carboniosi mediante co-precipitazione (materiali prodotti nell'ambito delle attività del PAR 2015), e la possibilità di ricorrere a strutture del tipo metal organic frameworks (MOF) a base di ferro (III) del tipo MIL(Fe). Dal punto di vista della realizzazione di elettrodi basati su ossidi nano-strutturati, il vantaggio nell'utilizzo di MOF consiste nel fatto che il catione metallico è già intrinsecamente monodisperso all'interno di una matrice carboniosa limitando l'aggregazione e i materiali sono ottenibili mediante sintesi scalabili e a basso costo. L'utilizzo efficiente di questi materiali e dei loro derivati non può prescindere da determinate caratteristiche di trasporto elettrico e di morfologia superficiale. Si sono quindi caratterizzati elettricamente e morfologicamente diversi campioni prodotti da MIL(Fe)-100 (attività svolta da UNINA); nel corso del PAR 2016-17 si è inoltre provveduto a verificare la stabilità nel tempo e per esposizione a campi elettrici e magnetici delle proprietà di trasporto dei composti a base di nFM già caratterizzati in precedenza (UNINA).

L'attività di ricerca di competenza CNR IRC nell'ambito del PAR 2016-17 ha avuto come obiettivo la sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di MOF a base di ferro (deliverable 1.13) e lo sviluppo e ottimizzazione di protocolli one-pot per l'ibridazione con materiale grafenico del tipo graphene-like (GL) layers (deliverable 1.14). La sintesi delle strutture è stata verificata mediante una accurata caratterizzazione chimico-fisica (deliverable 1.15) e sono stati ottenuti, via decomposizione termica controllata, ossidi nanostrutturati a base di ferro. Su tutti i materiali sono state effettuate misure di trasporto elettrico e di morfologia AFM da UNINA (deliverable 1.16).

Il materiale MOF di partenza scelto per la produzione degli ossidi di ferro nanostrutturati è della tipologia MIL100 (Fe) e contiene centri metallici di Fe^{3+} e come linker organico acido tribenzocarbossilico (BTC). Le condizioni di sintesi adottate permettono di ottenere architetture MOF 3D cristalline rigide tipo zeolite, con porosità permanente ed alta area superficiale (circa 1000 m^2/g). Le strategie sintetiche adottate non prevedono l'uso di acido fluoridrico (HF), reagente chimico altamente corrosivo, e permettono di ottenere cristalli di piccole dimensioni (100 nm). L'ibridazione con materiale grafenico (5 % in peso) del tipo graphene-like (GL) layers è stata ottenuta intercalando nella struttura cristallina del MOF, direttamente in fase di sintesi, un materiale della famiglia dei grafeni prodotto per demolizione a due step (ossidazione/riduzione) di un carbon black nanostrutturato e costituito da corti frammenti grafenici impilati e decorati ai lati con gruppi polari (per la maggior parte carbossilici) e con piani basali integri.

Le due MOF MIL100(Fe) e MIL100(Fe)/GL5 sono state sottoposte a trattamento termico ottenendo ossidi di ferro nanostrutturati. Sono stati utilizzati due diversi approcci sintetici:

- 1) Decomposizione termica in atmosfera inerte ($Fe_yO_x(MIL)_{N_2}$);
- 2) Decomposizione termica in atmosfera ossidante ($Fe_yO_x(MIL)_{air}$, $Fe_yO_x(MIL/GL)_{air}$).

I due approcci sono stati applicati per stabilire quali condizioni portano alla produzione di ossidi con performances migliori per la specifica applicazione.

Le misure di conducibilità dc sono state realizzate da UNINA con misure standard I-V (a temperatura ambiente) in configurazione van der Pauw a 4 contatti. I campioni basati su MIL(Fe)-100 erano in forma di polveri o di micro-grani, e sono stati assemblati su nastri di kapton o su substrati di ossidi di metalli di

transizione (le cui superfici sono particolarmente controllabili con opportuni trattamenti), entrambi isolanti e quindi non in grado di perturbare le misure di trasporto elettrico. Le immagini AFM sono state acquisite a temperatura ambiente, in modalità non-contact, su micrograni incollati su supporti di vetro. Per la verifica della stabilità, dopo un anno, dei materiali a base di nFM, si sono invece utilizzati gli stessi campioni del primo anno di attività, mentre per la stabilità della risposta elettrica dopo l'esposizione a campi magnetici (applicati tramite magnetometro della Oxford Instruments a temperatura 4.2 K) si sono utilizzati campioni in polveri assemblate su nastri di kapton. Le misure di spettroscopia di impedenza su campioni derivanti da MIL(Fe)-100 sono state realizzate in una configurazione raziometrica standard, con l'ausilio di un amplificatore Lock-in per l'alimentazione in tensione ac (1-100 kHz) e la misura (ampiezza e fase) della corrente risultante, sugli stessi campioni utilizzati per le misure di conducibilità elettrica. Le misure di conducibilità elettrica dc (σ) sui materiali a base di MOF hanno mostrato che il precursore MIL(Fe)-100 risulta isolante nei limiti di sensibilità e del rapporto segnale-rumore della strumentazione e della configurazione utilizzate. Ciò non stupisce, perché i composti MOF sono generalmente dei buoni isolanti o conduttori debolissimi. L'effetto dei trattamenti eseguiti per ricavare dal precursore i materiali per le applicazioni, invece, rende conduttivi i campioni, a diversi livelli. Il trattamento di combustione in aria o di pirolisi in azoto conferisce ai materiali una debole conduttività (σ dell'ordine dei nS/m), probabilmente come conseguenza della rottura e ridefinizione della struttura cristallina che rende isolanti le MOF. La successiva inclusione in Graphene-like (GL) layers produce invece un notevole aumento di conducibilità elettrica, di 3-4 ordini di grandezza quando il GL è del 5%. Nel fare ciò, risulta importantissimo il fatto che la nano-struttura sia preservata anche nel campione con GL: le misure AFM mostrano infatti una superficie caratterizzata da grani nanometrici (10-50 nm sono le dimensioni laterali tipiche, con altezza di qualche nm) sia per il campione con GL che per quelli senza. Un successivo processo di combustione in aria del composto con GL riporta il materiale in uno stato di "bassa" conducibilità. Come per la combustione del precursore, il fenomeno può essere interpretato in termini di "rimozione" della parte carboniosa, che però nel caso del campione con GL era la responsabile dell'aumentata conducibilità. Anche questa osservazione, dunque, conferma l'importanza dei layer di GL per ottenere soddisfacenti caratteristiche conduttive.

È ragionevole pensare che i valori di conducibilità elettrica stimata siano una sottostima del valore di σ "intrinseco" dei materiali: il carattere granuloso a livello macroscopico (polveri di decine o centinaia di micron) dei campioni esaminati implica probabilmente un ruolo rilevante della interconnessione di questi grani.

Le caratteristiche I-V dei materiali misurati sono essenzialmente ohmiche nell'intervallo di tensioni applicate (fino a 10 V in valore assoluto), con tuttavia un leggero scostamento dalla linearità per le tensioni più elevate sul campione con GL per le tensioni maggiori applicate. Una siffatta caratteristica può essere spiegata con la presenza di un meccanismo di tunnel tra grani che si affianca alla conduzione all'interno di ciascun grano: la conducibilità diventa maggiore quando la tensione è sufficientemente elevata da permettere un efficiente passaggio di elettroni da un grano all'altro. Sui tre campioni più resistivi è stato anche osservato un transiente nella corrente che scorre quando si applica una tensione dc: la corrente che inizialmente scorre quando viene applicata la tensione diminuisce col tempo, raggiungendo (dopo un tempo dell'ordine di qualche secondo) un valore minore rispetto al valore iniziale (nel caso di questi tre campioni, la diminuzione è stata dell'ordine del 30-40% del valore iniziale). Si può ipotizzare un accumulo di cariche sui bordi dei grani: dopo un transiente iniziale dominato dal trasporto intra-grano, una parte dei portatori sarebbe bloccata dal meccanismo meno efficiente di comunicazione tra grani, in una sorta di circuito RC equivalente, con i bordi di grani adiacenti che contribuiscono a realizzare dei capacitori.

Le misure di spettroscopia di impedenza su questi campioni forniscono chiare indicazioni sulla natura del trasporto. I dati acquisiti sono facilmente interpretabili con un classico circuito equivalente di Randles. In

breve, il risultato più evidente è un gran contributo di fenomeni diffusivi all'impedenza dei campioni meno conduttivi, il che dimostra come il singolo grano di questi campioni sia effettivamente intrinsecamente poco conduttivo. Altresì, un'analisi semi-quantitativa conferma il fatto che i grani conferiscono un forte comportamento capacitivo al trasporto.

I campioni a base con nFM sono stati prodotti, presso l'istituto CNR IRC, da Carbon-Black (CB) e da char ottenuti da carbonizzazione di biomasse (pula di riso, rice husk, cRH). Le misure di conducibilità elettrica su questi materiali hanno fornito due importanti informazioni. La prima, è che l'effetto di puro aging (non quindi dovuto a ciclabilità di utilizzo in batterie) non si è avvertito sulla conducibilità elettrica dc dopo circa un anno (i valori misurati sono consistenti, all'interno degli errori sperimentali, con quelli precedentemente ricavati). La seconda è una conferma del fatto che l'aggiunta di nFM nei precursori carboniosi di queste due famiglie non ha un effetto rilevante sulle proprietà di conducibilità elettrica. Sulla famiglia CB il valore di conducibilità è minore di un fattore circa 3 rispetto al precursore, e poi risulta debolmente o per nulla dipendente dalla percentuale specifica di nFM (all'interno dell'intervallo esplorato); nella famiglia cRH non possiamo nemmeno affermare di aver rilevato un cambiamento sostanziale nella conducibilità passando dal precursore al composto con nFM. Una possibile spiegazione è che i nano-cristalli di nFM si dispongano a "decorare" i grani di dimensioni maggiori di CB e cRH piuttosto che realizzare una vera inclusione (come avviene invece tra MIL e GL): i cammini di conduzione tra le unità carboniose risultano quindi preservati, o quasi. Per questi campioni si è anche verificato che le proprietà di conduzione elettrica non risultano in alcun modo affette dall'esposizione a cicli di magnetizzazione e smagnetizzazione.

Infine, un ultimo test è consistito nel realizzare semplicissimi dispositivi ad effetto di campo coi materiali studiati nel corso del progetto. Non si è osservato alcun effetto di campo su tutti i materiali studiati e per tutte le tensioni di gate esplorate (nell'intervallo da -100 V a + 100 V). Se da un lato questo risultato non si presta alla manipolazione delle caratteristiche elettriche dei materiali, dall'altro conferma la stabilità delle stesse. In conclusione, le attività del CNR IRC nell'ambito del PAR 2016-17 hanno mostrato che è possibile sintetizzare con strategie scalabili, one-pot, a basso costo ed ecocompatibili (soluzioni acquose, assenza di acido fluoridrico) architetture 3D di tipo MOF a base di ferro (III) ibridate con grafeni elettricamente conduttivi. Dalle architetture MOF sono stati ottenuti con successo i rispettivi ossidi nanostrutturati.

Le misure realizzate da UNINA hanno mostrato che le procedure di sintesi includendo materiali carboniosi conferiscono agli ossidi di ferro sintetizzati proprietà di conduzione elettrica, preservando la consistenza di nano-struttura (come evidenziato dalle misure AFM). In particolare, il materiale ricavato dall'inclusione di Graphene-like (GL) layers in MOF a base di ferro ha mostrato i risultati più incoraggianti, anche con appena il 5% di GL. Sia le misure di conducibilità in continua che quelle spettroscopiche evidenziano l'importanza dei processi microscopici di diffusione e la formazione di capacità ai bordi di grano per le proprietà elettriche macroscopiche. Infine, sui campioni già studiati nel primo anno di attività non è stato evidenziato un significativo degrado delle proprietà dovute al solo "invecchiamento": anche questo è un risultato molto positivo, considerato che i tempi di degrado dovuti ai cicli di utilizzo di elettrodi in batterie sono di questo stesso ordine di grandezza.

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)

L'attività per il PAR 2016-17 è stata focalizzata sulla ottimizzazione dei catalizzatori a base di Cobalto, in modo da ottenere una struttura spinello unica (Co_3O_4) supportata su CNF, utilizzando il metodo

dell'elettrospinning. In questo caso, dopo l'ottenimento della fase mista Co-CoO (vedi PAR2015), il catalizzatore è stato sottoposto ad un trattamento ossidativo in aria a 350°C, a seguito del quale la struttura spinello (Co_3O_4) è stata ricavata. Il trattamento termico a 350°C ha provocato la riduzione del quantitativo di carbone nel catalizzatore (da 80% a 62-64%), in quanto a quella temperatura il carbone inizia ad ossidarsi formando CO_2 (che si evolve).

Il catalizzatore è stato caratterizzato chimico-fisicamente tramite analisi termica (TGA-DSC) in aria, microscopia elettronica in trasmissione (TEM), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), diffrazione a raggi X (XRD) e misure di porosità.

Al fine di identificare la temperatura di ossidazione idonea per ottenere una struttura ben definita di Co_3O_4 (spinello), le analisi TGA e DSC sono state effettuate sul campione intermedio CoO-Co/CNF in atmosfera d'aria. I profili TGA e DSC del campione CoO-Co/CNF (vedi deliverable 1.10) mostrano un primo picco a circa 350 °C che può essere attribuito all'ossidazione delle specie Co. Un secondo picco in un intervallo di temperatura 380-450 °C è dovuto alla decomposizione delle nanofibre di carbonio. Pertanto, il trattamento termico in aria a 350 °C per 30 minuti è considerato il giusto compromesso per ottenere l'ossidazione delle specie Co evitando la combustione totale delle nanofibre di carbonio. La percentuale di ossido presente nel campione Co_3O_4 /CNF è di circa 36 wt.%. Come detto precedentemente, il più alto contenuto di Co_3O_4 rispetto al campione CoO-Co/CNF (contenente il 20% di CoO-Co) è dovuto ad una parziale decomposizione delle nanofibre di carbonio che si verifica durante il processo di ossidazione a 350 °C.

Lo spettro XRD, riportato nella figura 4, presenta i picchi relativi alla struttura cubica dello "spinello". La dimensione dei cristalliti, calcolata dalla formula di Scherrer, è di circa 9 nm.

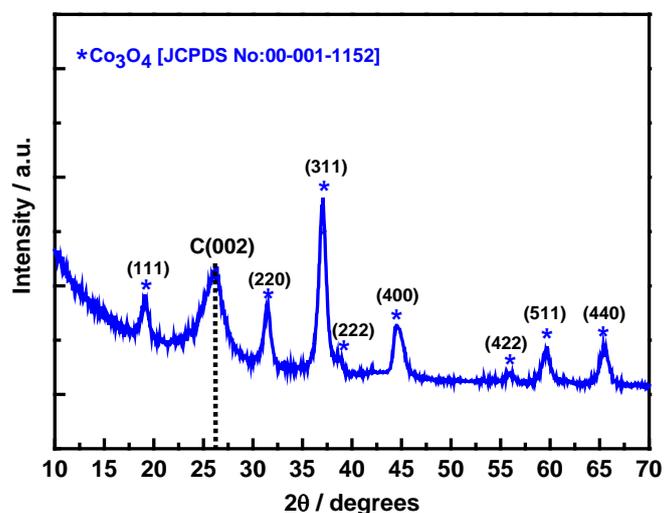


Fig. 4. Diffrattogramma (XRD) del Co_3O_4 /CNF.

L'attività dell'elettro-catalizzatore verso le reazioni di evoluzione dell'ossigeno e di riduzione dell'ossigeno è stata valutata in una soluzione alcalina mediante esperimenti in elettrodo a disco rotante (RDE). La figura 5 mostra le curve di voltammetria lineare (LSV) a 1600 rotazioni/min in una soluzione 1 M KOH saturata di O_2 per l'elettro-catalizzatore Co_3O_4 /CNF rispetto a un catalizzatore precedentemente studiato, CoO-Co/CNF, e a materiali costituenti lo stato dell'arte: per l'ORR, Pt/C e, per l'OER, IrO_2 .

Entrambi i materiali a base di cobalto presentano quasi lo stesso potenziale di onset, 0.92 V vs. RHE, del Pt/C (solo 3 mV più positivo). Questo è un risultato notevole per un catalizzatore non appartenente ai metalli nobili. Inoltre, lo spinello $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ raggiunge una densità di corrente limite paragonabile a quella di Pt/C, e significativamente superiore al $\text{CoO-Co}/\text{CNF}$.

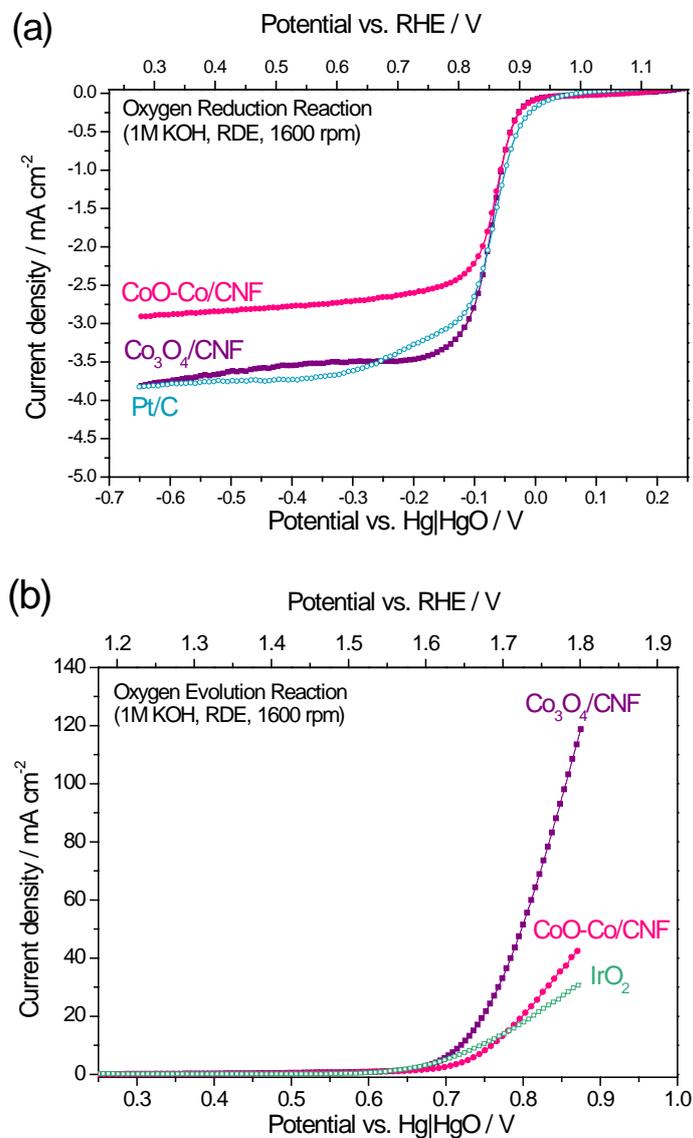


Fig. 5. (a) Curve di polarizzazione per la reazione di riduzione dell'ossigeno e (b) per l'evoluzione di ossigeno per il catalizzatore dalla struttura spinello $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ comparate con quelle ottenute per il $\text{CoO-Co}/\text{CNF}$ e i riferimenti costituiti da metalli nobili (Pt/C e IrO_2).

L'attività del materiale dalla struttura spinello è stata anche valutata in un elettrodo a diffusione gas (GDE) per testare il catalizzatore in condizioni più realistiche. Le polarizzazioni sono state eseguite nello stesso range di potenziali degli studi RDE. Inoltre, è stato effettuato uno studio di durabilità consistente in un test di cronopotenziometria di 21 ore a -80 mA cm^{-2} . L'attività del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ è stata valutata prima e dopo il test, come mostrato nella figura 6a. Durante il test di cronopotenziometria (Fig. 6b), il potenziale mostra un comportamento stabile (si mantiene tra 0.72 e 0.68 V vs. RHE). Prima della fine del test (dopo circa 18 ore di esperimento), si è verificata una interruzione della corrente; successivamente, il potenziale è salito di circa

40 mV. L'attività del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ (figura 6a) in termini di potenziale migliora leggermente dopo il crono-test, mostrando la notevole stabilità del catalizzatore.

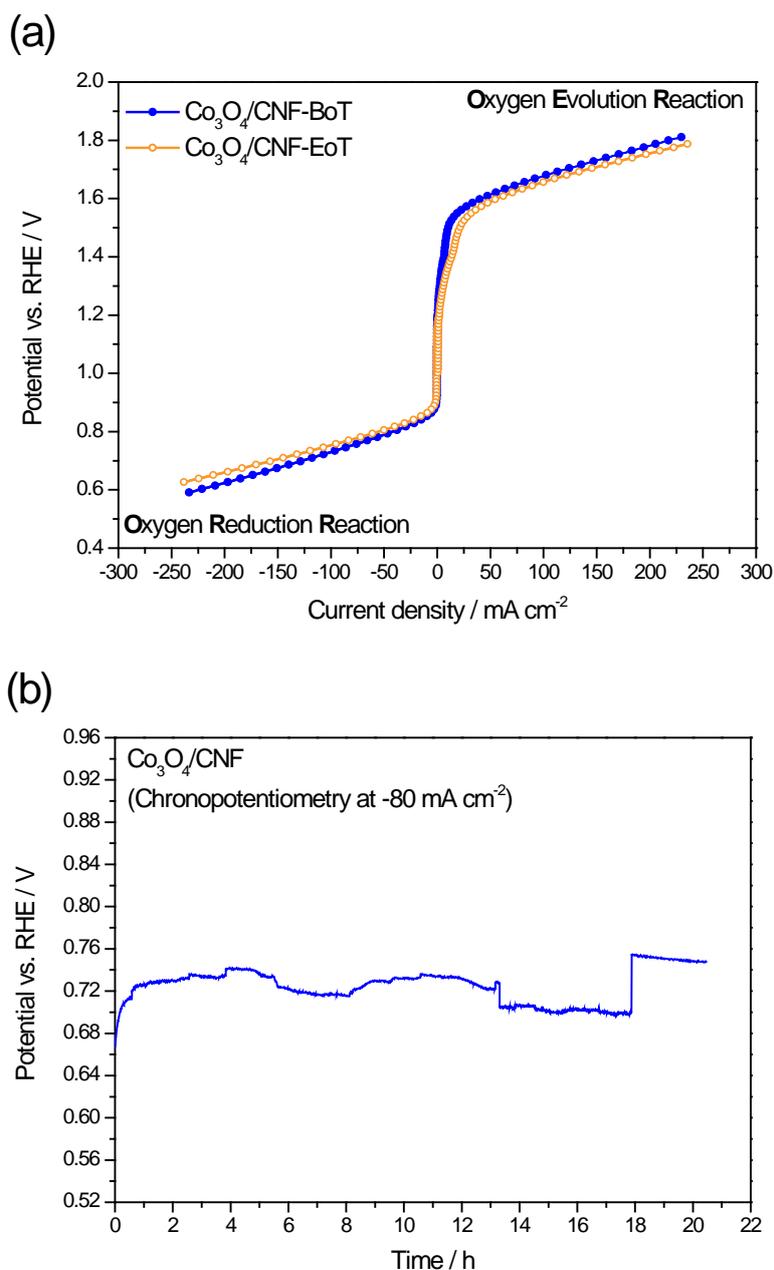


Fig. 6. (a) Curve di polarizzazione in configurazione GDE ottenute sul materiale $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ in una soluzione 6M KOH, all'inizio (BoT) ed alla fine (EoT) del test cronopotenziometrico. Scan rate: 5 mVs^{-1} . (b) Test cronopotenziometrico a -80 mA cm^{-2} flussando O_2 .

Altri metalli di transizione, come Ni e Fe, possono sostituire parzialmente o totalmente gli atomi di Co nella struttura dello spinello Co_3O_4 , introducendo livelli elettronici nella band-gap, migliorando così la conducibilità elettronica. I siti attivi per la reazione di evoluzione dell'ossigeno in tali elettro-catalizzatori sono gli atomi di Co in un coordinamento ottaedrico degli ioni di ossigeno. Gli orbitali del Co ed i livelli energetici corrispondenti sono quindi influenzati dal forte campo cristallino così come dai vicini atomi di Ni o Fe che contribuiscono alla densità degli elettroni del Co attraverso un effetto di donazione di elettroni. Su questa base, si è deciso di sintetizzare tramite la medesima preparativa (elettrospinning, come nel caso del catalizzatore di NiCoOx/CNF riportato nella precedente relazione del PAR 2015, seguito dal trattamento

ossidativo, come nel caso del Co_3O_4) due campioni, sempre con una struttura spinello unica, il $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ ed il $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$. Questi materiali sono stati caratterizzati tramite XRD, TGA, TEM, XPS e analisi di porosità (vedi Deliverable 1.10); i risultati sono stati analizzati in confronto con il $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$.

I vari materiali a base di Cobalto presentano tutti la strutture "spinello" cubico. Le dimensioni medie dei cristalliti sono state determinate dall'equazione di Debye-Sherrer, risultando abbastanza differenti per i tre campioni in esame (vedi tabella 1).

Tabella 1. Dimensione dei cristalliti per i vari campioni dalla struttura spinello.

Sample	Crystallite size (nm)
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$	8.6
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$	12.3
$\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$	2.9

I catalizzatori sono stati caratterizzati elettrochimicamente in configurazione GDE, e sono stati confrontati con i catalizzatori a base di metalli nobili che costituiscono lo stato dell'arte.

La fig. 7 mostra le curve di polarizzazione dei catalizzatori con struttura spinello e del Pd/C e Pt/C come riferimento, 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 con in particolare con il $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ ed il $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ 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, per il catalizzatore $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ è stato ottenuto ad un potenziale simile a quello del Pt/C e maggiore rispetto al Pd/C per la ORR (quindi risulta più performante), mentre per la OER si è ottenuto un miglioramento della prestazione con tutti i catalizzatori a base di Cobalto con struttura spinello rispetto sia al Pt/C che al Pd/C (vedi fig. 7).

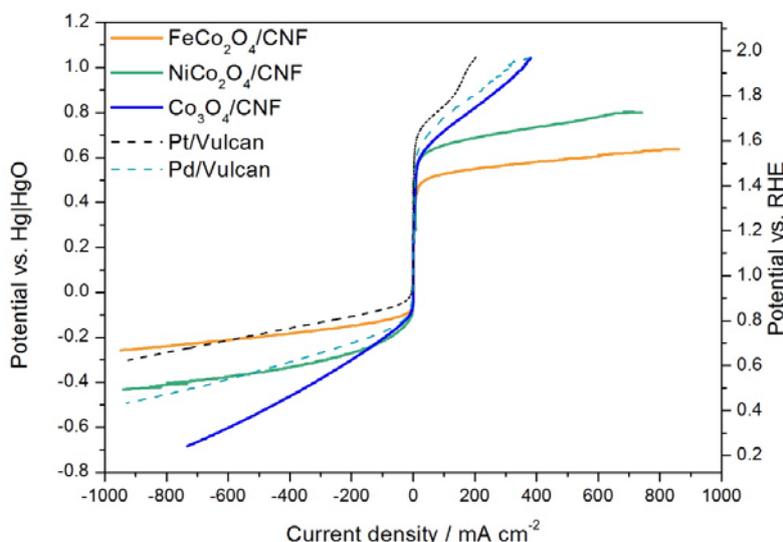


Fig. 7. Curve di polarizzazione in configurazione GDE per i catalizzatori $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ in confronto con il Pt/C e Pd/C di riferimento, in una soluzione 6M KOH.

Nel contempo, sono stati valutati anche dei carboni alternativi alle CNF, preparati dall'Istituto IRC-CNR di Napoli, basati su scarti di biomasse. Sono stati preparati dei catalizzatori composti costituiti da perovskite LSFCO e carboni forniti da IRC-CNR, e confrontati elettrochimicamente, tramite esperimenti in RDE, con il composito LSFCO-carbone Vulcan (commerciale).

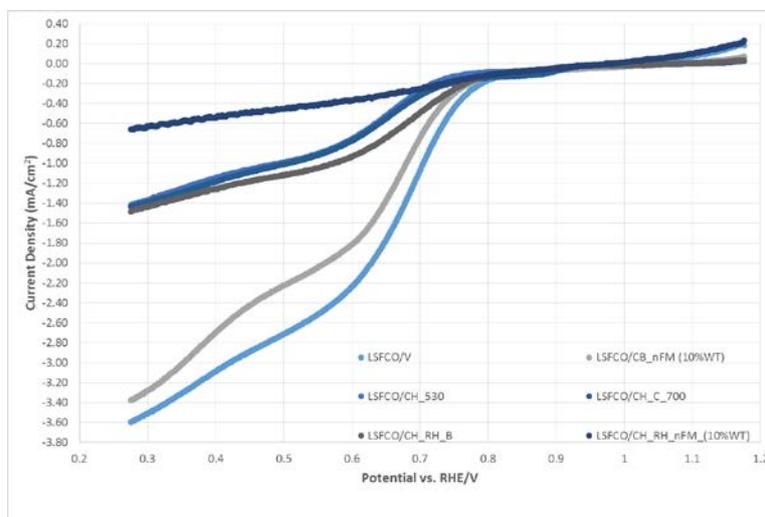


Fig. 8. Confronto elettrochimico in RDE (per la ORR) tra catalizzatori di LSFCO supportati su Carboni differenti (V=Vulcan commerciale; CB_nFM (10%)=Carbon Black/nano ferromagnetite 10%wt; CH_530=Char cellulosa annealing 530°C; CH_C_700=Char cellulosa annealing 700°C; CH_RH_B=Char rice husk base treated; CH_RH_nFM(10%)=Char rice husk/nano ferromagnetite 10%wt.). Carico di LSFCO sul glassy carbon pari a 50 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Dalla figura 8 si evince che il catalizzatore LSFCO miscelato con il carbone Vulcan commerciale risulta il più attivo per la reazione di riduzione dell'ossigeno, visto che presenta un potenziale di onset più elevato e raggiunge correnti anch'esse più elevate. Tuttavia, il catalizzatore miscelato con CB_nFM (10%) ha dato prestazioni similari, anche se leggermente inferiori. Anche nel precedente programma PAR2015 i supporti a base di CB avevano dato buone prestazioni, al contrario di quelli a base di "char rice husk" e "char cellulosa" che anche in questo caso non hanno dato i risultati sperati. Bisogna però tenere in conto che questi carboni sono a bassissimo costo e le proprietà possono essere ulteriormente modificate ed indirizzate verso l'applicazione desiderata.

Gli stessi catalizzatori sono stati testati anche per la reazione di evoluzione dell'Ossigeno. La figura 9 mostra le curve a confronto.

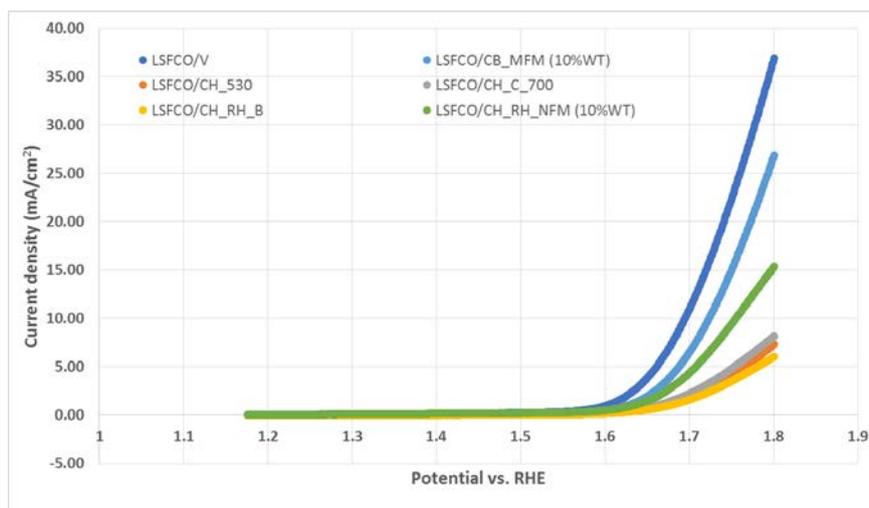


Figura 9. Confronto elettrochimico, riguardante la reazione di evoluzione di O₂, tra catalizzatori di LSFCO supportati su Carboni differenti (V=Vulcan commerciale; CB_nFM (10%)=Carbon Black/nano ferromagnetite 10%wt; CH_530=Char cellulosa annealing 530°C; CH_C_700=Char cellulosa annealing 700°C; CH_RH_B=Char rice husk base treated; CH_RH_nFM(10%)=Char rice husk/nano ferromagnetite 10%wt.). Carico di LSFCO sul glassy carbon pari a 50 µg cm⁻².

Come si può notare dalla figura 9, anche in questo caso, per la reazione di evoluzione di ossigeno (OER), il catalizzatore miscelato con il carbone Vulcan commerciale ha dato i risultati migliori, sia in termini di potenziale di onset che di corrente massima. Il catalizzatore miscelato con il CB_nFM (10%) si è mostrato il migliore tra quelli forniti. Sicuramente la presenza della ferromagnetite può contribuire al miglioramento delle prestazioni per l'evoluzione dell'ossigeno in quanto questi ossidi di metalli di transizioni sono ampiamente usati per catalizzare questa reazione.

Il campione FexOy (Mil) N2 (al 60 wt.%), proveniente da MOF e trattato termicamente in N₂, contenente il 40% di carbone Vulcan, aggiunto successivamente, che non aveva dato prestazioni significative come elettrodo negativo, ha dato risultati incoraggianti per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) (vedi Deliverable 1.10).

Prototipo di cella

La batteria Ferro-Aria di 1° generazione riprende i concetti riportati in letteratura [Journal of Electrochemical Society, 164 (6) A1148-A1157 (2017)]. Il dispositivo è concepito per operare secondo uno schema che vede due catodi simmetricamente disposti rispetto all'anodo, lungo l'asse longitudinale della batteria. Inoltre, il componente che ospita l'elettrodo di ferro ha anche il compito di contenere l'elettrolita liquido. Due ulteriori componenti hanno il compito di tenere in posizione l'elettrodo anodico. La figura 10 mostra l'esploso della batteria con ogni suo componente indicato.

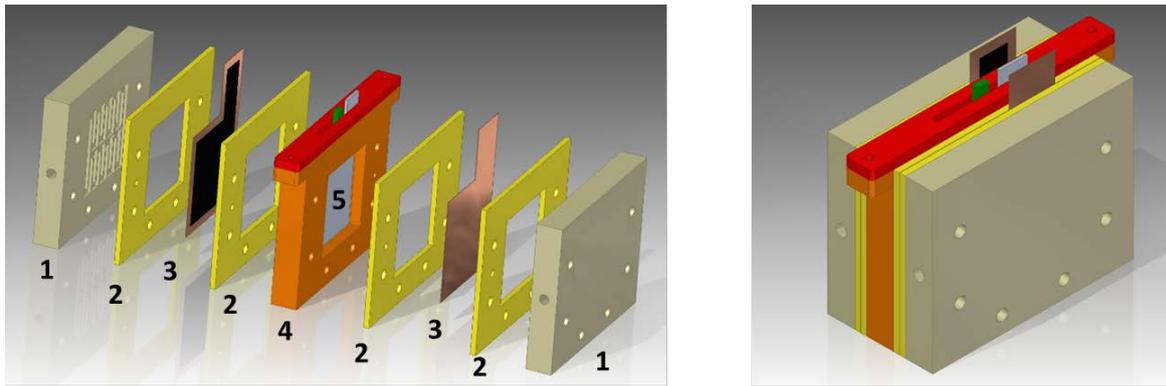


Fig. 10. Batteria Fe-Aria, prototipo di 1° generazione prodotto con tecnica di stampaggio 3D in ABS e Fibre Naturali – 1) FLOW FIELD; 2) GUARNIZIONE; 3) ELETTRODO D'ARIA; 4) PORTA ELETTRODO DI FERRO; 5) ELETTRODO DI FERRO.

Completato il design, un fornitore esterno ha provveduto alla realizzazione dei componenti a mezzo stampa 3D, realizzandolo in materiale ABS. In Fig. 11 è visibile l'accumulatore realizzato.

Le parti realizzate, probabilmente a causa della tecnica di realizzazione (stampa 3D) hanno presentato difetti di planarità e porosità del materiale. In particolare nel caso dell'ABS la struttura non risulta planare, l'elettrolita fuoriesce dal serbatoio a causa della scarsa tenuta dei piatti con il risultato che la struttura collassa dopo pochi giorni di funzionamento (vedi Deliverable 1.11).

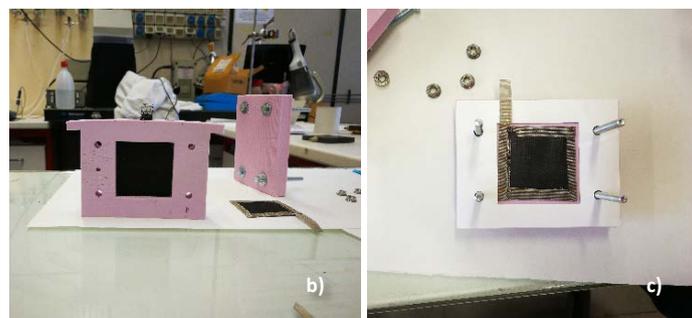
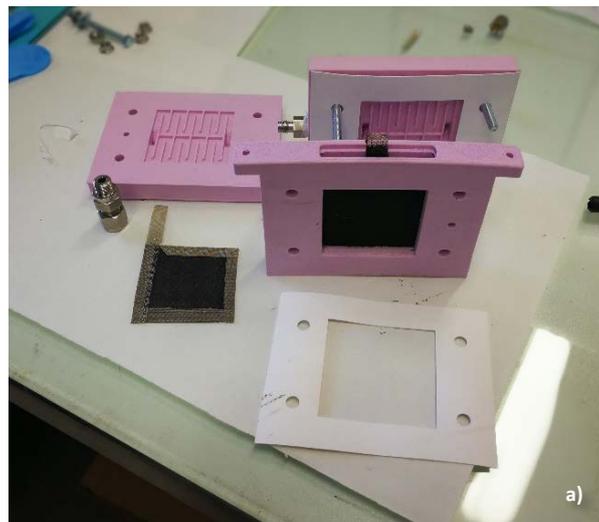


Fig. 11. Viste varie del dispositivo realizzato: a) vista generale dei componenti e degli elettrodi con l'anodo in sede, b) particolare del piatto anodico con elettrodo di ferro, piatto catodico con tiranti in sede ed elettrodo aria c) particolare guarnizione, elettrodo aria e tiranti in sede.

Alla luce dei difetti riscontrati con questo tipo di materiale e di lavorazione si è deciso di realizzare un nuovo prototipo in materiale PTFE con la tecnica del Computer Numerical Control (CNC). La progettazione è stata indirizzata verso un nuovo design di cella, più semplice da assemblare, soprattutto riguardo al lato anodico, più maneggevole e con una uniforme distribuzione perimetrale dei tiranti di serraggio. Il prototipo è stato concepito per potere operare in diverse configurazioni; lato catodico, oltre al percorso a serpentina già previsto per la Revisione precedente e rimasto invariato, sono state realizzate due ulteriori configurazioni, una a catodo aperto, per l'alimentazione passiva e una che prevede l'adduzione dell'aria in una camera priva di serpentina. Il piatto anodico consta di due configurazioni: la prima prevede solo una sede per il mantenimento in posizione dell'elettrodo, la seconda, invece, anche la possibilità di aggiungere l'elettrolita nel comparto. Tutte le parti sono state progettate tramite software 3D di progettazione meccanica e realizzate in Teflon per fresatura.

In Fig. 12 è possibile osservare la vista dell'assemblato chiuso (sx) ed esplosa (dx), in particolare, i componenti sono rappresentati nelle loro posizioni di funzionamento, insieme a una rappresentazione degli elettrodi anodico e catodico. La differenza principale rispetto alla versione precedente consiste in una maggiore linearità di montaggio (tutti gli elementi sono impilati e trattenuti dai tiranti) e in un minor numero di parti.

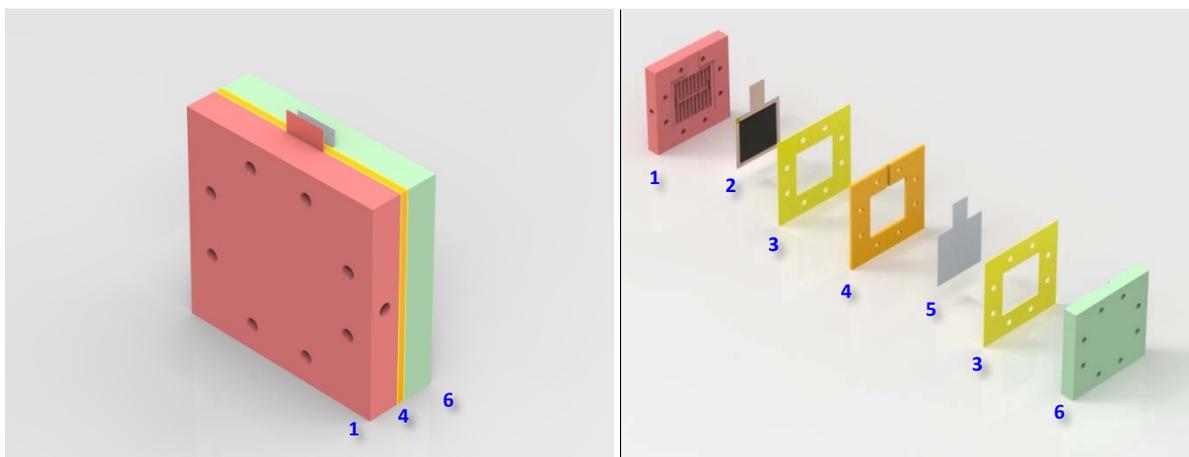


Fig. 12: Vista assemblata (sx) ed esplosa del prototipo virtuale di 2° generazione: piatto catodico (1), elettrodo aria (2), guarnizione (3), serbatoio (4), elettrodo di ferro (5), piatto anodico (6).

Completata la fase di controllo, un fornitore esterno ha provveduto alla realizzazione dei componenti a mezzo fresatura. In Fig. 13 è visibile l'accumulatore realizzato.

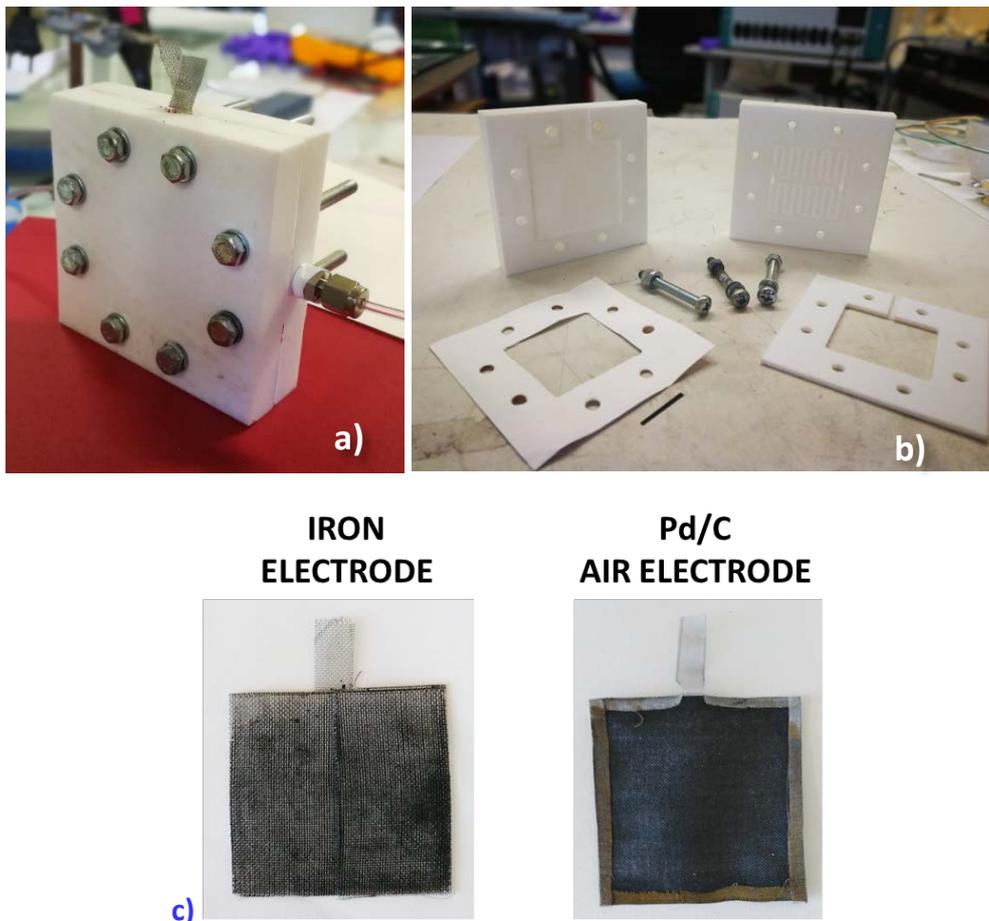


Fig. 13. Viste varie del dispositivo realizzato: a) in configurazione completa pronta per i test, b) da sx in senso orario: piatto anodico, piatto catodico, serbatoio, tiranti e guarnizione, c) Elettrodi.

Le parti realizzate non hanno presentato problemi di carattere dimensionale o di planarità.

La batteria realizzata con fresatura a controllo numerico (CNC) in PTFE contenente un singolo elettrodo aria di 30% Pd/V montato in parallelo con l'elettrodo Ferro è stata riempita con una soluzione di KOH 6 M come elettrolita. Un flusso d'ossigeno è stato alimentato continuamente nel flow field della cella ad una velocità di $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Per valutare la capacità specifica della cella singola e la densità di energia, si è operata dapprima una carica galvanostatica completa ad una corrente pari a 0.075 C seguita da una scarica galvanostatica sempre alla stessa corrente. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente (25°C). In figura 14 viene riportato il profilo galvanostatico delle prove eseguite. Dai dati ottenuti è emerso che il prototipo ha permesso di ottenere una capacità specifica di $630 \text{ mAh/g}_{\text{Fe}}$ e una densità di energia pari a $400 \text{ Wh/kg}_{\text{Fe}}$, in linea con il target del progetto.

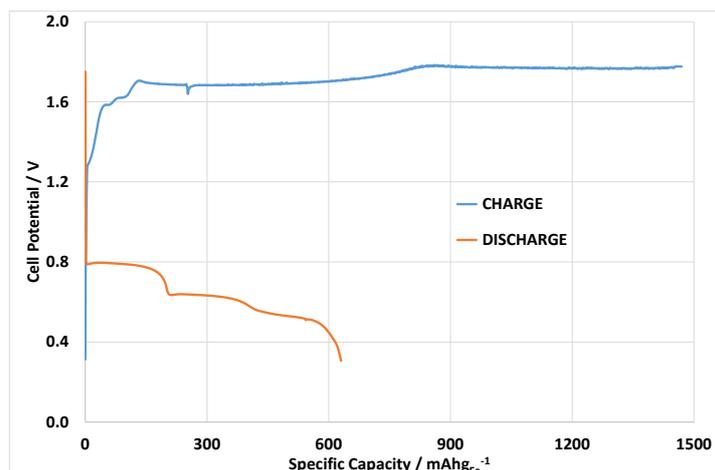


Fig. 14. 1° Ciclo di carica-scarica – prototipo di 2° generazione

Nell'ottica di investigare la durata della cella, questa è stata valutata operando 50 cicli a densità di corrente costante di 10 mA cm^{-2} . Anche se la capacità di carica della cella rimane alta durante i cicli (vedi Deliverable 1.11), la cella presenta fenomeni di degradazione nei primi cicli, dovuta alla passivazione delle particelle di ferro, alla loro dissoluzione dall'elettrodo, a causa della formazione di bolle di H_2 . Inoltre, anche la stabilità nel tempo dell'elettrodo ad aria deve essere migliorata. In conclusione possiamo riassumere quanto descritto nel seguente modo: sono stati sintetizzati ed investigati vari materiali per l'elettrodo ad aria. In particolare, formulazioni con struttura cristallografica di tipo "spinello" a base di ossido di Cobalto (Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , FeCo_2O_4) supportate su nanofibre di carbone, preparate per elettrospinning, hanno dato prestazioni al di sopra del target di progetto sia per la reazione di riduzione che di evoluzione dell'ossigeno (bifunzionale). Anche la stabilità di questi materiali è stata studiata tramite misure di polarizzazione e cicli di corrente, dimostrandosi adatta per le applicazioni come elettrodi ad ossigeno per batterie Fe-aria.

Per quanto riguarda l'elettrodo di Fe, si può concludere che una appropriata struttura cristallografica (ematite) associata ad una dimensione dei cristalliti di circa 35-50 nm è necessaria per ottenere capacità elevate. Sono state messe a punto due preparative che permettono di ottenere materiali con caratteristiche simili, facilmente scalabili e relativamente a basso costo. Con entrambi i materiali ottenuti sono stati realizzati elettrodi che hanno raggiunto capacità superiori al target del progetto ($500 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$).

In quest'anno di attività sono stati realizzati due prototipi di batteria Fe-aria ad elettrolita liquido alcalino. Con il prototipo di 2° generazione, si sono raggiunte performance, in termini di densità di energia, di $400 \text{ Whkg}^{-1}_{\text{Fe}}$. L'elettrodo di Ferro ha raggiunto capacità di $630 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{Fe}}$ a 0.075C . Anche se la capacità di carica della cella rimane alta durante i cicli, la cella presenta fenomeni di degradazione nei primi cicli, dovuta alla passivazione delle particelle di ferro, alla loro dissoluzione dall'elettrodo, a causa della formazione di bolle di H_2 . Inoltre, anche la stabilità nel tempo dell'elettrodo ad aria deve essere migliorata. A tal fine è in previsione il test dei materiali a base di ossidi dalla struttura spinello per migliorare appunto la ciclabilità. In futuro è anche necessario implementare il design della cella e degli elettrodi per migliorare l'accesso dei reagenti e l'eliminazione dei prodotti di reazione, al fine di ottimizzare le performance della cella.

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

La batteria ferro-aria, basata sulla configurazione di una cella a combustibile ad ossidi solidi, è proposta nella seguente figura (Fig. 15). Inoltre, nelle immagini SEM sono state riportate le interfacce anodo-elettrolita ed elettrolita-catodo.

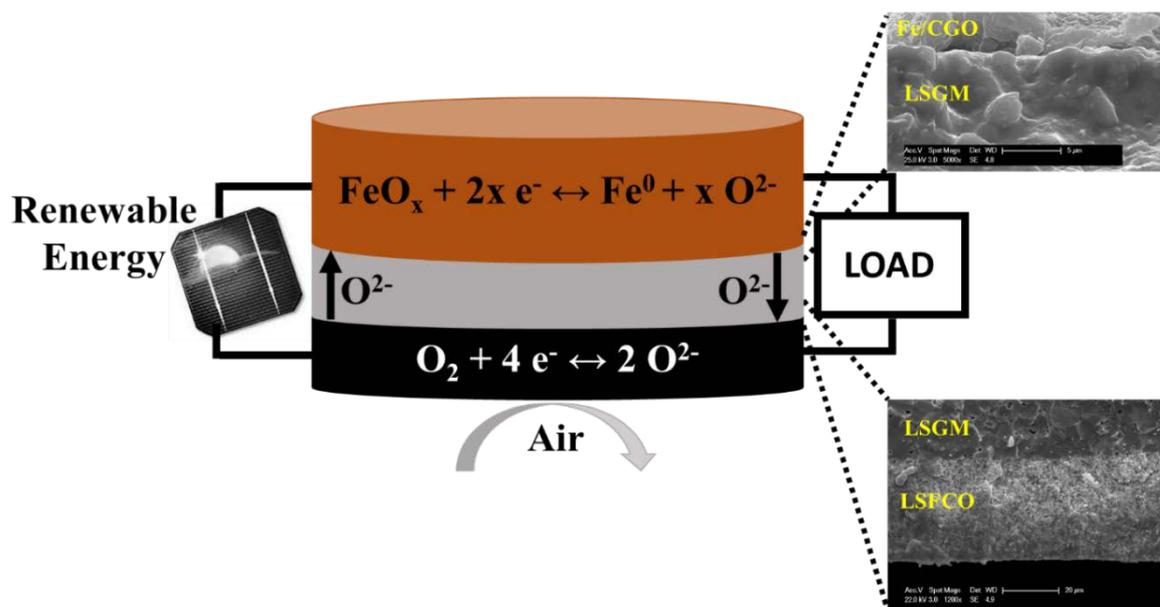


Fig. 15. Configurazione ed immagini SEM delle interfacce della batteria ferro-aria a stato solido

È stata realizzata una cella planare (area attiva 1.8 cm^2) ad elettrolita supportante di lantanio di gallato drogato con stronzio e magnesio ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ -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 lantanio drogata con stronzio ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ -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). Quattro fili d'oro sono stati utilizzati per le misure di corrente e potenziale secondo 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.

Nella figura seguente, è stato riportato il diagramma di diffrazione a raggi X eseguito sull'interfaccia anodo-elettrolita della cella, prima dei test elettrochimici. È ben evidente la presenza su tale interfaccia di ferro, ossido di ceria-gadolinia e lantanio di gallato drogato con stronzio e magnesio.

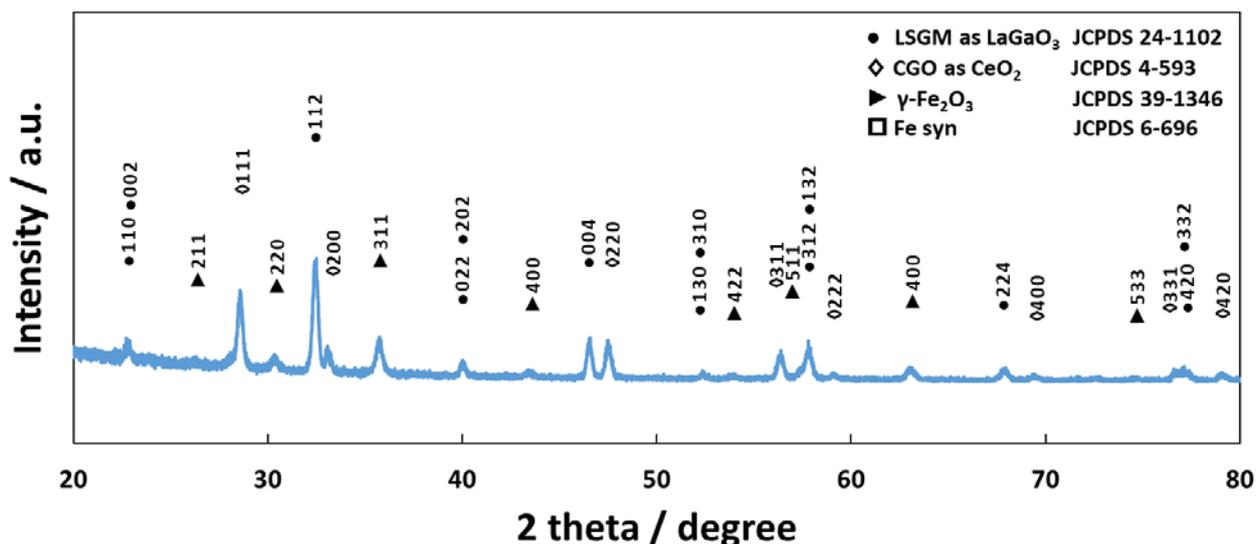
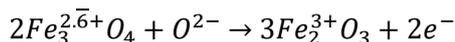
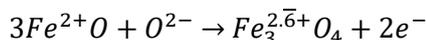
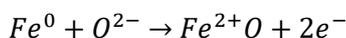


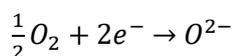
Fig. 16 Diffrazione a raggi X dell'interfaccia anodo-elettrolita prima dei test elettrochimici.

Inizialmente è stata effettuata una fase di condizionamento della cella ad 800 °C, per attivare la batteria attraverso la formazione di ferro metallico ad una temperatura in cui le reazioni cinetiche sono relativamente veloci.

A questa temperatura, sono presenti differenti stati di ossidazione del ferro in stato di carica della batteria, come di seguito riportato:



Mentre all'elettrodo positivo la reazione che avviene è la seguente:



Dopo la fase di condizionamento, sono stati effettuati test elettrochimici di carica e scarica a 650 °C, 600 °C, 550 °C e 500 °C. La carica e la scarica sono state effettuate con una corrente specifica di 1.4 A g⁻¹, con tensione di taglio alto a 2 V e basso a 0.25 V, per evitare sia un danneggiamento della batteria che una scarica profonda. Inoltre, sono stati impostati tempi limite di carica e scarica di 25 min. Ad ogni temperatura sono stati effettuati numerosi cicli di carica-scarica (10-100) per verificare gli effetti di degradazione.

A 650 °C sono stati effettuati 100 cicli di carica e scarica, di seguito sono riportati i risultati in termini di capacità ed energia specifica, efficienza di voltaggio e efficienza faradica (Fig. 17).

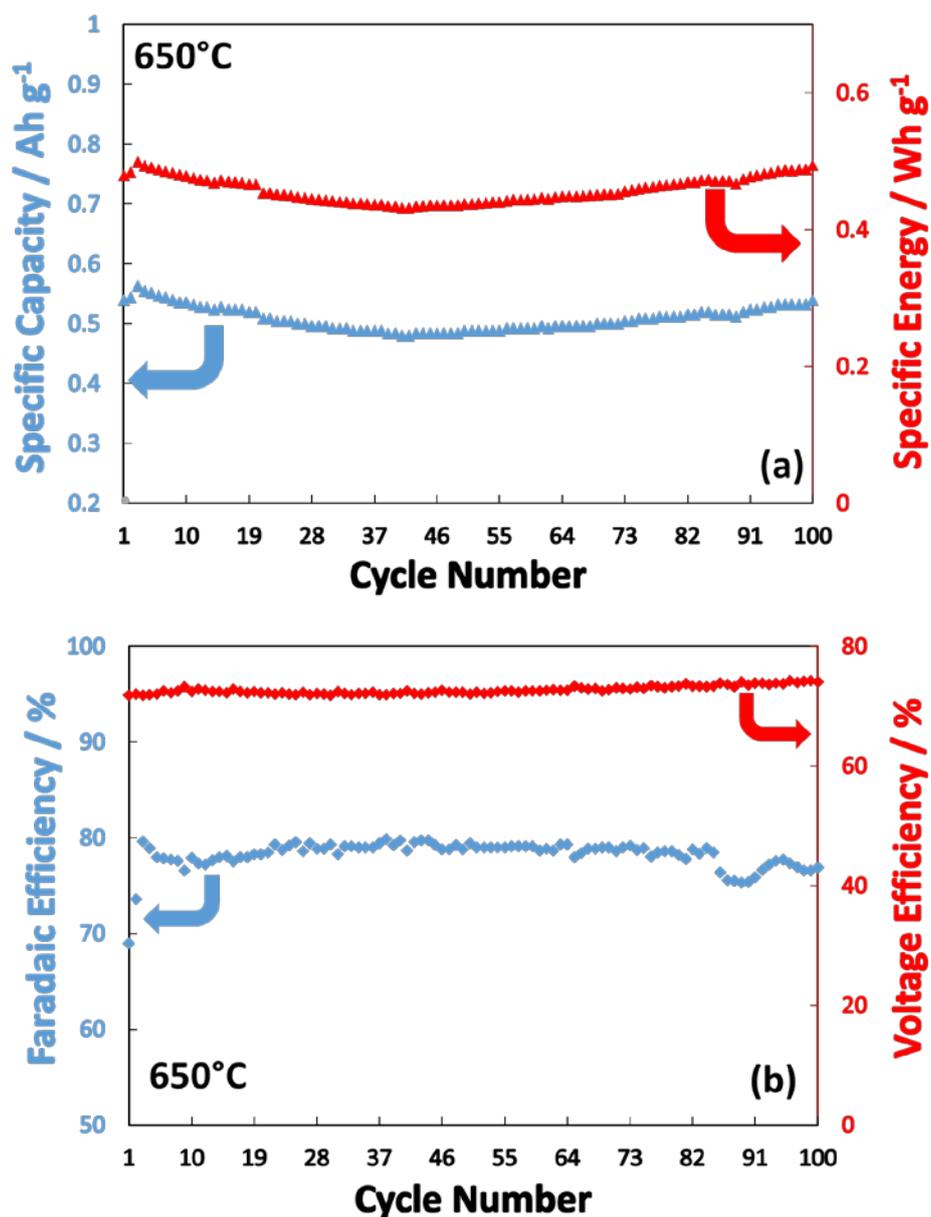


Fig. 17. Capacità specifica ed energia specifica (a) ed efficienza faradica e di voltaggio (b) al variare dei cicli a 650 °C.

A 650 °C, è stata dimostrata un'ottima caratteristica di ciclabilità per la batteria ad ossidi solidi superiore a 100 cicli senza apprezzabile degradazione (< 2%) per i parametri di capacità, tensione media ed efficienza faradica.

Anche a 600 °C è stata testata la ciclabilità, sono riportati il primo ciclo completo di carica e scarica ed il ventiseiesimo.

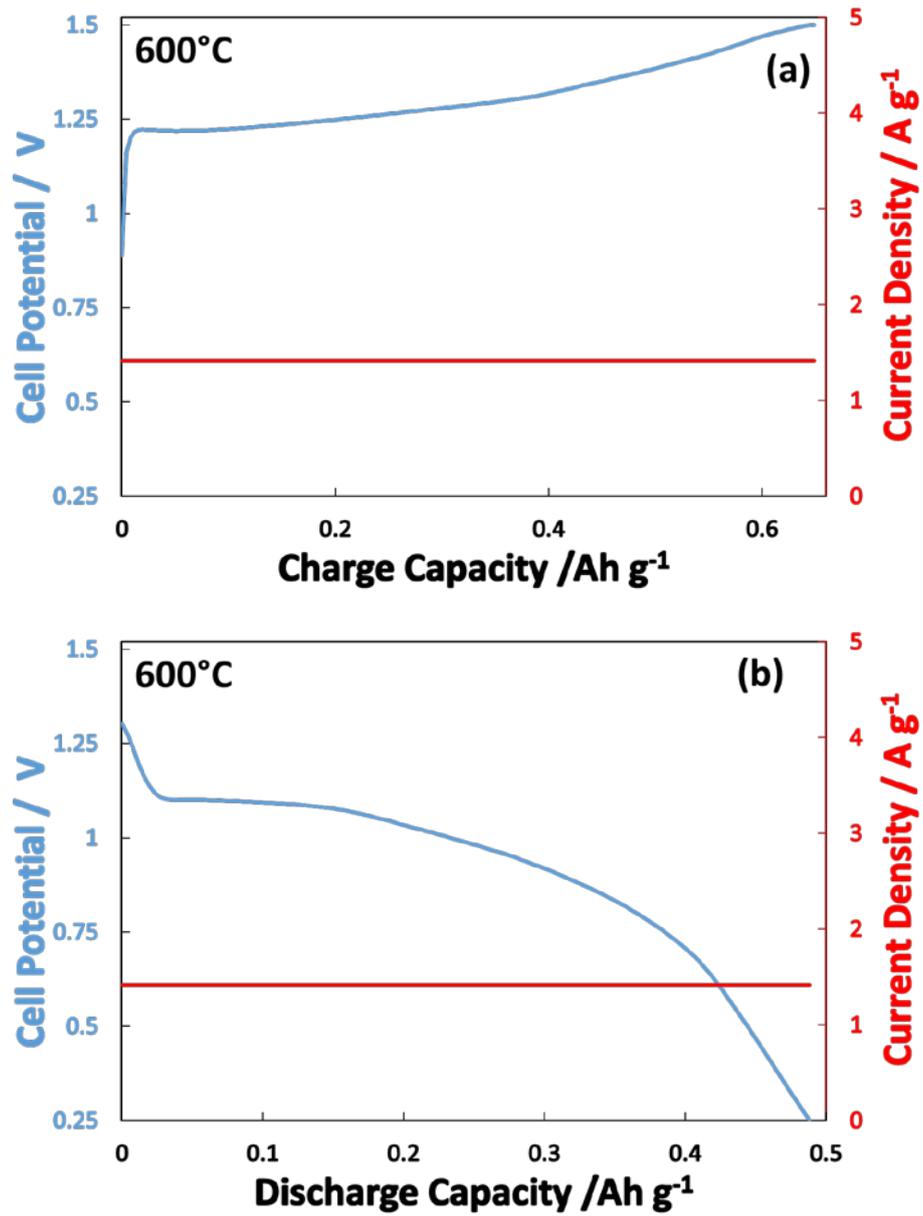


Fig. 18. Primo ciclo di carica (a) e scarica (b) rispetto la capacità a 600 °C.

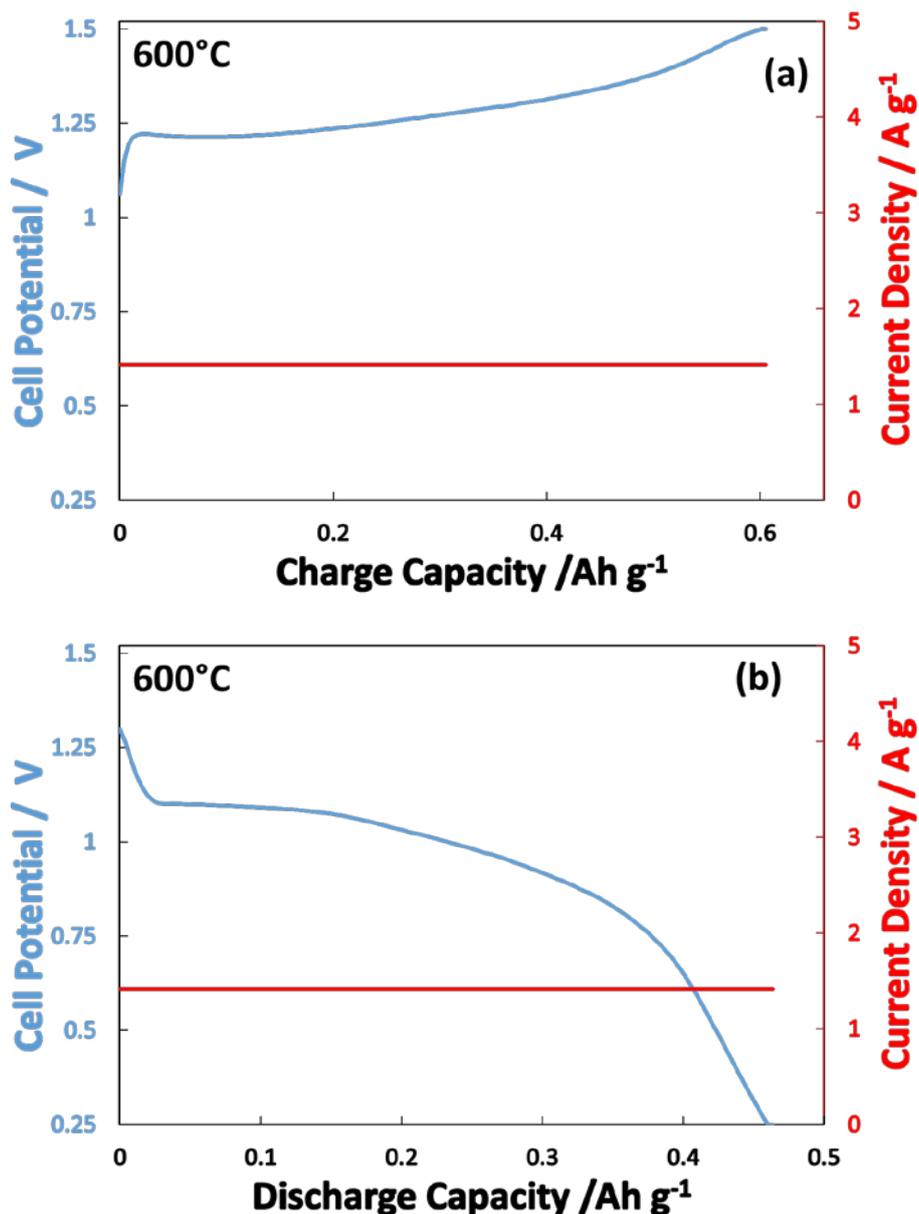


Fig. 19. Ciclo di carica (a) e scarica (b) rispetto la capacità a 600 °C dopo 25 cicli.

Come si può notare dai grafici riportati precedentemente, a 600 °C al primo ciclo si ha una capacità di carica di oltre 0.6 Ah g⁻¹ e di scarica di circa 0.5 Ah g⁻¹. Mentre, nell'ultimo ciclo riportato la capacità di carica è minore di 0.6 Ah g⁻¹ e quella di scarica circa 0.45 Ah g⁻¹. Si nota, quindi, come la degradazione, in termini di capacità di scarica, sia trascurabile.

Anche a 550 °C e 500 °C sono stati effettuati cicli di carica-carica, con parametri di test analoghi a quelli riportati precedentemente.

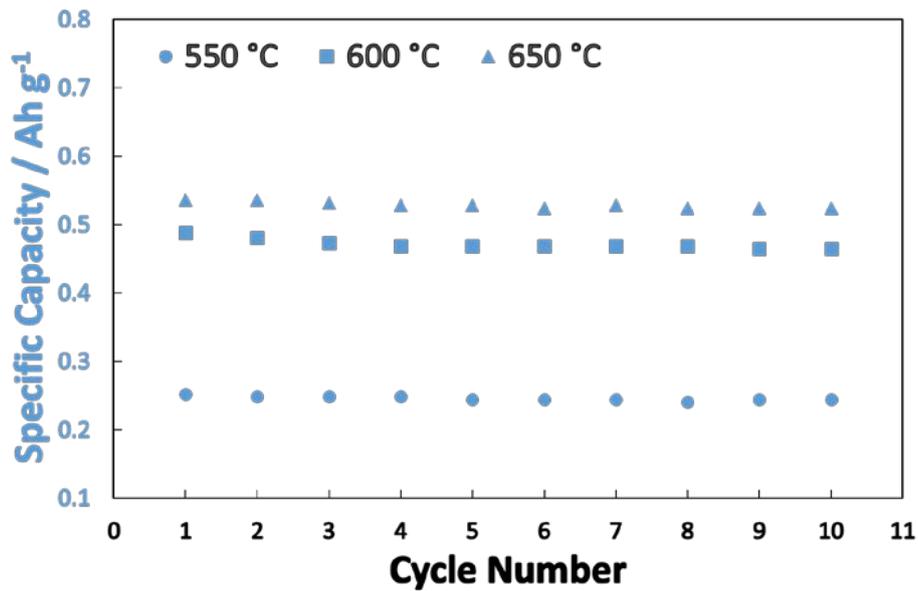


Fig. 20. Confronto della capacità specifica a 550-600-650 °C al variare del numero di cicli.

Confrontando la capacità specifica della batteria alle temperature di funzionamento si nota come a 650 °C il valore sia più elevato e nel contempo anche stabile.

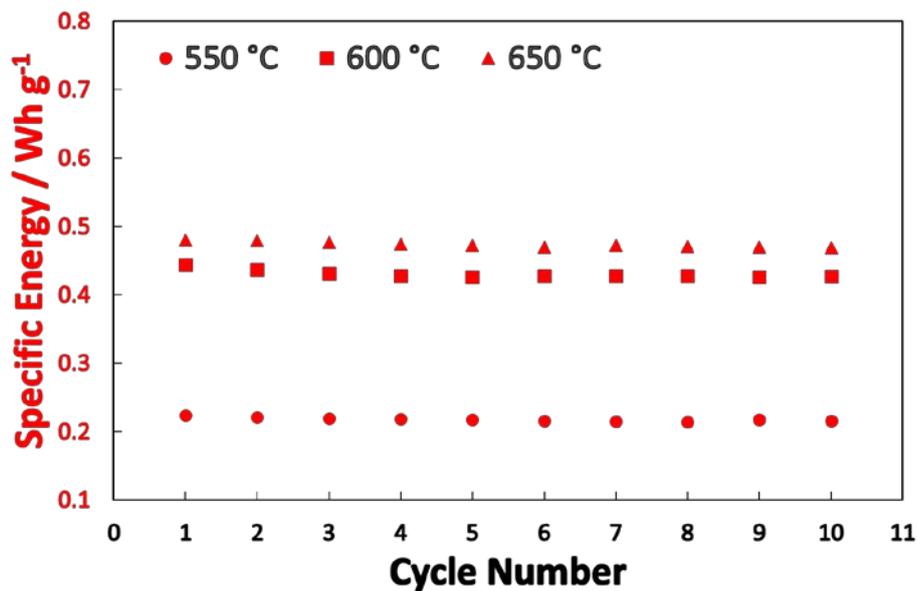


Fig. 21. Confronto della energia specifica a 550-600-650 °C al variare del numero di cicli.

Analogamente, anche l'energia specifica risulta più elevata a 650 °C.

Nei grafici seguenti (Fig.22), vengono riportati i valori medi delle varie grandezze ottenuti durante i cicli alle differenti temperature.

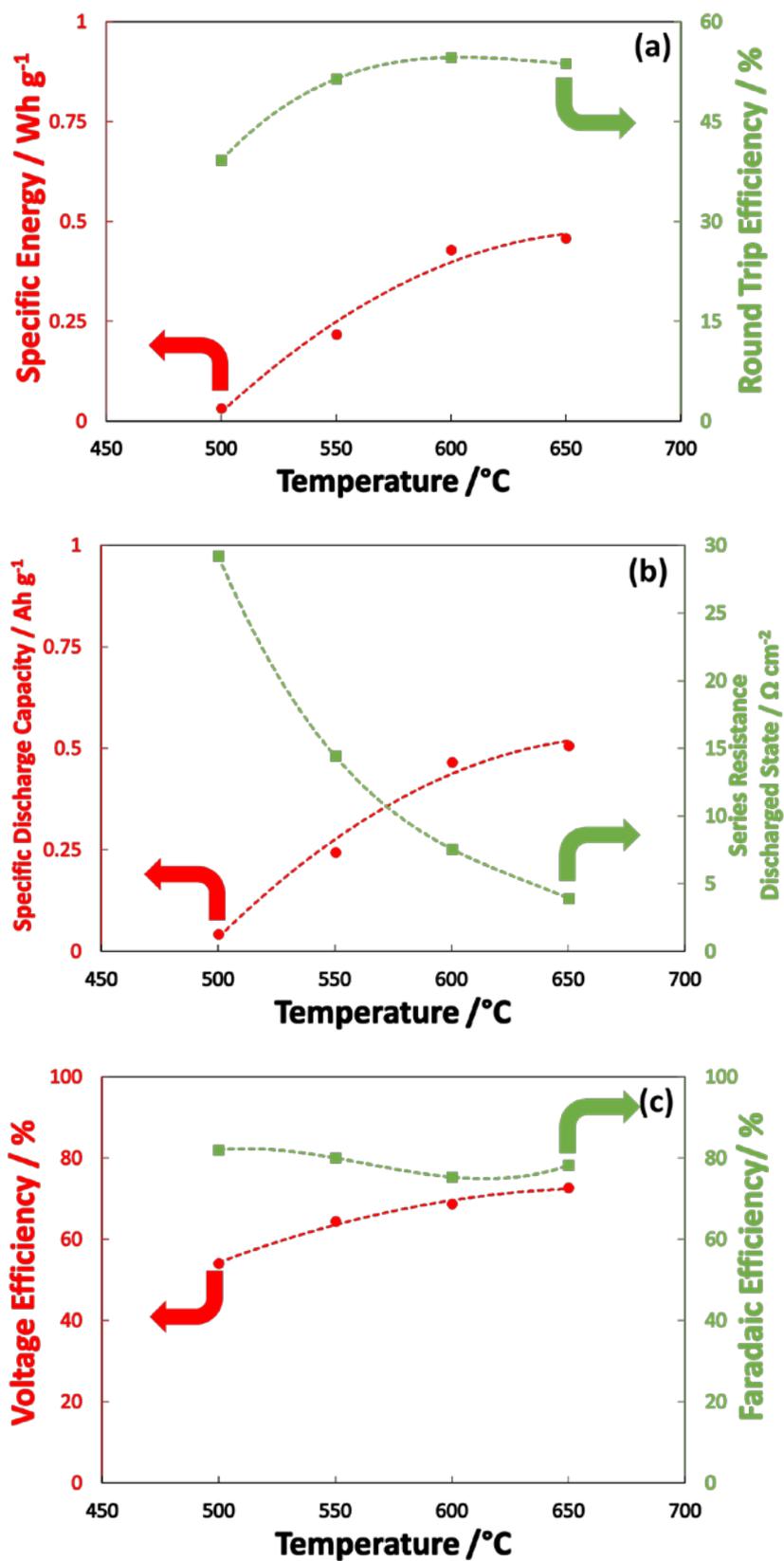


Fig.22. Energia specifica ed efficienza di andata-ritorno (a), Capacità specifica di scarica e resistenza in serie allo stato di scarica (b), Efficienza di tensione ed Efficienza Faradica (c) al variare della temperatura di lavoro.

Alla temperatura di 650 °C si ottiene energia specifica media durante i cicli di 460 Wh Kg_{Fe}⁻¹, capacità specifica media di 500 Ah Kg_{Fe}⁻¹, efficienza di voltaggio di circa il 73 %, efficienza faradica del 80 % ed ottima stabilità.

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

Per l'elettrodo ad ossigeno (Task 1.4.4) composto dalla perovskite LSFCO (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 (Fig. 23) superiori a 0.5 A cm⁻² a 0.15 V di sovrapotenziale per l'elettrodo reversibile ad ossigeno a 650 °C.

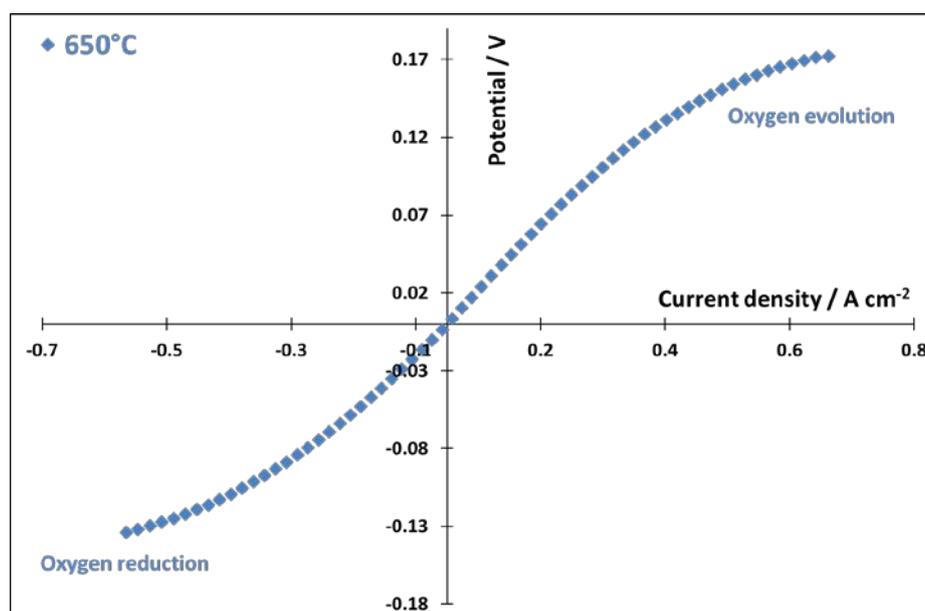


Fig. 23. Caratterizzazione elettrica LSFCO in cella simmetrica a 650 °C.

In questa parte di progetto è stata sviluppata una batteria ferro-aria ceramica allo stato solido che lavora a temperatura intermedia, tra 600 e 650 °C. Le caratteristiche elettrochimiche osservate appaiono appropriate per applicazioni nel campo dell'accumulo di energia da fonti rinnovabili. Le proprietà elettrochimiche a 650 °C sono di buona prospettiva, energia specifica media durante i cicli di 0.46 Wh g⁻¹, capacità specifica media di 0.5 Ah g⁻¹, efficienza di voltaggio del 73 %, efficienza faradica del 80 % ed ottima stabilità. In riferimento allo stato dell'arte delle batterie ferro-aria a bassa temperatura è stata dimostrata una maggiore densità specifica di energia e una minore degradazione durante i cicli elettrochimici. I risultati ottenuti, in termini di capacità specifica ed energia specifica, sono simili a recenti lavori nell'ambito delle batterie ferro-aria ad alta temperatura ma che si basano su differenti meccanismi di funzionamento. Comunque, il maggiore vantaggio della batteria proposta sta nella semplicità del dispositivo che non richiede un mediatore redox (idrogeno/acqua) e un elettrodo di nichel, mentre offre buone prestazioni e stabilità.

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

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

Stato dell'arte

Un'approfondita e attenta verifica dello stato dell'arte effettuata attraverso la consultazione delle principali riviste ISI internazionali e da un'attività di inquire nelle principali mailing-list di settore ha evidenziato che vi sono poche esperienze nel campo della LCA applicata alle batterie.

Un'analisi dettagliata delle sopra citate esperienze, già effettuata nel corso delle annualità precedenti, ha permesso di rilevare che, sebbene tali studi e ricerche siano stati effettuati sulla base degli standard internazionali della serie ISO 14040 (ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2006), in effetti sono caratterizzati da differenti assunzioni e scelte metodologiche e operative, con riferimento ai confini del sistema, all'unità funzionale, ai software impiegati, alle categorie di impatto ambientale. Inoltre, tali studi sono basati su differenti tipologie di dati di inventario (primari o secondari) e metodi di valutazione degli impatti, ed effettuano differenti modellizzazioni dell'uso delle batterie in differenti contesti geografici. A causa delle differenti scelte metodologiche sopra citate, vi è un ampio range di variazione dei risultati riportati in letteratura che ne rende difficile la comparazione.

Di particolare rilievo scientifico riveste l'aspetto metodologico della LCA applicata alla seconda vita delle batterie; in questo caso nuove scelte metodologiche sono necessarie al fine di allocare gli impatti energetico-ambientali sia alle batterie nuove che a quelle di seconda vita.

Pertanto, al fine di garantire la comparabilità degli studi LCA di diverse tipologie di batterie, inclusa l'analisi degli effetti connessi all'uso di materiali e componenti innovativi, è opportuno avere a disposizione linea guida affidabile per la redazione degli studi di LCA applicata alle batterie, basata sugli standard internazionali della serie ISO 14040 (ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2006), da applicare per la valutazione degli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita delle di batterie e per la definizione di criteri di eco-design.

Inoltre, l'applicazione dell'analisi del ciclo di vita per la valutazione delle prestazioni energetico – ambientali di diverse tipologie di materiali da impiegare nelle batterie e la definizione di criteri di ecodesign basati sull'impiego di materiali alternativi possono contribuire a ridurre gli impatti energetico-ambientali connessi ai sistemi di accumulo e ad arricchire lo stato dell'arte sugli studi di LCA dei sopra citati sistemi.

Obiettivi

L'obiettivo generale dell'attività di ricerca è la definizione di linee guida per la selezione "environmental friendly" di diverse tipologie di batterie, basate su un approccio di life cycle thinking. In dettaglio, gli obiettivi dell'attività sviluppata nell'ambito del PAR 2016 - 2017 sono i seguenti:

- Introdurre il concetto di sostenibilità ambientale e di life cycle thinking nella scelta dei sistemi di accumulo, spesso selezionati esclusivamente sulla base delle prestazioni in fase d'uso e dei costi;
- Fornire agli utilizzatori di batterie delle indicazioni sulle prestazioni energetico-ambientali di ciclo di vita di diverse tecnologie di accumulo, stimate con l'applicazione della metodologia Life Cycle Assessment, al fine di identificare le migliori tecnologie da impiegare in differenti contesti applicativi.

Fornire ai produttori di batterie un set di indicatori energetico-ambientali che consentano loro di identificare gli hot-spots di processo e di definire delle strategie di eco-design.

Risultati conseguiti

- linea guida da impiegare per lo sviluppo di studi di LCA per le batterie, da utilizzare come riferimento metodologico al fine di redigere studi che possano essere tra loro comparabili;
- un questionario per la raccolta contenente le informazioni di base necessarie per sviluppare studi di LCA completi ed affidabili;
- identificazione di criticità ambientali connesse ai diversi materiali utilizzabili nei sistemi indagati, da considerare nell'implementazione di interventi di miglioramento delle prestazioni energetico – ambientali delle batterie in un'ottica di "Life Cycle thinking" e di "eco-design".

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Task 1.5.1 Sviluppo di una linea guida ad hoc basata sulla Life Cycle Assessment per l'analisi degli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita di diverse tipologie di batterie e per la definizione di criteri di eco-design

È stata definita una linea guida da impiegare per l'applicazione della Life Cycle Assessment al fine di stimare gli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita delle batterie e di definire criteri di eco-design.

La linea guida è stata suddivisa in tre parti. Nella prima parte sono stati descritti brevemente i principi generali e le fasi principali in cui si articola uno studio di LCA conforme agli standard internazionali della serie ISO 14040. Nella seconda parte si sono riportate le indicazioni metodologiche corredate da esempi pratici e approfondimenti teorici, per l'applicazione della metodologia LCA alle batterie. Nella terza parte sono stati definiti gli indirizzi metodologici per la definizione di criteri di eco – design applicati alle batterie.

All'interno di tale attività è stata definita una linea guida da impiegare per l'applicazione della Life Cycle Assessment al fine di stimare gli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita delle batterie e di definire criteri di eco-design. La linea guida è stata suddivisa in tre parti. Nella prima parte sono stati descritti brevemente i principi generali e le fasi principali in cui si articola uno studio di LCA conforme agli standard internazionali della serie ISO 14040. Nella seconda parte si sono riportate le indicazioni metodologiche corredate da esempi pratici e approfondimenti teorici, per l'applicazione della metodologia LCA alle batterie. Nella terza parte sono stati definiti gli indirizzi metodologici per la definizione di criteri di eco – design applicati alle batterie.

Il report dettagliato dell'attività sviluppata è denominato Deliverable 1.17.

Task 1.5.2 Life Cycle Assessment di diverse tipologie di batterie ed identificazione delle soluzioni tecnologiche da impiegare in differenti contesti applicativi caratterizzate dalle migliori prestazione energetico-ambientali di ciclo di vita [M13-M24]

E' stato definito un questionario, condiviso con la committenza, per la raccolta dati relativi al processo di produzione delle batterie, da impiegare per orientare la raccolta di informazioni sui flussi in input e in output connessi al ciclo di vita di diverse tipologie di batterie e per collezionare le informazioni essenziali necessarie per redigere gli eco-profilo delle batterie in accordo agli standard della serie ISO 14040.

Il questionario è suddiviso in due parti:

- informazioni generali;
- informazioni sulla batteria.

Nella parte generale si riportano informazioni su:

- periodo di raccolta dei dati;

- ditta presso cui è prodotta la batteria in esame: nome, email e contatto telefonico del referente;
- prodotto in esame: nome commerciale, caratteristiche tecniche del prodotto (ad esempio tensione nominale, tensione a vuoto, capacità, energia, densità energetica, dispersione termica, intervallo di temperatura operativa, peso, dimensioni, ecc.), caratteristiche tecniche dei componenti che costituiscono il prodotto, altro;
- quantità di batterie prodotte annualmente.

La seconda parte è mirata a raccogliere informazioni sulla batteria e in dettaglio è suddivisa in:

- Produzione dei componenti della batteria;
- Assemblaggio della batteria;
- Confezionamento e imballaggio della batteria;
- Distribuzione del prodotto.

Il report dettagliato dell'attività sviluppata è denominato Deliverable 1.18.

Life Cycle Assessment ed eco-design di batterie flow redox

Sono stati esaminati diversi materiali compositi a base di nanofibre di carbonio da impiegare nelle celle, considerando due diverse densità di corrente: 80 mA/cm² e 120 mA/cm².

Il consumo di energia primaria totale relativo ai materiali in esame, con riferimento alla densità di corrente di 80 mA/cm² e all'unità funzionale di 1 Ah è il seguente:

- NiMn₂O₄/CNF: 6,09E-03 MJ di cui il 99,21% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;
- MnCo₂O₄/CNF: 6,73E-03 MJ di cui il 99,04% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;
- NiCo₂O₄/CNF: 6,64E-03 MJ di cui il 99,67% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili.

Con riferimento alla densità di corrente di 80 mA/cm² e all'unità funzionale di 1 Ah il consumo di energia primaria totale relativo ai materiali in esame è il seguente:

- NiMn₂O₄/CNF: 6,24E-03 MJ di cui il 99,21% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;
- NiCo₂O₄/CNF: 7,14E-03 MJ di cui il 99,04% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili;
- MnCo₂O₄/CNF: 7,41E-03 MJ di cui il 99,67% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili.

La Tabella 1 e la Tabella 2 riportano gli impatti ambientali connessi ai diversi materiali in esame.

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, per entrambe le configurazioni esaminate, il NiMn₂O₄/CNF presenta impatti minori per tutte le categorie esaminate, ad eccezione di quelle relative alla tossicità umana (effetto cancerogeno e non cancerogeno), alla formazione di particolato, all'acidificazione, all'eutrofizzazione d'acqua dolce e all'ecotossicità d'acqua dolce.

Al fine di identificare, per ciascun materiale composito, i componenti responsabili dei maggiori impatti, è stata effettuata un'analisi di dominanza. I risultati mostrano che le nano fibre di carbonio sono i componenti

caratterizzati dai maggiori impatti energetici per tutti i materiali esaminati, con un'incidenza sul totale superiore al 92,6%.

Tabella 1: Impatti ambientali dei materiali in esame – Densità di corrente 80 mA/cm² (dati riferiti a 1 Ah)

Categoria d'impatto	Unità	NiMn ₂ O ₄ /CNF	NiCo ₂ O ₄ /CNF	MnCo ₂ O ₄ /CNF
Effetto serra potenziale	kg CO _{2eq}	2,23E-04	2,54E-04	2,46E-04
Distruzione dello strato di ozono	kg CFC-11 _{eq}	8,24E-10	8,74E-10	8,88E-10
Tossicità umana, effetti non cancerogeni	CTUh	6,62E-11	7,46E-11	7,59E-12
Tossicità umana, effetti cancerogeni	CTUh	3,01E-12	4,18E-12	1,22E-12
Formazione di particolato	kg PM _{2,5eq}	1,75E-07	1,96E-07	9,32E-08
Radiazioni ionizzanti HH	kBq U _{235eq}	3,14E-06	9,34E-06	6,74E-06
Radiazioni ionizzanti E	CTUe	9,71E-12	2,89E-11	2,08E-11
Formazione di ossidanti fotochimici	kg NMVOC _{eq}	8,79E-07	1,14E-06	9,51E-07
Acidificazione	molc H ⁺ _{eq}	5,01E-06	5,48E-06	3,51E-06
Eutrofizzazione terrestre	molc N _{eq}	1,24E-05	1,42E-05	1,41E-05
Eutrofizzazione d'acqua dolce	kg P _{eq}	4,27E-08	5,23E-08	9,64E-09
Eutrofizzazione marina	kg N _{eq}	3,23E-07	4,26E-07	4,03E-07
Ecotossicità d'acqua dolce	CTUe	1,73E-03	1,90E-03	1,45E-04
Uso del suolo	kg C deficit	2,82E-05	1,14E-04	9,02E-05
Consumo delle risorse idriche	m ³ water _{eq}	7,04E-08	2,40E-07	1,79E-07
Consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili	kg Sb _{eq}	5,92E-09	7,99E-08	7,65E-08

Tabella 2: Impatti ambientali dei materiali in esame – Densità di corrente 120 mA/cm² (dati riferiti a 1 Ah)

Categoria d'impatto	Unità	NiMn ₂ O ₄ /CNF	NiCo ₂ O ₄ /CNF	MnCo ₂ O ₄ /CNF
Effetto serra potenziale	kg CO _{2eq}	2,28E-04	2,69E-04	2,75E-04
Distruzione dello strato di ozono	kg CFC-11 _{eq}	8,44E-10	9,29E-10	9,91E-10
Tossicità umana, effetti non cancerogeni	CTUh	6,81E-11	7,94E-11	8,46E-12
Tossicità umana, effetti cancerogeni	CTUh	3,10E-12	4,45E-12	1,36E-12
Formazione di particolato	kg PM _{2,5eq}	1,80E-07	2,08E-07	1,04E-07
Radiazioni ionizzanti HH	kBq U _{235eq}	3,22E-06	9,95E-06	7,52E-06
Radiazioni ionizzanti E	CTUe	9,98E-12	3,08E-11	2,33E-11
Formazione di ossidanti fotochimici	kg NMVOC _{eq}	9,01E-07	1,21E-06	1,06E-06
Acidificazione	molc H ⁺ _{eq}	5,14E-06	5,82E-06	3,91E-06
Eutrofizzazione terrestre	molc N _{eq}	1,27E-05	1,51E-05	1,57E-05
Eutrofizzazione d'acqua dolce	kg P _{eq}	4,39E-08	5,57E-08	1,08E-08
Eutrofizzazione marina	kg N _{eq}	3,31E-07	4,53E-07	4,50E-07
Ecotossicità d'acqua dolce	CTUe	1,78E-03	2,02E-03	1,62E-04
Uso del suolo	kg C deficit	2,89E-05	1,21E-04	1,01E-04
Consumo delle risorse idriche	m ³ water _{eq}	7,23E-08	2,56E-07	2,00E-07
Consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili	kg Sb _{eq}	6,09E-09	8,51E-08	8,54E-08

Analizzando la configurazione relativa ad una densità di corrente di 80 mA/cm², per tutti i materiali esaminati, le nano fibre di carbonio sono le principali responsabili dell'impatto sull'effetto serra (88% - 94,6%), sulla distruzione dello strato di ozono (circa 99,8%), sulla formazione di ossidanti fotochimici (63% - 76,9%), sull'acidificazione (58% - 92,5%), sull'eutrofizzazione terrestre (89,5% - 96,7%) e marina (72,6% - 90,4%). Per il materiale NiMn₂O₄/CNF i rimanenti impatti sono causati principalmente dal nichel, con una percentuale variabile dal 58,5% (formazione di particolato) al 99,7% (ecotossicità d'acqua dolce). Con riferimento al materiale NiCo₂O₄/CNF, il cobalto causa i maggiori impatti per le categorie relative alle radiazioni ionizzanti (65,8%), all'uso del suolo (76,1%), al consumo di risorse idriche (70,4%) e al consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili (92,5%), mentre il nichel è il principale responsabile delle rimanenti categorie d'impatto (90,16% della tossicità umana - effetti non cancerogeni; 71,9% della tossicità umana - effetti cancerogeni; 53,3% della formazione di particolato; 82,2% dell'eutrofizzazione d'acqua dolce; 92,6% dell'ecotossicità d'acqua dolce).

Per il materiale MnCo₂O₄/CNF i rimanenti impatti sono imputabili principalmente al cobalto, che ha un'incidenza sugli impatti totali variabile dal 94,1% (radiazioni ionizzanti) al 99,7% (consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili).

Analizzando la configurazione relativa ad una densità di corrente di 120 mA/cm², anche in questo caso per tutti i materiali esaminati le nano fibre di carbonio sono le principali responsabili dell'impatto sull'effetto serra (88% - 94,6%), sulla distruzione dello strato di ozono (99,7%-99,9%), sulla formazione di ossidanti fotochimici (62,9% - 76,8%), sull'acidificazione (58,1% - 92,5%), sull'eutrofizzazione terrestre (89,5% - 96,7%) e marina (72,6% - 90,3%). Per le altre categorie di impatto si osserva che:

- con riferimento al materiale NiMn₂O₄/CNF, il maggior contributo è imputabile al nichel, con un'incidenza percentuale variabile dal 58,6% (formazione di particolato) al 99,7% (eco-tossicità d'acqua dolce);
- per il materiale NiCo₂O₄/CNF, il cobalto causa i maggiori impatti per le categorie relative alle radiazioni ionizzanti (65,8%), all'uso del suolo (76,1%), al consumo di risorse idriche (70,4%) e al consumo di risorse minerali, fossili e rinnovabili (92,5%); il nichel causa circa il 90,1% dell'impatto sulla tossicità umana - effetti non cancerogeni, circa il 71,9% dell'impatto sulla tossicità umana -

- effetti cancerogeni, il 53,4% dell'impatto sulla formazione di particolato, l'82,2% dell'impatto sull'eutrofizzazione d'acqua dolce e il 92,6% dell'impatto sull'ecotossicità d'acqua dolce;
- il cobalto è responsabile dei principali impatti (con un'incidenza superiore al 94%) per il materiale $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNF}$.
 - 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.

L'obiettivo dell'analisi è stato quello di esaminare diversi materiali compositi a base di nanofibre di carbonio 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 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 materiali compositi impiegati per la realizzazione della cella.

L'analisi è stata effettuata per due differenti densità di corrente: 80 mA/cm² e 120 mA/cm².

Tutti gli obiettivi fissati inizialmente sono stati conseguiti. Le attività hanno consentito di:

- Redigere una linea guida da impiegare per lo sviluppo di studi di LCA per le batterie, da utilizzare come riferimento metodologico al fine di redigere studi che possano essere tra loro comparabili;
- Redigere un questionario per la raccolta contenente le informazioni di base necessarie per sviluppare studi di LCA completi ed affidabili;
- Con riferimento alle prestazioni energetico-ambientali di batterie flow redox, identificare le criticità ambientali connesse ai diversi materiali utilizzabili nei sistemi indagati, da considerare nell'implementazione di interventi di miglioramento delle prestazioni energetico-ambientali delle batterie in un'ottica di "Life Cycle thinking" e di "eco-design".

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

WP 1.1:

L'attività altamente ambiziosa, pur avendo fornito risposte fortemente incoraggianti e positive, è stata limitata dagli aspetti legati alla conducibilità degli elettroliti rinforzati con YZS. Le prove in cella avranno maggiore significato quando si otterrà una composizione tale da consentire il raggiungimento dei target richiesti. Per far questo sono state formulate nuove composizioni e procedure che saranno affidate a fornitori esterni per la loro realizzazione.

La materia catodica e l'elettrolita secondario, necessitano ancora di ulteriori studi, al fine di migliorare le loro performance in cella. La materia catodica sintetizzata nel corso di questo task, non ancora investigata in cella, potrebbe a nostro giudizio permettere un importante salto di qualità.

Il secondo prototipo di batteria è stato realizzato prevedendone lo scale up fino ad accogliere un diametro dell'elettrolita di beta allumina di 50 mm. L'architettura di cella permette di essere scalata facilmente mantenendo costanti le caratteristiche funzionali precedentemente analizzate e descritte. Il principale problema da superare durante lo scale up è la possibile rottura meccanica della beta allumina che aumentando di dimensioni si può inflettere e andare incontro a lesioni. Nel prototipo di seconda generazione, questa problematica è stata affrontata realizzando il sistema "bullone di spinta/molla /disco di compressione" che permette di supportare meccanicamente la beta allumina all'aumentare del diametro riducendo le possibilità di rottura, sia durante la fase di assemblaggio che di funzionamento della cella.

WP 1.2

L'attività condotta si è conclusa senza scostamenti rilevanti rispetto ai target di progetto. Il valore di EE previsto da progetto prevedeva il raggiungimento del 70% dell'intero sistema a correnti di 100 mA/cm²; grazie alla elevata attività elettrocatalitica del materiale elettrodico, sintetizzato per electrospinning, nonché al design dei piatti bipolari realizzati, sono state raggiunte densità di corrente di carica/scarica più elevate, 120 mA/cm². Per tale valore, l'EE è stata del 68.5%. Considerando che si è operato ad una densità di corrente superiore del 20%, rispetto a quanto atteso da progetto, registrando una perdita del solo 2.5% di EE, si ritiene che la prestazione ottenuta possa considerarsi superiore a quanto atteso.

WP 1.3

I risultati attesi prevedevano una valutazione delle performance e della degradazione delle batterie sottoposte ad applicazioni per la regolazione primaria della frequenza. Le indagini elettrochimiche hanno permesso di ricavare dati significativi delle batterie sottoposte ad indagine. E' stato pertanto possibile individuare che le caratteristiche di questa tipologia di batteria sembrano renderla idonea a questo tipo di applicazioni. Al fine di consentire il raggiungimento di una degradazione più consistente ed evidente delle batterie in studio, corroborandone ulteriormente i risultati e metodologia applicata, l'attività è stata indirizzata verso test elettrochimici di cicli di carica/scarica in modalità regolazione frequenza, condotti in continuo. L'analisi chimico-fisica post mortem, ha mostrato dei risultati evidenti soprattutto dagli spettri XRD, mentre le immagini SEM non mostrano apparenti significative modificazioni morfologiche.

WP 1.4

Relativamente all'attività Fe-aria ad alta temperatura si rileva come l'unico scostamento rispetto agli obiettivi risieda nell'efficienza di voltaggio attesa, 73 % rispetto 80 %. Al contrario tutti gli ulteriori obiettivi sono stati raggiunti e superati rispetto ai target di progetto.

La sintesi e la caratterizzazione dei materiali a base di MOF (MOF a base di ferro, tal quali e ibridizzati con grafeni elettricamente conduttivi e relativi ossidi) è stata condotta in accordo con quanto programmato nel PAR 2016-17. Le misure AFM (**UNINA**) hanno confermato, come ci si attendeva, che i trattamenti realizzati per accoppiare ossidi di ferro nano-strutturati con materiali carboniosi, preservano la nano-struttura stessa. Allo stesso modo, i risultati delle misure di conducibilità mostrano che il tentativo di rendere i materiali più conduttivi hanno avuto successo. Da questo punto di vista, i risultati attesi per le attività dello specifico task sono stati pienamente conseguiti. Inoltre, un'altra aspettativa confermata è la stabilità delle proprietà conduttive dei composti a base di nFM sia per mero invecchiamento, sia a seguito dell'esposizione in campi magnetici.

WP 1.5

Non si rilevano scostamenti rispetto a quanto atteso da progetto.

Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
CNR ISTEC CNR ITAE	<p>1.1 Produzione di 3 di membrane elettrolitiche a base di Na-β"-Al₂O₃ (non rinforzate) e 3 membrane elettrolitiche rinforzate con YSZ, da consegnare a CNRITAE. Le membrane dovranno avere densità ≥ 98%, Ø = 20 mm e spessore inferiore ai 2 mm. (CNR ISTEC)</p> <p>1.2 Produzione di 3 membrane elettrolitiche a base di Na-β"-Al₂O₃ (non rinforzate) e 3 membrane elettrolitiche rinforzate con YSZ da consegnare a CNRITAE. Le membrane dovranno avere densità ≥ 97%, Ø = 50 mm e spessore inferiore ai 2 mm. (CNR ISTEC)</p> <p>1.3 Report tecnico-scientifico sui materiali sintetizzati. (CNR ISTEC)</p> <p>1.4 Report tecnico-scientifico sulle caratteristiche di conduzione ionica degli elettroliti ceramici, sulle proprietà chimico-fisiche della materia catodica composita, sulle prestazioni dei prototipi di nuova generazione di batteria planare (CNR ITAE)</p> <p>1.5 Modello COMSOL del tool di progettazione e verifica termica (CNR ITAE)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • sviluppo di n° 3 membrane elettrolitiche a base di Na-β"-Al₂O₃ (non rinforzate) e 3 membrane elettrolitiche rinforzate con YSZ di 20 mm in diametro, con adeguata densità, microstruttura e purezza fasica (densità ≥ 98%); (CNR ISTEC) • sviluppo di n° 3 membrane elettrolitiche a base di Na-β"-Al₂O₃ (non rinforzate) e 3 membrane elettrolitiche rinforzate con YSZ di 50 mm in diametro, con adeguata densità, microstruttura e purezza fasica (densità ≥ 98%). (CNR ISTEC). • Efficienza faradica pari a 37,5% (I ciclo) e 27% dal III ciclo fino al decadimento della prestazione imputabile a problematiche di conduzione ioniche da ottimizzare trovando il giusto compromesso percentuale in termini di YSZ, necessaria per il rinforzo delle membrane. (CNR ITAE)
CNR ITAE CNR IRC UNINA	<p>1.6 Report tecnico sui dati elettrochimici relativi allo scouting sui materiali elettrodici e membrane sintetizzati per electrospinning (CNR ITAE)</p> <p>1.7 Report tecnico sullo stack e sul sistema VRFB (CNR ITAE)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Energy efficiency in cella singola con elettrodi a base di NiMn₂O₄/CNF pari al 71% con cicli di carica scarica a 120 mA/cm². (CNR ITAE)

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	<p>1.8 Report tecnico sui risultati di caratterizzazione elettrica di film nanostrutturati di carbonio prodotti per sintesi in fiamma (CNR IRC)</p> <p>1.9 Procedure di sintesi di nanoparticelle di TiO₂ e compositi TiO₂/C per sintesi in fiamma e deposizione su elettrodi. (CNR IRC)</p> <p>1.10 Report tecnico sui risultati di caratterizzazione degli elettrodi ricoperti con nanoparticelle prodotte per sintesi in fiamma. (CNR IRC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sviluppo di membrane anioniche a basso costo sintetizzate per electrospinning: crossover degli ioni vanadio tra i compartimenti di reazione è dell'ordine di 10⁻⁹ cm²/min) (CNR ITAE) - Rendimento totale del sistema prototipale VRFB pari a 68.5% @ 36 A (120 mA/cm²) utilizzando elettrodi a base di NiMn₂O₄/CNF, sintetizzato per electrospinning ed adeguato design dei piatti bipolari. (CNR ITAE)
CNR ITAE	<p>1.11 Report su test elettrochimici su diversi campioni di celle litio-ione (CNR ITAE)</p> <p>1.12 Report su Analisi chimico-fisiche (CNR ITAE)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - valutazioni sull'effetto dei test accelerati di degradazione in termini di perdita delle performance di una cella NMC: 10% riduzione Energia (Wh) STD cycle 4,6% riduzione Energia RF - accorciamento dei tempi di indagine di circa 2,6 volte.
CNR ITAE CNR IRC UNINA	<p>1.10 Report riguardante lo sviluppo di materiali ed il design di un prototipo di batteria Ferro-aria di nuova generazione operante a bassa temperatura in presenza di elettrolita alcalino. (CNR ITAE)</p> <p>1.11 Report riguardante le caratteristiche elettrochimiche della cella prototipale a bassa temperatura in elettrolita alcalino. (CNR ITAE)</p> <p>1.12 Ottimizzazione di batterie Ferro-aria di nuova generazione operanti a temperature intermedie in presenza di elettrolita ad ossidi solidi. (CNR ITAE)</p> <p>1.13 Messa a punto di tecniche di preparazione di ossidi metallici nanostrutturati a partire da MOF per la realizzazione di elettrodi di ferro e ad aria operanti a bassa temperatura in elettrolita alcalino (CNR IRC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ottenimento di capacità superiori a 500 mAh/gFe per l'elettrodo di Ferro. La capacità media (durante la scarica) è stata 650 mAhg-1Fe per il materiale preparato con il metodo Adams e 725 mAhg-1Fe per quello tramite ossalati. (CNR ITAE)

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	<p>1.14 Messa a punto di ibridi nanostrutturati ossido metallico/carbonio a partire da MOF per la realizzazione di elettrodi di ferro e ad aria operanti a bassa temperatura in elettrolita alcalino. (CNR IRC)</p> <p>1.15 Report tecnico sui risultati di caratterizzazione degli ossidi metallici e dei materiali ibridi nanostrutturati ossido metallico/carbonio a partire da MOF. (CNR IRC)</p> <p>1.16 Report tecnico inerente le definizioni di procedure per la caratterizzazione elettrica dei materiali prodotti. Informazioni sul trasporto elettrico e sulla morfologia dei materiali. (UNINA)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Elettrodo positivo realizzato con materiali non nobili in grado di raggiungere correnti per la riduzione e l'evoluzione di ossigeno superiori a 500 mA cm⁻² in elettrolita alcalino a T < 80°C. (CNR ITAE) - Con il prototipo di 2° generazione, si sono raggiunte densità di energia di 400 Whkg⁻¹Fe e capacità di 630 mAhg⁻¹Fe in linea con gli obiettivi del progetto. (CNR ITAE) - Dimostrate caratteristiche di ciclabilità (> 50 cicli). (CNR ITAE) - Cella planare operante tra 500-800°C. Alla temperatura di 650 °C si ottiene energia specifica media durante i cicli di 460 Wh KgFe⁻¹e capacità specifica media di 500 Ah KgFe⁻¹. (CNR ITAE) - correnti superiori a 0.5 A cm⁻² a 0.15 V di sovrapotenziale per l'elettrodo reversibile ad ossigeno a 650 °C. (CNR ITAE) - Alla temperatura di 650 °C si ottiene

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
		<p>efficienza di voltaggio di circa il 73 % ed efficienza faradica del 80 %. (CNR ITAE)</p> <ul style="list-style-type: none"> - A 650 °C, è stata dimostrata un'ottima caratteristica di ciclabilità per la batteria ad ossidi solidi superiore a 100 cicli senza apprezzabile degradazione (< 2%) per i parametri di capacità, tensione media ed efficienza faradica. (CNR ITAE) - Sviluppo di materiali avanzati di tipo MOF a base di ferro (III) sia tal quali che ibridati con materiale grafenico elettricamente conduttivo ed i rispetti ossidi. (CNR IRC). - Ottimizzazione delle procedure di sintesi delle architetture MOF privilegiando strategie one-pot e senza utilizzo di acido fluoridrico. (CNR IRC). - Le misure di trasporto elettrico, hanno fornito importanti indicazioni sui meccanismi coinvolti nel definire le proprietà di conduzione dei

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
		materiali di interesse.. (UNINA)
UNIPA	<p>1.17 Linea guida basata sulla Life Cycle Assessment per l'analisi degli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita di diverse tipologie di batterie e per la definizione di criteri di eco-design (UNIPA).</p> <p>1.18 Report di Life Cycle Assessment di diverse tipologie di batterie ed identificazione delle soluzioni tecnologiche da impiegare in differenti contesti applicativi caratterizzate dalle migliori prestazione energetico-ambientali di ciclo di vita (UNIPA).</p>	<p>Il consumo di energia primaria totale relativo ai materiali in esame, con riferimento alla densità di corrente di 80 mA/cm² e all'unità funzionale di 1 Ah è il seguente:</p> <ul style="list-style-type: none"> - NiMn₂O₄/CNF: 6,09E-03 MJ di cui il 99,21% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili; - MnCo₂O₄/CNF: 6,73E-03 MJ di cui il 99,04% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili; - NiCo₂O₄/CNF: 6,64E-03 MJ di cui il 99,67% è rappresentato da energia proveniente da fonti energetiche non rinnovabili.

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. 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. Parallelamente, l'attività di Life Cycle Analysis (LCA) sarà in grado di offrire benefici di tipo ambientale e conseguentemente di tipo economico per i produttori e gli utilizzatori dei prodotti in oggetto, in quanto consentono di identificare le criticità ambientali dei processi produttivi e del ciclo di vita dei prodotti stessi, su cui risulta necessario intervenire. Inoltre i risultati possono essere utilizzati per avviare degli interventi di miglioramento delle prestazioni energetico – ambientali dei prodotti, mirati in particolare alla riduzione degli sprechi di materie prime e di energia, delle emissioni di sostanze inquinanti e della produzione di rifiuti. La finalità a cui è rivolta tutta l'attività della linea 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, nell'ottica di una economia circolare.

Diffusione dei risultati

I risultati dell'attività scientifica condotta nel PAR 2016-17, relativamente all'anno 2018, 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:

- 1) Vincenzo Baglio, Cinthia Alegre, Esterina Modica, Orazio Di Blasi, Concetta Busacca, Giuseppe Monforte, Antonino Salvatore Aricò, Vincenzo Antonucci, Alessandra Di Blasi, Bifunctional oxygen electrodes based on non noble metal oxides for metal-air batteries, GEI2018, 21-25 January 2018, Sestriere (TO) – Italy.
- 2) C. Alegre, H.A. Figueredo-Rodríguez, R.D. McKerracher, C. Ponce de León, A.S. Aricò, V. Baglio, On the effect of iron oxide crystallite size in the discharge capacity of iron electrodes for iron-air batteries, The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2-7 September 2018, Bologna, Italy.
- 3) Vincenzo Baglio, Cinthia Alegre, Esterina Modica, Orazio Di Blasi, Concetta Busacca, Giuseppe Monforte, Antonino Salvatore Aricò, Vincenzo Antonucci, Alessandra Di Blasi, Cobalt-based Spinel-type Oxides Supported on Carbon Nanofibers as Bifunctional Oxygen Electrodes for Metal-air Batteries, The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2-7 September 2018, Bologna, Italy.
- 4) Vincenzo Baglio, Cinthia Alegre, Concetta Busacca, Orazio Di Blasi, Esterina Modica, Vincenzo Antonucci, Antonino Salvatore Aricò, Alessandra Di Blasi, Spinel-type oxides supported on carbon nanofibers as bifunctional oxygen electrodes for alkaline metal-air batteries, E-MRS Fall Meeting, 17-20 September 2018, Varsavia, Poland.
- 5) Alessandro Stassi, Claudia D'Urso, Orazio Barbera, Nicola Briguglio, Esterina Modica, Vincenzo Antonucci, Antonino Salvatore Aricò, Vincenzo Baglio, Design, realization and characterization of a simple and cost-effective Iron-air battery, E-MRS Fall Meeting, 17-20 September 2018, Varsavia, Poland.

- 6) Busacca C., Briguglio N., Di Blasi O., Antonucci V. Di Blasi A., Evaluation of electrospun nickel manganese-carbon nanofibers (NiMn₂O₄/CNF) for vanadium redox flow battery application. E-MRS Fall Meeting, 17-20 September 2018, Varsavia, Poland.
- 7) C. Russo, B. Apicella, A. Tregrossi, A. Ciajolo "Vibrational spectroscopy for pitch characterization" Pyroman Carbon 2018 Satellite Workshop, Madrid, 2018.
- 8) B. Apicella, P. Prè, J.N. Rouzaud, J. Abrahamson, R.L. Vander Wal, A. Ciajolo, A. Tregrossi, C. Russo. "The laser heating effect on the nanostructure of turbostratic carbon material as flame-formed soot" Pyroman Carbon 2018 Satellite Workshop, Madrid, 2018.
- 9) M. Alfe, V. Gargiulo, R. Di Capua "An old but lively nanomaterial: exploiting carbon black for synthesis of advanced materials" X International Symposium "The Physics and Chemistry of Carbon and Nanoenergetic Materials" September 12-14, 2018 ALMATY, KAZAKHSTAN.
- 10) M. Alfè, A. Policicchio, V. Gargiulo "Embedding Graphene-Like Layers In Hybrid Metal Organic Frameworks: The Effect On Gas Sorption at high pressure" MultiComp CA15107 Fall Meeting, Bucharest, September 6th-7th, 2018.
- 11) V. Gargiulo, M. Alfè, F. Villani, F. Loffredo, B. Alfano, M. L. Miglietta, L. Verdoliva, R. Di Capua, T. Polichetti "Graphene-like layers based inkjet printed chemiresistors" MultiComp CA15107 Fall Meeting, Bucharest, September 6th-7th, 2018.
- 12) R. Di Capua, M. Alfè, V. Gargiulo, A. Pezzella, "Electrical dc characterizations and impedance spectroscopy on eumelanin and graphene-like/eumelanin hybrids" MultiComp CA15107 Fall Meeting, Bucharest, September 6th-7th, 2018.
- 13) Marco Ferraro, "Life Cycle Assessment of electrochemical storage technologies", invited speaker to Life Cycle Thinking in decision-making for sustainability: from public policies to private businesses, The XII Italian LCA Network Conference ,The VII Italian LCA Network Association Conference, MESSINA (ITALY) June 11th-12th, 2018

Pubblicazioni scientifiche:

- 1) C. Alegre, E. Modica, A. Di Blasi, O. Di Blasi, C. Busacca, M. Ferraro, A.S. Aricò, V. Antonucci, V. Baglio, NiCo-loaded carbon nanofibers obtained by electrospinning: Bifunctional behavior as air electrodes, *Renewable Energy* 125 (2018) 250–259.
- 2) C. Alegre, E. Modica, A.S. Aricò, V. Baglio, Bifunctional oxygen electrode based on a perovskite/carbon composite for electrochemical devices, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 808 (2018) 412–419.
- 3) C. Alegre, S. Siracusano, E. Modica, A. S. Aricò, V. Baglio, *Materials for Renewable and Sustainable Energy* (2018) 7:8.
- 4) R. D. McKerracher, H. A. Figueredo-Rodriguez, J. O. Avila-Alejo, K. Kwasnicki, C. Ponce de Leon, C. Alegre, V. Baglio, A. S. Aricò, F. C. Walsh, A Comparison of Pd/C, Perovskite, and Ni-Fe Hexacyanoferrate Bifunctional Oxygen Catalysts, at Different Loadings and Catalyst Layer Thicknesses on an Oxygen Gas Diffusion Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (7) A1254-A1262 (2018).

5) Di Blasi A., Busacca C., Di Blasi O., Briguglio N., Antonucci V. Synthesis and characterization of electrospun nickel-carbon nanofibers as electrodes for vanadium redox flow battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (7) A1478-A1485 (2018).

6) B. Apicella, A. Ciajolo, A. Tregrossi, J. Abrahamson, R.L. Vander Wal, C. Russo (2018) "HRTEM and EELS investigations of flame-formed soot nanostructure", *Fuel*, 225 (1): 218-224,

7) Trocino, S., Lo Faro, M., Zignani, S.C., Antonucci, V., Aricò, A.S., High performance solid-state iron-air rechargeable ceramic battery operating at intermediate temperatures (500–650 °C) (2019) *Applied Energy*, 233-234, pp. 386-394.

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 stazione di test per batterie comprensivo di forno ad alta temperatura e sistema di controllo.
- n°2 moduli per l'indagine elettrochimica di batterie costituito da Autolab PGSTAT completo di booster 20A
- n°1 forno alta temperatura
- n°1 glove box
- Software Comsol MultiPhysic
- Microscopio Raman (Horiba XploRA)
- n°2 Reattori a fiamma laminare premiscelata - FLP
- Microscopio a forza atomica (Scanning Probe Microscope NT-MDT NTEGRA)
- n°3 Spettrometri di massa
- n°1 1 Cromatografo liquido
- Spettrofotometri UV-visibile e FT-IR
- Spettrofluorimetro
- TGA
- Analisi elementare
- FEI XL 30 microscope: Microscopio a scansione Elettronica (SEM) operante a 20kV
- Philips X-Pert 3710: Diffrattometro operante a 40 kV e 20 mA.

Apparecchiature acquisite

-

WP1.2

Apparecchiature disponibili

- Apparecchiatura di Electrospinning by Linari s.r.l.
- N°3 Potenzistato/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

-

WP1.3

Apparecchiature disponibili

- Angelantoni Discovery 600 - camera climatica e di sicurezza.
- Ciclatore modello FTV (Multi Circuit Cabinet) 1000/100/10-20 prodotto dalla Bitrode Corporation, opportunamente configurato in relazione alle prove previste dal protocollo di test. VisualLCN Software Package.
- AUTOLAB PGSTAT302 - potenziostato-galvanostato.

Apparecchiature acquisite

- Camera termostatica DM 340T

WP1.4

Apparecchiature 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).
- Diffrattometro raggi X (Philips PW1710, CuK α λ = 1.5406 Å).
- analizzatore elementare CHN Leco 628.
- - bilancia termogravimetrica TGA LECO 701.

- - ICP-MS con spettrometro Agilent ICP-MS 7500ce.
- - bilancia temogravimetrica Perkin-Elmer Pyris 1.
- - spettrofotometro FTIR Nicolett is10.
- - porosimetro Quantachrome Autosorb 1
- - microscopia SEM con microscopio FEI Inspect™.
- - diffrazione di raggi X (XRD) con diffrattometro Philips PW1710.
- - misure di conducibilità dc: Elettrometro Keithley modello 6517A, picoamperometro Keithley modello 6485. Campo magnetico applicato tramite magnetometro della Oxford Instruments (4.2 K).
- - immagini AFM acquisite con AFM della Lot Oriel (cantilevers nitruro di silicio).
- - misure di spettroscopia di impedenza (configurazione raziometrica standard), amplificatore Lock-in SR830 (Stanford Research).

Apparecchiature acquisite

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

WP1.5

Apparecchiature disponibili

- Software SimaPro;
- Database Ecoinvent
- Database Industry Data 2.0.

Apparecchiature acquisite

-

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
CNR – Istituto Ricerca sulla Combustione (CNR IRC)	WP2.1 , task 2.1.3
Università di Reggio Calabria-Dipartimento di Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali (UNIRC) – prof.ssa P. Frontera	WP 2.1 , task 2.1.2
Università Mediterranea di Reggio Calabria-Dipartimento di Patrimonio, Architettura e Urbanistica (UNIRC) – Prof. Mistretta	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
Università di Bologna -Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" (UNIBO) – prof- F. Paolucci	WP2.1 , task 2.1.3

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 synthetic natural gas (SNG) assume un nuovo ruolo legato all'accumulo di energia sotto forma di gas (Power to Gas). Il metano prodotto è finalizzato alla immissione nella rete di gas naturale che diventa quindi il sistema di stoccaggio e distribuzione. A tale scopo l'attività dell'intera linea è rivolta 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: 1) test sperimentali in SOEC, 2) la sintesi di catalizzatori sviluppati ad hoc per la specifica operatività per le alte temperature, 3) l'utilizzo di membrane dense selettive all'idrogeno in uscita dalla SOEC. Quest'ultima 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, CNR ICMATE, CRN IRC, UNIBO, UNIRC

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 assorbire 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'infrangimento 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'infrangimento 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/ CO_2 nello stream di ingresso per le nuove formulazioni. In particolare, sono stati intrapresi studi riguardanti la formazione diretta in situ di metano vs syngas durante l'operazione di co-elettrolisi. La nostra strategia ha riguardato l'utilizzo di uno strato funzionale sul catodo Ni-YSZ al fine di promuovere la metanazione di CO_2 in ingresso e della CO prodotta durante elettrolisi o per riduzione con H_2 , quest'ultimo formato durante la riduzione elettrochimica dell' H_2O . Le analisi elettrochimiche e gas-cromatografiche sono state eseguite nell'intervallo di temperatura 525 - 800 ° C e i risultati sono stati confrontati con test analoghi effettuati utilizzando una cella commerciale senza strato funzionale. Tuttavia, la presenza dello strato catalitico di Ni-Fe ha favorito la formazione del metano soprattutto a basse temperature di esercizio rispetto al syngas. Un ulteriore obiettivo ha riguardato lo sviluppo ed ottimizzazione di catalizzatori strutturati in forma di monoliti attivi e stabili per il processo di metanazione a bassa e alta temperatura e scale-up degli stessi per l'intensificazione del processo di metanazione. Tra gli obiettivi che si inquadrano nel presente PAR 16-17 rientra la produzione ed il testing di ossidi di carbonio di catalizzatori bi-metallici a base di Nickel/Ferro (NiFe/GDC) o Nickel/Cobalto (NiCo/GDC) o Nickel/Molibdeno (NiMo/GDC) supportati su ossido di ceria drogato con gadolinio (GDC), sia nelle reazioni di metanazione singola o simultanea di CO e CO_2 . Infine, 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.

- la messa a punto del processo di manifattura di celle SOEC è ormai ampiamente consolidata e fa riferimento ad un approccio di deposizione di un strato pre-catalitico di metanazione
- il set-up di analisi che fa riferimento ad uno studio combinato elettrochimico/gas-cromatografico permette lo studio puntuale dei processi elettrochimici per la conversione di energia elettrica in energia chimica (CNR ITAE).
- Lo studio elettrochimico ha rivelato la presenza di una ulteriore resistenza che ha limitato le prestazioni in corrente ma non ha inficiato al resa in metano. (CNR ITAE).
- Le leghe di Ni-Fe ottimizzate nella composizione (ovvero con rapporto 1:1 tra i metalli) in combinazione di CGO sono da ritenersi sufficientemente stabili rispetto alla deposizione di carbone come dimostrato dalle analisi effettuate sulle celle dopo il testing elettrochimico in presenza di CO_2 . (CNR ITAE)
- Questo rappresenta un proof-of-concept per il processo di metanazione diretta in SOEC in un campo dove non vi sono ancora riscontri importanti in letteratura. L'innovazione riguarda l'approccio usato in termini di configurazione e catalizzatore ed i risultati raggiunti in termini di

- selettività e rese a CH₄ e CO sono una dimostrazione concreta del progresso raggiunto. (CNR ITAE)
- I catalizzatori monometallici contenenti nichel mostrano un'attività comunque più elevata rispetto ai catalizzatore bimetallici; e il monossido di carbonio nella reazione simultanea di metanazione è completamente convertito 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. (CNR ITAE)
 - I catalizzatori a base Ni/Y₂O₃ mostrano buone performance per la metanazione a bassa temperatura di miscele di syngas provenienti da celle SOEC; (CNR ITAE)
 - La quantità di nickel ha un effetto positivo sull'attività catalitica, aumentando il carico di nichel aumentano le conversioni di CO₂ e CO e conseguentemente la quantità di metano prodotta. I catalizzatori preparati seguono il seguente ordine di attività: 25wt.%Ni/Y₂O₃ ≈ 35wt.%Ni/Y₂O₃ > 15wt.%Ni/Y₂O₃ > 7wt.%Ni/Y₂O₃; (CNR ITAE)
 - A 350°C il catalizzatore 25wt.%Ni/Y₂O₃ mostra una totale conversione del CO e una conversione della CO₂ pari ad 80%. I risultati della prova di durata mostrano un'ottima stabilità del catalizzatore preparato che mantiene le performance catalitiche per circa 200h di reazione; (CNR ITAE)
 - La "Solution Combustion Synthesis" (SCS) si è dimostrata un metodo di coating valido a basso costo e rapido per la deposizione di strati catalitici su catalizzatori strutturati da impiegare in processi di metanazione; (CNR ITAE)
 - Il catalizzatore monolitico (Diametro = 1cm, lunghezza = 1.5cm, volume = 1.17cm³) a base di 25wt.%Ni/Y₂O₃ mostra una buona attività catalitica in microscala, ottenuta ad una velocità spaziale superiore (50,000h⁻¹, 100,000 cm³/g•h) rispetto ai campioni in polvere, mostrando a 300°C (TSET) una produzione massima di 9.43 LCH₄/g•h associata a conversioni del CO e della CO₂ rispettivamente pari a 100 e 76.1%; (CNR ITAE)
 - Lo scale-up del catalizzatore strutturato (Diametro = 2cm, lunghezza = 15cm, volume = 47cm³) e della procedura di coating non ha presentato particolari problematiche e non ha richiesto aggiustamenti rilevanti del metodo SCS; (CNR ITAE)
 - Il campione strutturato preparato mostra strati catalitici sottili (≈7μm), omogenei, uniformemente distribuiti sulle pareti esterne e interne del supporto. Inoltre, il catalizzatore presenta anche un'elevata stabilità meccanica che si traduce in una trascurabile perdita in peso pari a circa 0.4% (calcolata rispetto al peso totale del monolite); (CNR ITAE)
 - Il catalizzatore strutturato, provato in un reattore (bench-scale) in incoloy 800HT, dimensionato e realizzato per la produzione di CH₄ ad alta temperatura e per rilevare la distribuzione (assiale e radiale) della temperatura lungo il letto catalitico, mostra elevate performance raggiungendo una produzione di CH₄ pari a 114 L/h (2.4 L/h CH₄/cm³, reattore) associata ad una conversione della CO₂ pari a 72% (la produttività ottenuta è più del doppio rispetto al target atteso cioè 50 L/h). (CNR ITAE)
 - Il catalizzatore strutturato conferisce al reattore di metanazione una rapida capacità di risposta soprattutto nella gestione del calore di reazione contribuendo ad uniformare la temperatura all'interno del letto catalitico sia in direzione assiale che radiale, evitano "hot spot" o zone ad temperatura troppa alta. (CNR ITAE)
 - Protocolli ottimizzati per la preparazione di catalizzatori strutturati costituiti da schiume aperte 3D di Ni con funzionalizzazione superficiale attraverso tre diverse procedure di deposizione di Ru (UNIBO)
 - Protocolli per test di metanazione catalitica di CO₂ su catalizzatori strutturati (CNR IRC).
 - Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica dei catalizzatori strutturati Ru-Ni foams e Ni/Al₂O₃ sfere (CNR IRC)

- Studio cinetico della reazione di metanazione con catalizzatori strutturati al variare dei principali parametri operativi e confronto con dati di equilibrio termodinamico (CNR IRC).
- Sono state messe a punto le membrane multistrato $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}/\text{V}_{93}\text{Pd}_7/\text{Pd}$ di superficie compresa tra 10 e 12 cm^2 a base di VPd. Le membrane hanno mostrato ottima tenuta nel range di temperature e pressioni di lavoro con valori di flusso di circa 0.25 moli $\text{H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $\Delta P = 300 \text{ kPa}$ e $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Nelle membrane VPd è stata ottenuta permeabilità all' H_2 paragonabile a quella del Pd puro e analogamente a quanto osservato nel sistema multistrato di superficie ridotta studiato nel precedente PAR, le membrane VPd (substrato poroso+multistrato metallico+sigillante grafiteo) proof-of-concept realizzate non mostrano problemi di infragilimento da idrogeno e sono stabili in atmosfera di syngas a tutte le temperature di lavoro. (CNR ICMATE)
- Le strutture attive dense (permeabilità >95%) hanno spessore compreso tra 2.5 <math>h < 6.7 \mu\text{m}</math>, $h_{\text{Pd}} < 0.4 \mu\text{m}$ (stato dell'arte 5 μm) (CNR ICMATE)
- Sono stati messi a punto i protocolli di deposizione via HiPIMS di FeTi, VNi e VNiPd anche su substrati porosi non conduttori, non riportati in letteratura. (CNR ICMATE)
- La metodica e scrupolosa attività di messa a punto della strumentazione e dei parametri di deposizione ha permesso di ottenere sistemi multistrato densi e cristallini di Pd/Fe60Ti40/Pd, Pd/V₈₀Ni20/Pd e Pd/V₈₀Ni₁₈Pd₂₀/Pd depositati su substrato poroso ceramico di allumina che, a nostra conoscenza, non erano mai stati descritti in letteratura. Il processo di deposizione sviluppato in laboratorio è scalabile e può essere ingegnerizzato a vantaggio di molti ambiti industriali del sistema elettrico nazionale. (CNR ICMATE UNIMORE)
- Ottimizzazione della configurazione impiantistica e delle condizioni operative – tramite un modello numerico realizzato con software dedicato (Aspen HYSYSTEM) – del sistema energetico di accumulo di tipo P2G basato sulla co-elettrolisi di H_2O e CO_2 mediante un elettrolizzatore di tipo SOEC. Nel dettaglio, sono state effettuate un'analisi di layout ed una ottimizzazione della sezione di recupero di calore tra i diversi sottosistemi dell'impianto. L'ottimizzazione delle condizioni operative, inoltre, è stata realizzata tramite una serie di analisi parametriche al variare delle temperature di funzionamento dei componenti chiave d'impianto e tramite una valutazione dell'effetto della pressione operativa dei componenti sulle prestazioni del SdA. (UNIBO)
- II) Calcolo della produttività del sistema in termini di SNG e valutazione della qualità del SNG prodotto (potere calorifico, indice di Wobbe, ecc.), al variare delle condizioni operative e in diverse varianti progettuali del sistema energetico oggetto di studio. (UNIBO)
- III) Determinazione delle prestazioni energetiche, di primo e secondo principio della termodinamica, al variare delle condizioni operative e in diverse varianti progettuali del sistema energetico oggetto di studio. (UNIBO)
- IV) Confronto numerico finale tra le soluzioni proposte basata sulla co-elettrolisi di H_2O e CO_2 ad alta temperatura e lo stato dell'arte dell'elettrolisi in sistemi P2G convenzionali. (UNIBO)
- V) Modellazione ed analisi termo-fluidodinamica 3D del metanatore sperimentale sviluppato dal CNR, mediante simulazioni in condizioni sia isoterme che adiabatiche, e conseguente determinazione delle distribuzioni delle principali grandezze termodinamiche interne (velocità dei flussi, concentrazioni, temperature, ecc.). (UNIBO)
- VI) Valutazione economica preliminare comparativa tra il sistema P2G oggetto di studio e il prelievo di gas naturale da riserve strategiche. (UNIBO)
- VII) Valutazione di configurazioni alternative di integrazione tra le infrastrutture esistenti relative al gas naturale e il P2G alimentato da fonti rinnovabili non programmabili (quali sistemi power-to-liquid e cicli Rankine organici). (UNIBO)
- Sono stati redatti gli eco-profilo delle seguenti tipologie di catalizzatori strutturati, al fine di stimarne gli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita: 1) sistema catalitico monometallico in pellet, a base di nickel supportato su Cerio drogato con Gadolinia ($\text{Ni}/\text{CDG}_{\text{pellet}}$); 2) sistema

catalitico monometallico strutturato, a base di nickel supportato su ceria dopata con gadolinia e depositato su supporto monolitico in cordierite (Ni/CDG_{strutt}). (UNIRC)

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)

In questa fase progettuale viene ripresa l'idea già presentata nella scorsa attività progettuale ovvero quella di applicare uno strato funzionale secondo il modello riportato in fig.1. Questo gruppo di ricerca ha già adottato tale approccio in celle SOFC e ne ha dimostrato la fattibilità.

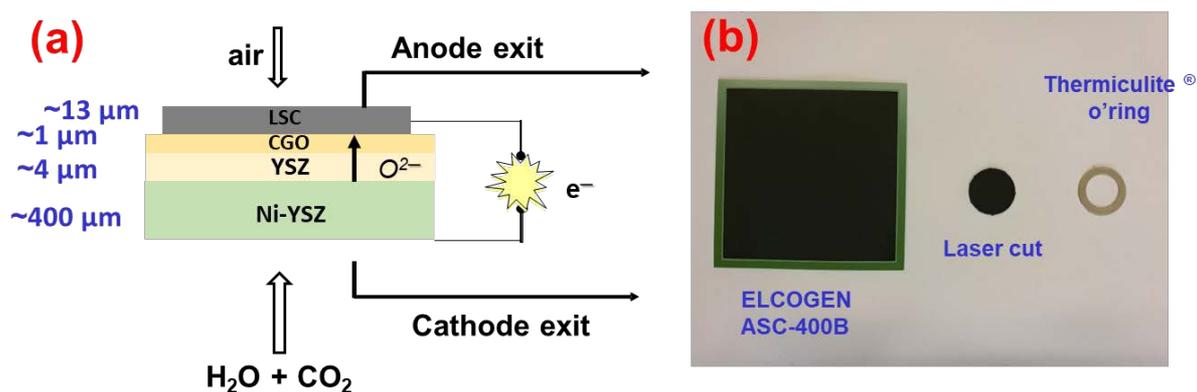


Fig. 1. (a) Schema semplificato dell'architettura di cella, dei materiali usati e dei flussi in/out dalla cella; (b) cella a larga area e button cells.

Il catalizzatore usato per lo strato funzionale fa riferimento a Ni-Fe ulteriormente ottimizzato rispetto a quanto riportato nella precedente fase progettuale. Secondo quanto riportato in letteratura, questo catalizzatore ha le migliori prospettive applicative per questo processo. Pertanto, vengono presentati i risultati di caratterizzazione chimico-fisica dei materiali sviluppati secondo una tecnica che migliora la miscelazione dei metalli, la formatura delle celle SOEC ed infine la caratterizzazione elettrochimica delle celle accoppiata all'analisi gas-cromatografica degli effluenti gassosi. Il catalizzatore Ni-Fe è stato preparato con il metodo degli ossalati. Questo metodo consiste nel miscelare in acqua a 60 °C i precursori dei metalli (sotto forma di nitrati) nel rapporto atomico 1:1 e quindi complessarli con acido ossalico preventivamente reso bidentato per aggiunta di NaOH fino a pH=6.53. Successivamente il complesso organico viene decomposto per aggiunta di H₂O₂. Il deposito costituito da ossidi amorfi dei due metalli viene lavato, essiccato ed infine calcinato a 500 °C. La polvere raccolta dal crogiolo è costituita da ossidi di Ni e Fe. La fase successiva riguarda la macinata per 6 h con Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} (CGO) (BET 11.42 m²g⁻¹ acquistate da Praxair) in rapporto 70 wt % e 30 wt %, rispettivamente. Le polveri di catalizzatore vengono disperse in etanolo con l'aggiunta di un binder (BUTVAR, 10 wt %) ed un disperdente (α -terpineolo, 5 %) per formare uno slurry e successivamente depositate mediante spray

coating sul supporto catodico (i.e. Ni-YSZ) di una cella commerciale del tipo mostrato in fig. 1 (Ni-YSZ / YSZ / CGO / LSC). Il carico di catalizzatore è di 20 mg cm^{-2} , (dove YSZ è riferito a $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_2$ e LSC è riferito a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$). Successivamente la cella col deposito viene trattata termicamente a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ per migliorare l'adesione dell'elettrocatalizzatore col supporto catodico. La morfologia e la composizione dell'ossido di Ni-Fe e del Ni-Fe / CGO sono state studiate mediante microscopia a scansione elettronica a trasmissione eseguita in un microscopio dotato di un filamento LaB6. La composizione strutturale di Ni-Fe è stata studiata mediante diffrazione a raggi X (XRD) attraverso l'uso di un diffrattometro con radiazione $\text{Cu K}\alpha$, operante a 40 kV e 30 mA e una velocità di scansione di 1 grado min^{-1} . La microstruttura della cella SOEC è stata studiata con un microscopio FEI-SEM XL 30.

Le prove elettrochimiche e gas-cromatografiche sono state eseguite utilizzando una cella bottone (area con attiva 2 cm^2) derivata da una cella commerciale di tipo C (ASC-400B ELCOGEN) come mostrato in fig. 1b. La cella è stata montata e testata in un banco di prova sperimentale (costruito da Greenlight Innovation), dove i contatti elettrici sono stati assicurati da griglie d'oro pressati sugli elettrodi. Dopo una fase di preconditionamento effettuata con H_2 diluito fino a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, gli esperimenti sono stati effettuati nell'intervallo di temperatura da $525 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. I test sono stati effettuati alimentando H_2 ($2,5 \text{ cc min}^{-1}\text{cm}^{-2}$), He ($15 \text{ cc min}^{-1}\text{cm}^{-2}$), H_2O (alimentata da una pompa a siringa a $0,5 \text{ g h}^{-1}\text{cm}^{-2}$) e CO_2 ($1 \text{ cc min}^{-1}\text{cm}^{-2}$) al catodo e aria ($50 \text{ cc min}^{-1}\text{cm}^{-2}$) all'anodo. L'elio è stato utilizzato come standard interno. Per confronto una cella senza ricopertura è stata testata nelle stesse condizioni operative.

Uno strumento AUTOLAB-PGSTAT è stato utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica. I test elettrochimici effettuati nell'intervallo di temperatura $525 -800 \text{ }^\circ\text{C}$ fanno riferimento ad analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) eseguiti a $1,3 \text{ V}$ e a circuito aperto (OCV), analisi di polarizzazione (corrente-tensione, I-V) e prova di durata a corrente fissa. Un tubo di allumina è stato inserito nel reattore elettrochimico vicino allo strato catodico della cella e utilizzato per il campionamento del gas in uscita. Prima di essere analizzato attraverso un gascromatografo (VARIAN®), il gas è stato essiccato da una trappola di ghiaccio. Gli esperimenti gas-cromatografici sono stati effettuati ad una densità di corrente fissa di 150 mA cm^{-2} . La morfologia delle celle usate è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM, FEI XL 30).

Nella figura 2 viene mostrata la morfologia del catalizzatore Ni-Fe (a) e dell'elettrocatalizzatore Ni-Fe/CGO (b) studiati mediante analisi TEM. Non è facile distinguere tra le due fasi di trevorite e nichel metallico, tuttavia l'analisi TEM mostra chiaramente la presenza di piccole particelle di dimensioni di $30\text{-}50 \text{ nm}$ insieme a particelle più grandi (circa $100\text{-}150 \text{ nm}$) che possono essere associate alla lega metallica NiFe_2O_4 e Ni-Fe, rispettivamente secondo quanto visto dall'analisi XRD (figura 2). Una corretta miscela tra le particelle di Ni-Fe e CGO nell'elettrocatalizzatore Ni-Fe / CGO (figura 3b) è considerata un prerequisito per una buona conduttività mista.

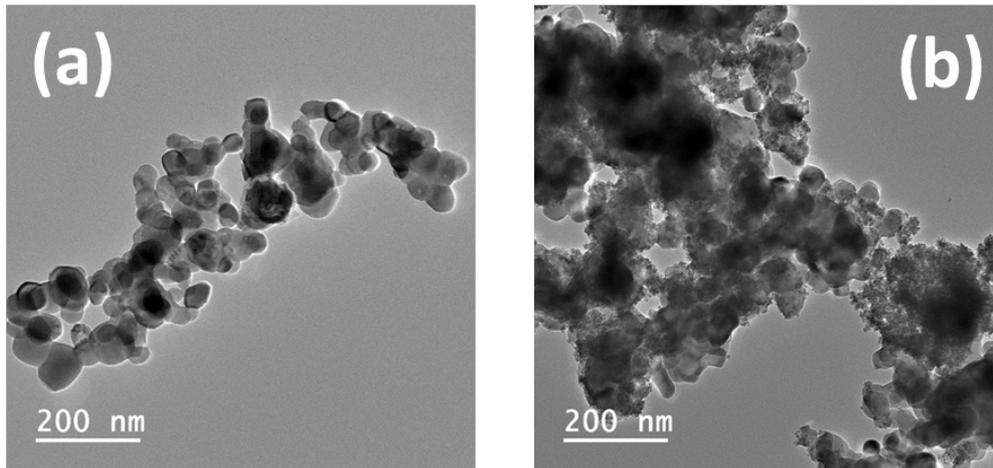


Fig. 2. Immagini TEM del catalizzatore Ni-Fe calcinato e successivamente ridotto in H_2 diluito fino a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a) ed in miscela con CGO (b).

La mappatura EDX ha evidenziato la distribuzione degli elementi nel catalizzatore Ni-Fe (figura 3a) e nell'elettrocatalizzatore NiFe / CGO (figura 3b). Come mostrato in queste immagini, la distribuzione degli elementi è quasi regolare nei campioni Ni-Fe e Ni-Fe / CGO. Inoltre, la mappatura EDX ha rivelato un leggero arricchimento di Fe sulla superficie di entrambi i campioni.

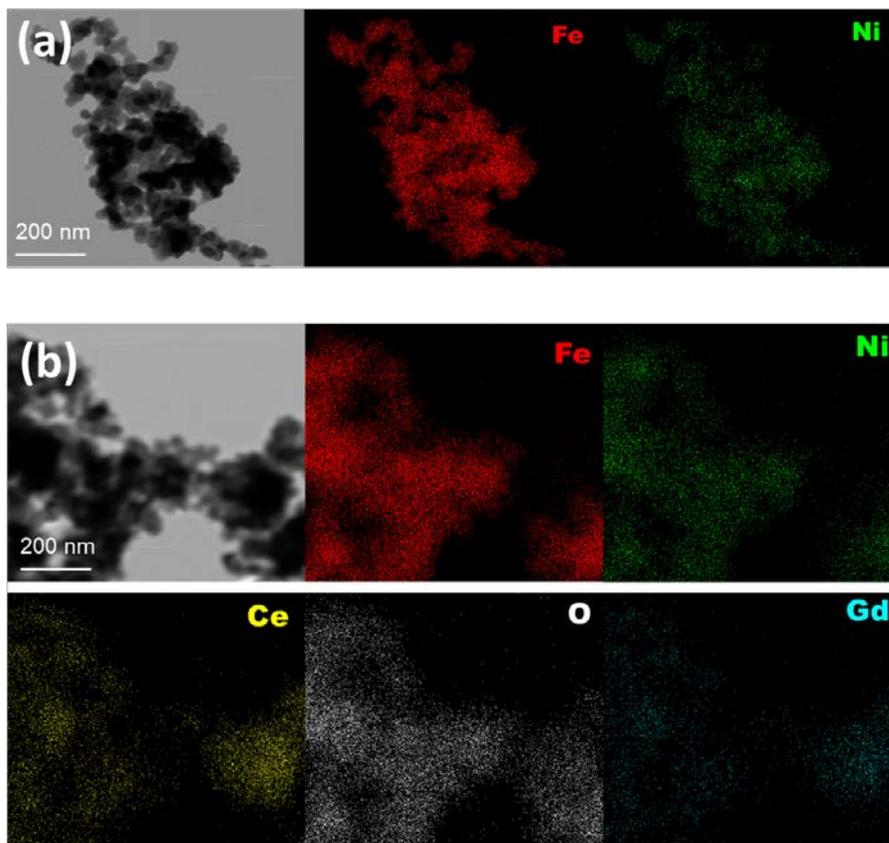


Fig. 3. Mappatura EDX del catalizzatore Ni-Fe calcinato e successivamente ridotto in H_2 diluito fino a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a) ed in miscela con CGO (b).

Nella Tabella 1 vengono riportati i dati elettrochimici più rilevanti ottenuti sia con la cella ricoperta dallo strato funzionale a base di NiFe/CGO che con la cella senza ricopertura. È interessante notare che la cella senza ricopertura richiedeva meno energia per lo stesso processo di quanto mostrato dalla cella ricoperta dallo strato funzionale. La cella rivestita è principalmente influenzata da una maggiore resistenza a causa dello strato catalitico aggiuntivo e questo effetto è ragionevolmente dovuto ad una morfologia non ancora ottimizzata e di conseguenza ad un'elevata resistenza all'interfaccia con lo strato Ni-YSZ.

Si osserva pure una diversa tendenza sulla resistenza totale (R_t) che aumenta con la temperatura per la cella senza ricopertura mentre diminuisce con la temperatura per la cella rivestita. Questo effetto è principalmente dovuto alla corrente totale ottenibile in questi esperimenti. Infatti, se da un lato le prestazioni raggiunte dalla cella rivestita sono state condizionate principalmente da un vincolo resistivo dovuto allo strato aggiuntivo e questa resistenza diminuiva con la temperatura, le prestazioni della cella senza rivestimento sono state principalmente influenzate da vincoli diffusivi che aumentavano con la temperatura come conseguenza della quantità limitata di gas (H_2O e CO_2) alimentati al catodo.

Tabella 1. Dati elettrochimici ottenuti dal testing di due celle SOEC con e senza ricopertura con strato funzionale a base di NiFe/CGO e nell'intervallo di temperatura 525 - 800 ° C.

Type of cell Temperature	Bare cell		Coated cell	
	Current density @ 1.3 V ($mA\ cm^{-2}$)	R_s / R_t @ 1.3 V ($ohm\ cm^2$)	Current density @ 1.3 V ($mA\ cm^{-2}$)	R_s / R_t @ 1.3 V ($ohm\ cm^2$)
525 °C	130	0.53 / 2.95	15	0.85 / 16.58
550 °C	186	0.40 / 2.51	49	0.80 / 6.05
600 °C	260	0.26 / 4.48	55	0.67 / 6.02
650 °C	321	0.19 / 5.50	72	0.63 / 5.30
700 °C	350	0.18 / 6.69	112	0.61 / 4.52
750 °C	357	0.16 / 9.25	139	0.53 / 4.40
800 °C	362	0.15 / 13.40	201	0.52 / 2.53

Tuttavia è stato osservato che sopra i 650°C, la resistenza totale della cella senza rivestimento aumentava drasticamente a causa del verificarsi di problemi di trasporto di massa mentre quello della cella rivestita diminuiva. Ciò indica che CO_2 e H_2O reagiscono principalmente al pre-strato catalitico mentre nella cella senza rivestimento catalitico i reagenti devono prima diffondere all'interfaccia con YSZ con conseguente aumento della polarizzazione di diffusione. Ciò corrisponde a una variazione della pendenza delle curve di polarizzazione nella cella senza rivestimento.

I dati dell'analisi gascromatografica del gas in uscita durante il funzionamento a $150\ mA\ cm^{-2}$ sono stati analizzati in base alle seguenti equazioni:

$$CO_2 \text{ conversion} = \frac{CO_{2in} - CO_{2out}}{CO_{2in}} * 100 \quad (\text{eq. 1})$$

$$H_2 \text{ residue} = \frac{H_{2out}}{H_{2in}} * 100 \quad (\text{eq. 2})$$

$$\text{Selectivity to CO} = \frac{CO_{out}}{CO_{2in}} * 100 \quad (\text{eq. 3})$$

$$CO \text{ yield} = CO_2 \text{ conversion} * CO \text{ selectivity} * 100 \quad (\text{eq. 4})$$

$$\text{Selectivity to CH}_4 = \frac{CH_{4out}}{CO_{2in}} * 100 \quad (\text{eq. 5})$$

$$CH_4 \text{ yield} = CO_2 \text{ conversion} * CH_4 \text{ selectivity} * 100 \quad (\text{eq. 6})$$

La figura 4a mostra una differenza significativa nella conversione di CO₂. L'utilizzo di CO₂ è sostanzialmente aumentato in conseguenza del dell'uso del rivestimento catodico con l'elettrocatalizzatore Ni-Fe/CGO e la conversione è stata quasi costante nell'intervallo di temperatura studiato (tra il 72 % a 525 °C e il 69 % a 800 °C). Il confronto tra il residuo di H₂ suggerisce anche un comportamento abbastanza diverso tra le due celle studiate. La quantità netta di H₂ nel flusso di uscita è stato significativamente inferiore nel caso della cella senza ricopertura rispetto alla cella con lo strato funzionale (Fig. 4b). La quantità di H₂ residua diminuisce leggermente con l'aumento della temperatura nella cella senza ricopertura. C'è un consumo extra di H₂ alimentato alla cella per mantenere il Ni nella forma metallica all'interno del cermet catodico di supporto. Infatti, questo normalmente viene ossidato a NiO dall'acqua alimentata alla cella e la reazione è favorita dalle alte temperature secondo l'eq. seguente:



Al contrario, la cella rivestita ha mostrato un eccesso di H₂ rispetto alla quantità somministrata alla cella a causa della seguente reazione:



Ciò suggerisce che, oltre alla riduzione elettrochimica dell'acqua immessa nella cella, l'elettrocatalizzatore Ni-Fe agisce come uno strato protettivo per l'anodo cermet Ni-YSZ di supporto che riduce la riossidazione del Ni per effetto della presenza dell'acqua che perciò viene principalmente consumata nel processo di riduzione elettrochimica (eq 8).

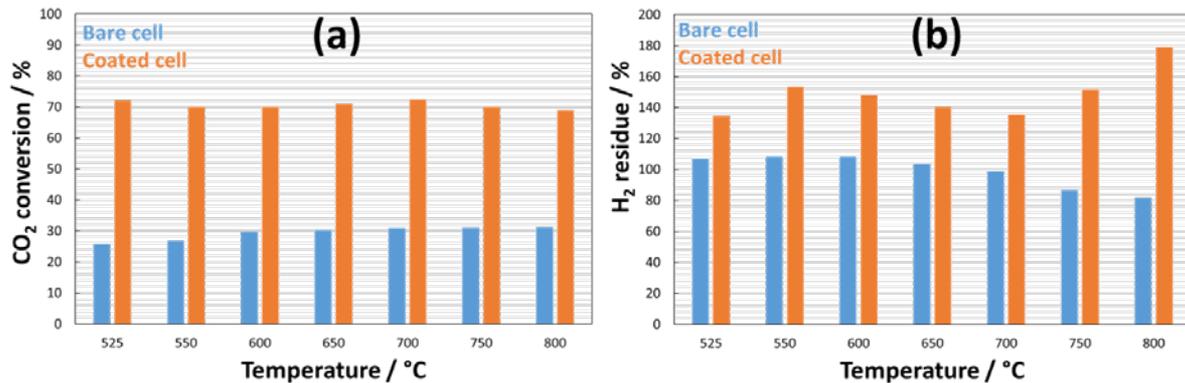


Fig. 4. Conversione di CO₂ e residuo di H₂ nella corrente di ingresso determinata dall'analisi gascromatografica nell'intervallo di temperatura 525 - 800 ° C e trattato secondo le eq. 1 e 2.

Le figure 5a e 5b mostrano i dati di selettività a CO e CH₄ ottenuti secondo le eq. 3 e 5. Nelle condizioni operative specificate sopra, sono possibili sia reazioni elettrochimiche che chimiche secondo le seguenti equazioni:



A questo proposito, le due celle SOEC hanno dato origine ad un comportamento elettrochimico completamente diverso tra loro in special modo per la produzione di carburanti organici da CO₂. In particolare si è avuto una notevole quantità di metano nel caso della cella rivestita Ni-Fe/CGO mentre la CO risultava essere quasi l'unico prodotto nel caso della cella senza ricopertura.

La figura 5a mostra che la cella senza ricopertura ha avuto un'alta propensione a formare CO, in quasi tutto il range di temperatura investigato, con una piccolissima presenza di CH₄ alle temperature più basse. Per la cella senza ricopertura, la selettività a CO è stata di circa il 100 % nell'intervallo di temperatura 600-800 ° C. Mentre, a 525 ° C e 550 ° C, la selettività a CO è stata rispettivamente del 98 % e del 99 %, a causa della formazione di una quantità limitata di CH₄ (1 – 2 %) come mostrato nella figura 5b. Al contrario, la cella con lo strato funzionale ha mostrato una selettività per la CO (Fig. 5a) significativamente più bassa rispetto alla cella senza ricopertura, sebbene essa aumenti con l'aumento della temperatura di funzionamento della cella (compresa tra il 6,4 % a 525 ° C e il 48,5 % a 800 ° C). Questo comportamento è stato determinato da una elevata selettività a CH₄ che ha superato il 90 % nell'intervallo di temperatura 525 - 600 ° C per poi diminuire fino a circa il 50 % a 800 ° C.

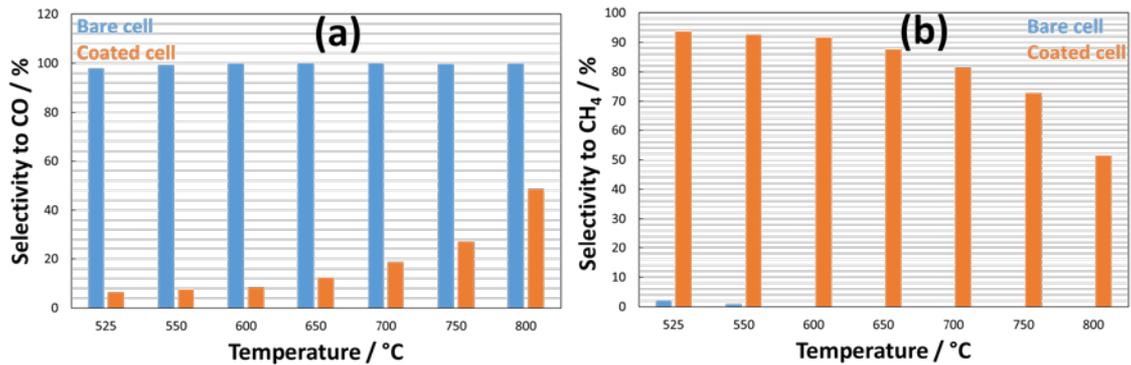


Fig. 5. Selettività a CO e CH₄ derivata da dati gascromatografici raccolti nell'intervallo di temperatura 525 - 800 °C e derivati secondo eqs. 3 e 5.

Le Figure 6a e 6b mostrano le rese in CO e CH₄ come derivati dalle eq. 4 e 6. A temperature intermedie (525 °C), la cella senza ricopertura ha mostrato un 25 % di resa in CO; questo valore è aumentato fino al 30% a 600 °C e quindi è rimasto costante fino a 800 °C. La cella ricoperta dallo strato funzionale ha invece mostrato un comportamento diverso. A 525 °C, la cella col pre-layer di Ni-Fe/CGO ha prodotto meno del 5 % di resa di CO e ha mostrato una produzione di CO crescente con l'aumento di temperatura in base all'andamento termodinamico previsto per la formazione di CO (eqs 9 e 10). D'altro canto, la quantità di CH₄ prodotta dalla cella senza ricopertura è stata trascurabile anche a temperature intermedie (525 °C), specialmente se confrontato con i risultati ottenuti con la cella rivestita. La resa di CH₄ è stata molto alta per la cella rivestita specialmente a bassa temperatura. Allo stesso tempo è stata osservata una diminuzione con l'aumento della temperatura ed un concomitante aumento della resa di CO in base agli andamenti previsti dalla termodinamica riguardo alla formazione di CO e CH₄.

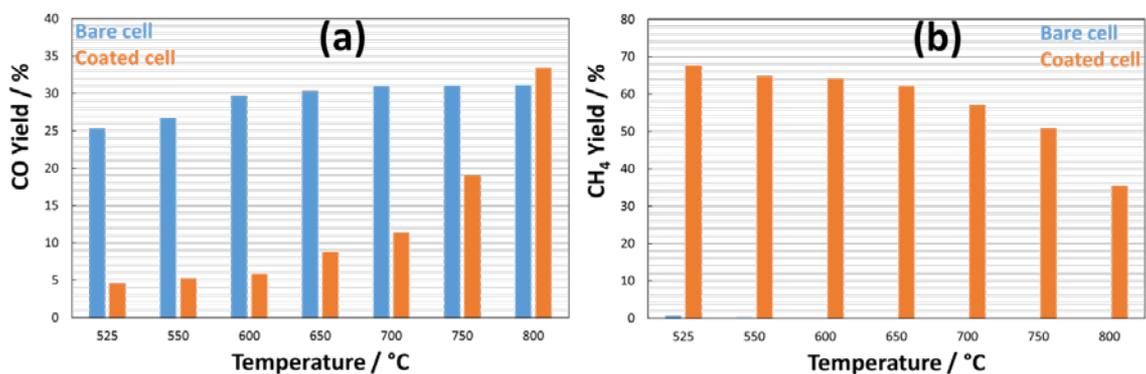


Fig. 6. Resa di CO e CH₄ derivata da dati gascromatografici raccolti nell'intervallo di temperatura 525 - 800 °C e trattati secondo le eqs. 4 e 6.

La microstruttura della cella esausta è mostrata nella figura 7. La cella è stata scaricata in presenza di H₂ diluito al fine di evitare qualsiasi ossidazione rilevante del catodo e la combustione di possibili

depositi di carbonio formati durante la reazione di elettrolisi (eq.15) o come conseguenza della reazione di cracking per il CH₄ (eq. 16):



Entrambe le reazioni (eqs 15 e 16) possono essere mitigate dall'aggiunta di acqua al catodo; l'acqua è anche il substrato per la formazione di H₂ in condizioni riducenti. Tuttavia, qualsiasi eccesso di acqua provoca una riossidazione del Ni (eq.17).



La figura 7 non mostra alcuna presenza rilevante di depositi di carbonio ma una chiara frattura nella regione tra lo strato funzionale del catodo e l'elettrodo probabilmente a causa di una possibile formazione di carbonio in questa regione durante il funzionamento. L'assenza di carbonio può essere dovuta ad una infiltrazione di ossigeno durante la procedura di spegnimento della cella. Tuttavia, sono necessari ulteriori studi per capire se questo problema è correlato alla formazione di carbonio o all'eccesso di acqua alimentato alla cella.

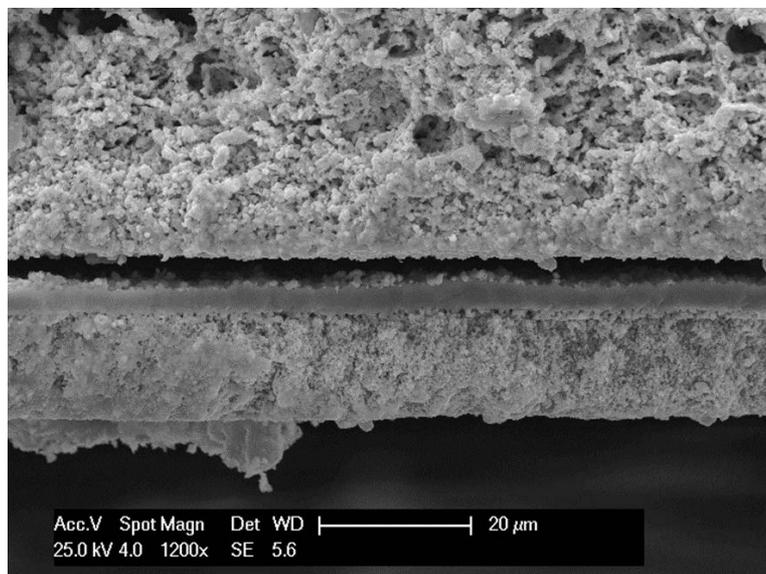


Fig. 7. Immagine SEM relativa alla regione dell'interfaccia elettrodo-catodo e riferita alla cella rivestita esausta.

La co-elettrolisi di CO₂ e H₂O è stata studiata in una cella rivestita di elettrocatalizzatore Ni-Fe / CGO. L'aggiunta dello strato di rivestimento Ni-Fe / CGO al catodo ha aumentato la resistenza in serie della cella diminuendo le prestazioni elettrochimiche. Tuttavia, la conversione di CO₂ e la produzione diretta di metano sono significativamente aumentati rispetto ad una cella senza ricopertura nell'intero intervallo di temperatura (525 - 800 °C) studiato. La cella senza ricopertura ha mostrato essenzialmente la presenza di monossido di carbonio. Il CO è stato ottenuto in basse quantità nella cella rivestita con

Ni-Fe / CGO ma la sua resa è aumentata con la temperatura. Una tendenza opposta è stata osservata per il CH₄ nella cella col pre-layer. Il funzionamento a temperature intermedie (525 - 600 °C) appare quindi preferibile per la cella rivestita a causa della maggiore resa di CH₄ e della minore degradazione. Il verificarsi di una frattura meccanica all'interfaccia tra lo strato funzionale del catodo (Ni-YSZ) e l'elettrolita YSZ suggerisce che è necessaria un'ottimizzazione della microstruttura della cella per la formazione diretta di CH₄. Tuttavia, il pre-strato catalitico sembra giocare un ruolo fondamentale nella conversione elettrochimica di CO₂ a metano rispetto al monossido di carbonio. Ciò può evitare la reazione di metanazione catalitica a valle nei processi power-to-gas con la relativa semplificazione del sistema.

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

L'attività svolta nel corso del PAR 2016-2017 è consistita nella preparazione e alla valutazione delle prestazioni di catalizzatori mono e bimetallici in reazioni di metanazione di CO e CO₂ (singola e simultanea).

I sistemi catalitici sviluppati sono catalizzatori bimetallici a base di Nickel/Ferro, Nickel/Cobalto e Nickel/Molibdeno supportati su ceria dopata con gadolinio. 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.

L'analisi XRD ha consentito l'identificazione delle fasi ottenute sui campioni impregnati e il calcolo della dimensione delle particelle metalliche tramite la relazione di Scherrer.

Al fine di eseguire una più approfondita analisi sulle eventuali variazioni di fase e delle dimensioni delle particelle dei catalizzatori bimetallici al variare della temperatura sono stati acquisiti degli spettri di diffrazione dei catalizzatori preparati nell'intervallo di temperatura 25-700°C .

Per il catalizzatore monometallico Ni/GDC è possibile notare che l'aumento della temperatura non modifica la posizione e la forma dei picchi attribuibili al nichel metallico (file JCPDF 45-1027) per valori inferiori a 300 ° C. A partire da questa temperatura in presenza di ossigeno è possibile notare l'ossidazione delle specie di nichel metallico in ossido di nichel.

Nel catalizzatore bimetallico di NiFe/GDC il picco relativo al ferro metallico è quasi sovrapposto al picco del nichel metallico; inoltre, il picco attribuito all'ossido di ferro non ridotto è presente in corrispondenza a $2\theta=33,159$. Anche per il campione bimetallico a partire da $T = 300$ ° C è possibile notare la formazione dell'ossido.

La dimensione delle particelle metalliche non varia con l'aumento della temperatura; ciò indica che non si verifica una crescita significativa dei grani da 25 a 700 ° C. Analoghe considerazioni possono essere estese ai catalizzatori bimetallici NiCo/GDC e NiMo/GDC (Figure 3-4)

Le dimensioni delle particelle calcolate con l'analisi di Scherrer sono in linea con quelle valutate dall'analisi TEM.

La valutazione delle caratteristiche superficiali tramite adsorbimento/desorbimento di azoto rivela che la presenza del carico metallico sul supporto provoca una diminuzione significativa dell'area superficiale in linea con quanto riportato in letteratura.

Sample code	Ni wt%	Metallo wt%	SBETm ² /g
GDC	0	0	15,10
Ni/GDC	49,6	0	8,76
NiFe/GDC	24,8	24,5	8,36
NiCo/GDC	24,3	24,8	8,88
NiMo/GDC	24,9	24,1	8,06

I catalizzatori preparati sono stati testati nella co-metanazione di monossido e diossido di carbonio variando le condizioni di reazione e impiegando in alimentazione al reattore una corrente avente una composizione tipica di "exit stream".

La conversione del CO e della CO₂ sia nelle reazioni singole che nella reazione simultanea, dipende dalla temperatura e dalla presenza del secondo metallo rispetto al nickel.

L'attività chimica dei catalizzatori Ni_xFe_{1-x} / GDC è stata testata nell'intervallo di temperatura di 200-600 °C, 1 pressione atmosferica, velocità spaziale oraria del gas di 30.000 h⁻¹ e H₂/(3CO + 4CO₂) = 1.

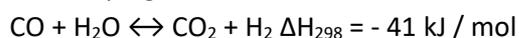
Le prestazioni dei catalizzatori sono state testate per 10 ore. La conversione totale del carbonio in funzione del tempo di reazione, a temperature diverse, è maggiore per il catalizzatore monometallico a base di Nickel.

Confrontando i catalizzatori monometallici a base di Nickel e Ferro è possibile notare che il catalizzatore a base di Nickel esibisce una conversione del carbonio totale più stabile e più elevata. Il catalizzatore Fe/GDC non raggiunge una conversione totale del carbonio superiore al 20%. Il catalizzatore a base di Nickel consente di ottenere una conversione del carbonio totale del 90% a 200 °C e 300 °C, seguita da una diminuzione della conversione per temperature più elevate, come prevedibile dalle implicazioni termodinamiche

A tutte le temperature esaminate la conversione del carbonio totale diminuisce con l'aumento del contenuto di Fe. In particolare, alla reazione di temperatura ottimale registrata per i catalizzatori monometallici Ni/GDC, che è di 300 °C, l'aumento del contenuto di ferro nel catalizzatore produce una forte riduzione della conversione del carbonio totale.

Considerando che la temperatura delle correnti gassose che escono dallo stack di elettrolisi è ottenuta in funzione della tensione operativa e del valore di utilizzo del vapore (non inferiore a 450°C) il catalizzatore bimetallico a base di nickel e ferro, sebbene non presenti valori di conversione molto elevati, appare adatto da integrare con gli SOEC.

La differenza nella conversione del carbonio totale per catalizzatori monometallici e bimetallici può essere spiegata dal verificarsi della reazione di water gas shift (WGS):



Tale reazione reversibile è moderatamente esotermica ed è favorita termodinamicamente a basse temperature (250-300°C) e favorita cinematicamente a temperature elevate (350-450°C) . Questa reazione è catalizzata da una grande varietà di metalli e ossidi metallici, tra i quali i catalizzatori a base di ossido di ferro.

Per quanto riguarda i prodotti della reazione di co-metanazione, per il catalizzatore monometallico di Ni la selettività a CH₄ a tutte le temperature è molto vicina al 100% e non si osserva alcuna formazione di carbonio nell'intero intervallo di temperatura esaminato. Invece, per il campione bimetallico la selettività a CH₄ diminuisce all'aumentare del contenuto di ferro, ed inoltre è stata rilevata la formazione di prodotti secondari.

Anche per la reazione singola di metanazione del CO è possibile osservare che la selettività a CH₄ diminuisce con l'aumento di temperatura per il catalizzatore monometallico Ni / GDC, mentre in presenza di ferro la selettività a CH₄ aumenta con la temperatura.

Nella co-metanazione, la presenza di ferro nel catalizzatore bimetallico non aumenta la formazione di metano, a causa della forte CO adsorbita che favorisce la presenza di specie intermedie di carbonio e, di conseguenza, la formazione di idrocarburi a catena più lunga.

Per i catalizzatori bimetallici viene rilevata una formazione di coke, come mostrato dai raggi X eseguiti su catalizzatori esauriti. Confrontando i catalizzatori monometallici, è possibile notare che il catalizzatore Ni mostra una conversione del carbonio totale più stabile e più elevata. Il catalizzatore Fe/GDC non raggiunge una conversione totale del carbonio superiore al 20% mentre il catalizzatore monometallico Ni/GDC consente di ottenere una conversione totale del carbonio del 90% a 200 ° C e 300 °C, seguita da una diminuzione della conversione per temperature più elevate, come previsto da semplici considerazioni termodinamiche

A tutte le temperature la conversione totale del carbonio diminuisce con l'aumento del contenuto di Fe in cui sono stati riportati i valori di stato stazionario della conversione totale del carbonio nell'intervallo di temperatura esaminato a diversi contenuti di Fe.

Tutti i risultati dimostrano le superiori prestazioni catalitiche del Ni monometallico rispetto al Ni-Fe bimetallico nella co-metanazione di CO e CO₂.

In particolare, è possibile osservare il ruolo chiave del supporto GDC nel promuovere le reazioni di metanazione e, quindi, il ruolo non necessario del ferro nel catalizzatore bimetallico quando ceria è presente come supporto e funge da co-catalizzatore. Catalizzatori a base di Ni supportati su singolo ossido di CeO₂ o ossido composito con gadolinia o zirconia appaiono i catalizzatori più attivi sia per la singola che per la co-metanazione di COx. Il contatto intimo tra Ni e Ceria favorisce la maggiore dispersione del metallo delle particelle del catalizzatore rispetto a quelle Ni-Fe bimetalliche.

Sostanzialmente, i risultati attuali sembrano confermare che la possibile coesistenza di CeO₂ e Ce₂O₃ induca la generazione di posti liberi in ossigeno, rilasciando elettroni da ceria e, quindi, aumentando la densità elettronica del metallo.

L'indebolimento del legame C=O si traduce in una maggiore dissociazione e, quindi, in una conseguente maggiore attività di idrogenazione.

Nel caso dell'impiego del cobalto come secondo metallo, nonostante non sia stato indagato tutto l'intervallo di temperatura, si osserva un miglioramento delle performance catalitiche a valori di bassa temperatura T=300°C sia nella reazione singola di metanazione della CO₂ che nella reazione simultanea. Ciò confermerebbe i risultati teorici espressi dalla DFT.

Nel caso dell'aggiunta di molibdeno invece nello screening catalitico effettuato si ha un significativo peggioramento delle performance catalitiche.

La trasformazione del tipico flusso di uscita di SOEC costituito da CO/CO₂ e H₂ in metano è stata esplorata mediante le reazioni di metanazione singola o simultanea di monossido di carbonio da catalizzatori bimetallici a base di Nickel/Ferro, Nickel/Cobalto, Nickel/Molibdeno supportati su ossido di cerio drogato con gadolinio.

Le seguenti conclusioni sono state tratte:

- i) Il catalizzatore Ni/GDC mostra una superiore attività catalitica rispetto a tutti i catalizzatori testati, specialmente a basse temperature sia nelle reazioni singole di metanazione che nelle reazioni simultanee degli ossidi di carbonio.
- ii) Nella reazione di metanazione simultanea degli ossidi di carbonio il catalizzatore NiFe/GDC presenta la sua più alta conversione di carbonio a 500 °C, questo lo rende un catalizzatore adatto per le applicazioni SOEC.
- iii) La caratterizzazione dei catalizzatori esauriti NiFe/GDC nella reazione di metanazione simultanea degli ossidi di carbonio rivela la formazione di coke in presenza di ferro, probabilmente perché questo metallo catalizza la decomposizione del monossido di carbonio. Non è stata rilevata deposizione di coke sulla superficie del catalizzatore esaurito monometallico a base di Nickel, confermando il ruolo chiave del supporto GDC nel promuovere le reazioni di metanazione.

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

Preparazione, caratterizzazione e test di nuove formulazioni catalitiche a base di Ni e/o Ni-Ru supportate su ossidi (CeO₂, MgO, Y₂O₃, Al₂O₃) per il processo di metanazione a bassa temperatura -

Nel periodo di riferimento, catalizzatori a base di Ni e Ni-Ru supportati su CeO₂, MgO, Y₂O₃ e Al₂O₃ sono stati preparati e testati nella reazione di co-metanazione. Sono stati sintetizzati i seguenti campioni: 15wt.% Ni/Ce₂O₃; 15wt.% Ni/MgO; 15wt.% Ni/Y₂O₃; 15wt.% Ni/Al₂O₃; 7wt.% Ni/ Y₂O₃; 15wt.% Ni/ Y₂O₃; 25wt.% Ni/ Y₂O₃; 35wt.% Ni/ Y₂O₃; 1wt.%Ru-25wt.% Ni/ Y₂O₃. Il metodo utilizzato per la sintesi è la combustione in soluzione nel quale le quantità stechiometriche dei precursori degli ossidi [Ce(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Y(NO₃)₃ 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 quantità di fuel viene determinata in accordo con il bilancio stechiometrico delle valenze di ossidazione (O) e riduzione (F) dei vari precursori in modo tale da un rapporto di equivalenza (O/F) uguale a 1. 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 ore al fine di rimuovere i depositi carboniosi in essa contenuti; quindi viene pressata e ridotta in pellets da 30-70 mesh (200-300µm) di diametro. Prima del test il catalizzatore a base di nickel viene ridotto a 600°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 superficial Specifica (BET), Diffrazione a Raggi-X, Riduzione a temperatura programmata (TPR).

Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori in polvere – I campioni che contengono gli ossidi di Mg, Ce e Y presentano aree superficiali comprese tra ca. 17 e 40 m²/g mentre, come era atteso, l'AS del campione a base di allumina è superiore (250 m²), tabella 2. Lo stesso tipo di andamento si ha anche per il volume dei pori. I valori di ottenuti sono legati al metodo di preparazione utilizzato, in modo particolare alla temperatura di fiamma raggiunta e all'evoluzione dei gas durante la combustione. In generale più bassa è la temperatura di fiamma raggiunta più alta sarà l'area superficiale e maggiore

sarà il volume dei pori. In figura 8 vengono riportati i profili di diffrazione dei campioni, "as prepared", a base di Ni supportato su i diversi tipo di ossido (CeO_2 , MgO , Y_2O_3 e Al_2O_3). I pattern di diffrazione raccolti nell'intervallo $20-75^\circ$ (2-theta), mostrano i tipici picchi del NiO e degli ossidi del supporto. In particolare, l'assenza dei piani cristallografici del MgO è probabilmente legata alla natura amorfa dell'ossido. I profili di diffrazione dei campioni a base di Y_2O_3 al variare del contenuto di nickel hanno invece evidenziato che la dimensione delle particelle dell'ossido di Y_2O_3 varia tra 11.9 e 13.5 e non sembra essere influenzata dal contenuto di nickel. I picchi di NiO sono presenti in tutti campioni e la loro intensità aumenta aumentando il contenuto di nickel.

Tabella 2. Carico di nickel, aria superficiale, volume e diametro dei pori dei campioni preparati.

^a BJH desorption cumulative Pore Volume in the range 1.7-300 nm;

^b Average Pore Diameter from $APD=4 \cdot PV/SA$;

Sample	Ni load (wt.%)	SA_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	PV_{BJH}^a ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	APD^b (nm)
15Ni/CeO ₂	15	20.6	0.065	12.6
15Ni/MgO	15	8.0	0.101	50.5
15Ni/Al ₂ O ₃	15	250.4	0.307	40.9
15Ni/Y ₂ O ₃	15	17.3	0.146	33.8
Y ₂ O ₃	-	35.9	0.262	29.2
7Ni/Y ₂ O ₃	7	40.7	0.255	25.1
15Ni/Y ₂ O ₃	15	17.3	0.146	33.8
25Ni/Y ₂ O ₃	25	20.7	0.183	35.4
35Ni/Y ₂ O ₃	35	26.9	0.163	24.2

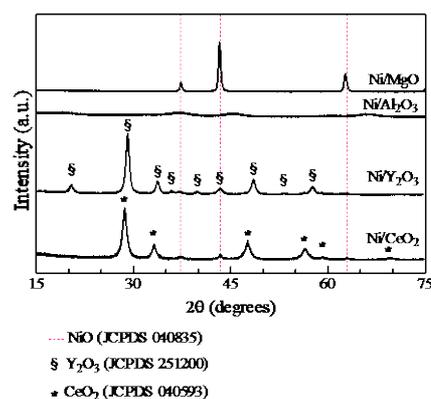


Fig. 8. Profilo di diffrazione a raggi X dei catalizzatori, effetto del supporto.

I catalizzatori preparati mostrano anche una buona riducibilità compresa tra 84 e 98.8% nonostante l'elevato carico di fase attiva. Tutti i profili di riduzione dei catalizzatori mostrano due picchi principali compresi tra 300 e 600°C attribuiti alla riduzione del NiO con diverse interazioni con il supporto.

Attività catalitica dei catalizzatori in polvere – I risultati riportati in figura 9a mostrano che non tutti i supporti studiati contribuiscono positivamente all'attività catalitica. Se si considerano complessivamente i dati concernenti la conversione di CO e CO₂, i catalizzatori seguono il seguente ordine di attività: 15wt.%Ni/Y₂O₃ > 15wt.%Ni/Al₂O₃ > 15wt.%Ni/CeO₂ > 15wt.%Ni/MgO. Questa differenza di attività è particolarmente evidente nella regione a bassa temperatura (250-400°C). Probabilmente la migliore attività catalitica mostrata dal catalizzatore a base di Y₂O₃ è legata al differente meccanismo di reazione. La presenza di Y₂O₃ promuove la rapida decomposizione delle specie carboniliche che costituiscono un intermedio di reazione importante favorendo quindi la formazione di metano. La resa di metano per il campione a base di Y₂O₃, infatti, a bassa temperatura (250-400°C), è compresa tra 0.52 e 2.69 L_{CH₄}/(g•h) con un massimo pari a 2.72 a 350°C, mentre nel caso del catalizzatore a base di Al₂O₃ il valore massimo (2.4 L_{CH₄}/g•h) viene raggiunto a 400°C.

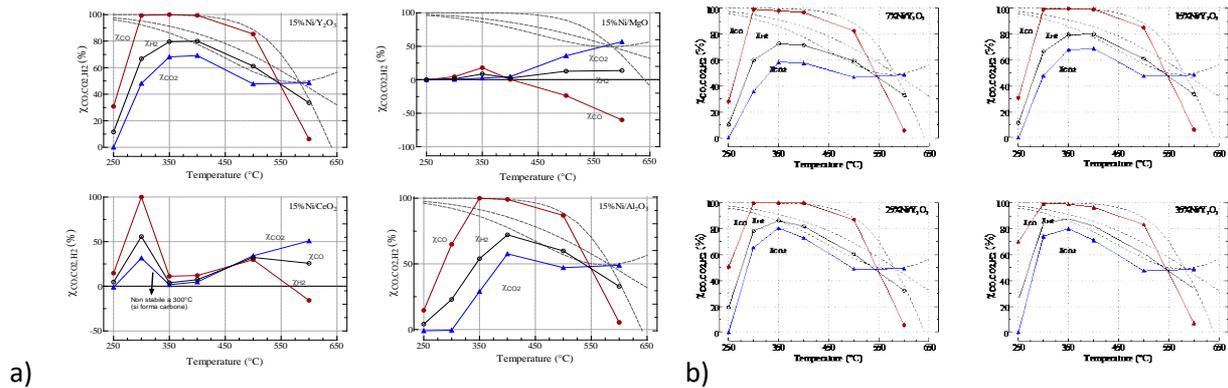


Fig. 9 Influenza del supporto a) Influenza del contenuto di nichel b) sulla conversione della CO_2 , del CO e del H_2 . Condizioni operative: $CO_2=3.05$ cc/min; $CO=2.44$ cc/min; $H_2=19.51$ cc/min; $N_2=25.00$ cc/min, tot=50 cc/min, $GHSV = 10616 h^{-1}$, $30000 cm^3/g \cdot h$, $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2) = 3$, $T=250 - 600^\circ C$.

L'aumento del carico di nichel influenza positivamente l'attività catalitica a tutte le temperature studiate soprattutto per quanto riguarda la conversione della CO_2 e del CO nella regione a bassa temperatura, Figura 8b. Per tutti i catalizzatori, la conversione della CO_2 aumenta all'aumentare della temperatura raggiungendo il valore massimo a $350^\circ C$. Successivi incrementi di temperatura, in generale, comportano una diminuzione dell'attività catalitica essendo la reazione esotermica. La variazione della concentrazione di metano nella miscela segue lo stesso andamento per tutti i catalizzatori, aumentando con la temperatura fino a valori massimi a circa $350^\circ C$ per poi diminuire progressivamente fino a raggiungere valori minimi a $600^\circ C$. Tra i catalizzatori studiati quello contenente il 25 wt% ha mostrato la più elevata resa in metano nella regione a bassa temperatura raggiungendo $2.90 L_{CH_4}/(g \cdot h)$ a $350^\circ C$. Per quanto riguarda il carico di nichel i catalizzatori preparati seguono il seguente ordine di attività: $25wt.\%Ni/Y_2O_3 \approx 35wt.\%Ni/Y_2O_3 > 15wt.\%Ni/Y_2O_3 > 7wt.\%Ni/Y_2O_3$. Con l'obiettivo di incrementare l'attività catalitica a bassa temperatura è stato preparato e provato un catalizzatore contenente il Ru ($1wt.\%Ru-25wt.\%Ni/Y_2O_3$). I risultati mettono in evidenza un trascurabile miglioramento dell'attività catalitica che tuttavia non giustifica l'utilizzo di un metallo nobile notevolmente più costoso del nickel. Sulla base di queste conclusioni la formulazione $25wt.\%Ni/Y_2O_3$ è stata selezionata per la prova di stabilità, figura 10a, e per la preparazione di catalizzatori strutturati 3b.

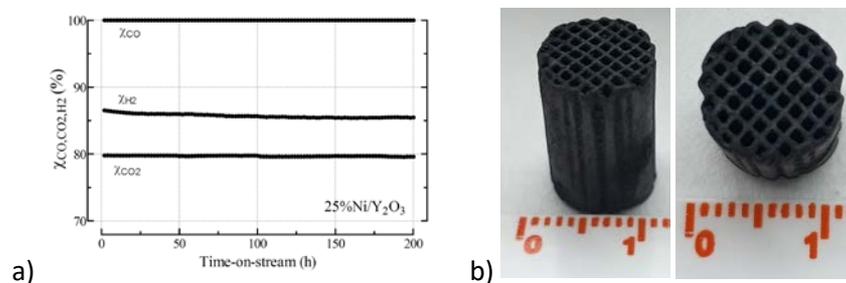


Fig. 10. a) Stabilità del catalizzatore $25wt.\%Ni/Y_2O_3$. Conversione della CO_2 del CO e dell' H_2 in funzione della durata della prova (time-on-stream). Condizioni di reazione: $CO_2 = 3.05$ cc/min; $CO = 2.44$ cc/min; $H_2 = 19.51$ cc/min; $N_2 = 25.00$ cc/min, tot=50 cc/min, $GHSV = 10616 h^{-1}$, $WHSV = 30000 cm^3/g \cdot h$, $T_{set} = 350^\circ C$. b) Immagini del catalizzatore strutturato a base di $25wt.\%Ni/Y_2O_3$.

I risultati della prova di durata mostrano un'ottima stabilità del catalizzatore preparato che mantiene le performance catalitiche per circa 200h di reazione.

Sviluppo di Catalizzatori strutturati a base di 25wt.%Ni/Y₂O₃ per la metanazione a bassa temperatura

-Nel periodo di riferimento è stato anche preparato e caratterizzato dal punto di vista morfologico e catalitico un catalizzatore strutturato a base di 25wt.%Ni/Y₂O₃ depositato su un monolite in cordierite (500 cpsi, diametro canali = 0.8mm, spessore pareti = 320 μm, densità dei canali = 77.1 ca./cm⁻², lunghezza monolite = 1.5cm, diametro monolite = 1cm), figura 3b. La procedura, utilizzata per la deposizione dello strato catalitico su monoliti, si basa sulla combustione in soluzione (SCS). Il carico di catalizzatore pari a 0.6g, (0.5g/cm³) è stato scelto in base a risultati ottenuti in attività di ricerca precedenti (PAR 2015) [1]. I risultati dell'attività catalitica sono riportati in tabella 3.: Il catalizzatore strutturato evidenzia un buona attività catalitica ottenuta ad una velocità spaziale superiore (50,000h⁻¹, 100,000 cm³/g•h) rispetto ai campioni in polvere. Se si considera la produttività o resa a metano, il letto strutturato consente di raggiungere valori di produttività maggiori. In particolare il catalizzatore strutturato mostra a 300°C (T_{SET}) una produzione massima di 9.43 L_{CH₄}/g•h. Queste migliori performance sono dovute principalmente alle superiori proprietà di trasferimento di massa e calore del letto strutturato.

Tabella 3. Attività catalitica del catalizzatore strutturato. Influenza della temperature impostata (200-600°C) sulla composizione dei prodotti e la conversione dei reagenti. Condizioni operative : Condizioni di reazione: Temperatura: 200-600°C ; Velocità spaziale: 50,000h⁻¹, 100,000 cm³/g•h ; Flusso gassoso totale: 1000 Nml/min (CO₂/CO/H₂/N₂).

Test	T _{reaz}	X _{H₂}	X _{CO}	X _{CO₂}	Y _{CH₄}	Products (N ₂ -free)							
						CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	≥C ₃
MO-25%Ni/Y ₂ O ₃	°C	%	%	%	L _{CH₄} /(g•h)	%	%	%	%	%	%	%	%
	200	-1.3	17.1	-7.7	0.19	0.4	78.4	7.4	13.7	0	0.1	0	0.1
	250	48.1	100	19.9	5.64	14.3	52.5	0	13.3	19.1	0.6	0	0.3
	300	85.3	100	76.1	9.43	30.5	18.6	0	5.0	46.0	0	0	0
	350	85.4	100	75.7	9.41	30.4	18.2	0	5.0	46.4	0	0	0
	400	78.7	100	65.2	8.83	27.3	25.4	0	6.8	40.5	0	0	0
	500	57.0	88.8	41.1	6.64	18.0	44.8	1.4	10.1	25.8	0	0	0
	600	28.1	-1.9	44.3	3.2	7.2	62.2	10.2	7.9	12.5	0	0	0

Scale-up del catalizzatore strutturato e sviluppo di un reattore di metanazione (bench-scale) - Sulla base delle informazioni ottenute durante la fase di sperimentazione in micro-scala condotte anche all'interno del POA 2015 sullo sviluppo di un catalizzatore per la metanazione ad alta temperatura è stato fatto lo scale-up del catalizzatore strutturato a base di 25wt.%Ni/GDC precedentemente sviluppato. E' stata ottimizzata quindi la metodologia di coating basata sulla SCS per preparare catalizzatori strutturati di dimensioni superiori (diametro= 2cm, Lunghezza 15cm, volume=47.1cm³) a quelli utilizzati in microscala (diametro= 1cm, Lunghezza 1.5 cm, volume=1.17cm³). In figura 11b viene riportata un immagine relativa ai monoliti "fresh" e a quelli attivati con lo strato catalitico. L'immagine SEM in figura 11b, conferma che il catalizzatore si presenta sottoforma di uno strato sottile (7μm) distribuito uniformemente su tutto il supporto, risultando anche fortemente ancorato ad esso. Quindi il passaggio di scala non ha presentato particolari problematiche e non ha richiesto aggiustamenti rilevanti della procedura di coating. Sulla base dei test in microscala è stato dimensionato e realizzato un reattore (bench-scale) in incoloy 800HT capace di ospitare il catalizzatore monolitico sviluppato durante la fase di scale-up per la produzione di metano sintetico. Il reattore è stato progettato e realizzato in modo tale da utilizzare diverse termocoppie per rilevare la distribuzione (assiale e radiale) della temperatura lungo il letto catalitico durante la fase di reazione. In figura 12 viene riportato il rendering 3D del reattore e del miscelatore, con il posizionamento delle termocoppie (tipo k). Sia il

reattore che il miscelatore sono dotati di un fornello per raggiungere le temperature di innesco desiderate e simulare, per alcune prove, nel caso del miscelatore, un flusso di gas reagenti caldi provenienti dalla cella SOEC.

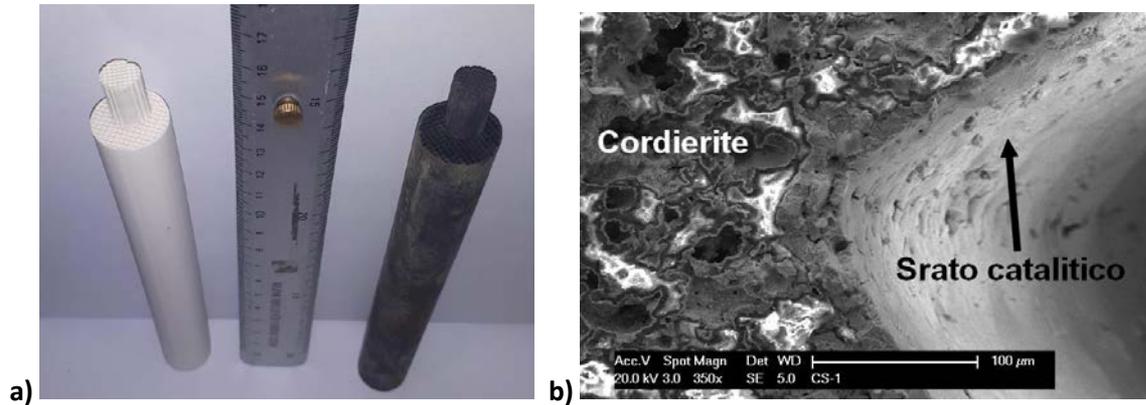


Figura 11. a) Monoliti "fresh" (bianchi) e monoliti con lo strato di catalizzatore depositato (neri), b) Immagine SEM del monolite, particolare dell'angolo di un canale.

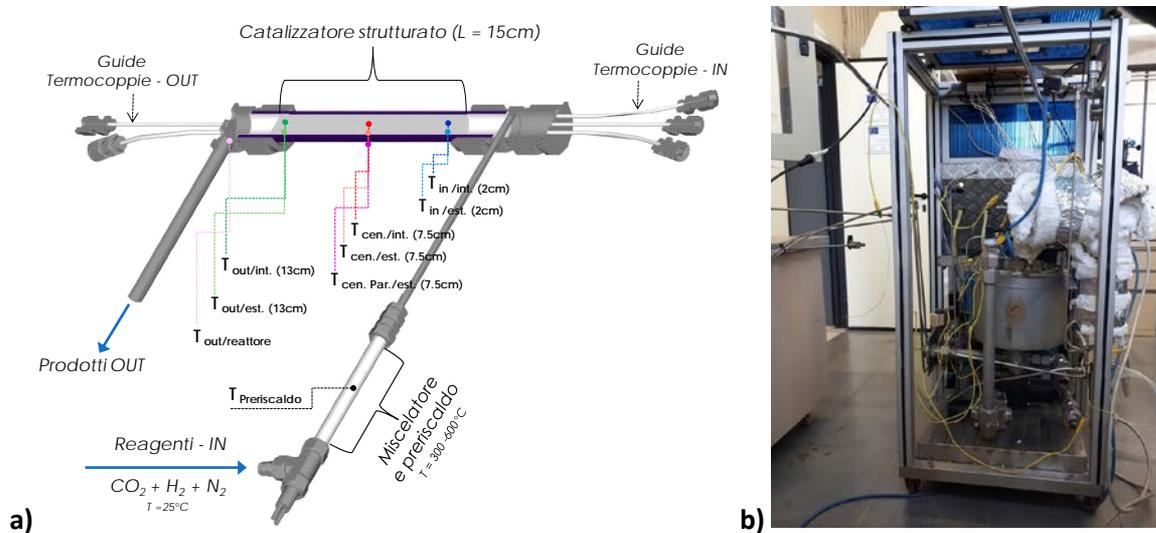


Figura 12. a) Rendering del reattore (diametro = 2cm, lunghezza = 15cm) integrato con il miscelatore/preriscaldato, posizionamento delle termocoppie lungo il letto catalitico. b) Immagine della stazione di prova ottimizzata per i test in "bench scale" con il reattore e il miscelatore integrati dal punto di vista idraulico e elettrico la stazione è collegata con un analizzatore IR.

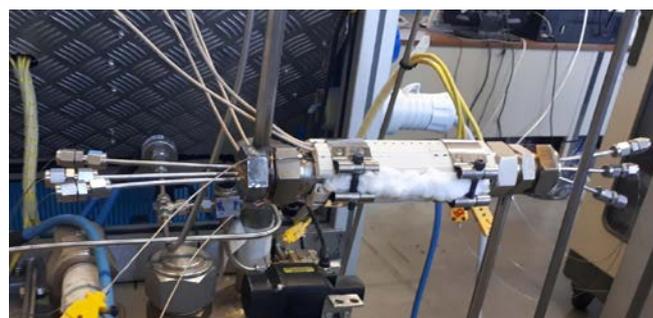


Figura 12. Reattore di metanazione con le calotte ceramiche collegate al sistema di termoregolazione.

le attività sono finalizzate alla caratterizzazione e validazione funzionale del reattore contenete il

catalizzatore sviluppato. Tutte le informazioni e i risultati relativi alle prove condotte sono riportate in tabella 4, nella figure 13 invece viene riportato un esempio di elaborazione dei dati (test 1-3). Le prove sono state condotte variando la portata totale dei reagenti, la temperatura di preriscaldamento/innesco e tenendo costante il rapporto H₂/CO₂. Un'analisi generale dei risultati riportati in evidenziano una rapida capacità di risposta del reattore che in poco tempo raggiunge condizioni sufficientemente stabili dopo ogni variazione di portata in ingresso, mantenendo sempre costanti i valori di conversione dei reagenti (CO₂ conv. =70.2 -73%) e la produttività a metano che in particolare nell'arco di tutte prove effettuate è compresa tra 43 e 114 (L/h). Questa flessibilità è data dalla presenza del catalizzatore strutturato che consente una migliore e più rapida gestione del calore di reazione contribuendo ad uniformare la temperatura in direzione assiale all'interno del letto catalitico evitando "hot spot" o zone a temperatura troppa alta (>700°C) che normalmente sono responsabili della disattivazione della fase catalitica attiva. I dati consentono anche di affermare che il sistema catalitico sviluppato consente un buon trasferimento di calore dall'interno verso l'esterno contribuendo ad uniformare le temperature anche in direzione assiale. I valori ottenuti e le relative differenze sono principalmente riconducibili alla temperatura raggiunta all'interno del letto catalitico alla temperatura di innesco/preriscaldamento e alla portata dei reagenti.

Tabella 4: Condizioni operative utilizzate e risultati delle prove di attività catalitica

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 4	Test 5	Test 6
CO ₂ in (Nm ³ /h)	0.079	0.159	0.315	0.079	0.159	0.315	0.079	0.159	0.315
H ₂ in (Nm ³ /h)	0.319	0.638	1.281	0.319	0.638	1.281	0.319	0.638	1.281
N ₂ in (Nm ³ /h)	0.079	0.169	0.345	0.079	0.169	0.345	0.079	0.169	0.345
F _{tot in} (Nm ³ /h)	0.48	0.96	1.94	0.48	0.96	1.94	0.48	0.96	1.94
F _{tot out} (Nm ³ /h)	0.38	0.83	1.69	0.40	0.85	1.74	0.41	0.87	1.80
GHSV (h ⁻¹)	10135	20488	41196	10135	20488	41196	10135	20488	41196
H ₂ /CO ₂	4	4	4	4	4	4	4	4	4
P ⁱⁿ (bar)	0.31	0.62	1.02	0.37	0.59	1.03	0.31	0.57	1.04
P ^{out} (bar)	0.10	0.41	0.68	0.19	0.40	0.63	0.10	0.27	0.57
T light off (°C) /preheating	330	330	330	400	400	400	600	600	600
T IN/Int. (°C)	639	590	512	615	624	616	637	661	670
T IN/Est. (°C)	615	553	490	585	597	587	611	640	652
T CEN./Int. (°C)	627	622	631	601	629	644	625	665	688
T CEN./Est. (°C)	603	594	607	573	606	624	599	642	670
T EST/Par.Re./Centr. (°C)	586	555	560	555	587	603	581	624	650
T OUT/Int. (°C)	610	598	616	583	623	643	607	657	687
T OUT/Est. (°C)	563	555	583	535	582	610	558	614	652
T EST/Par.Re./Out (°C)	308	307	351	287	348	390	307	365	415
CH ₄ (l/h)	43	63	114	36	52	93	32	40	63
H ₂ (% ABB, dry)	44.82	52.6	55.80	46.10	54.9	57.80	49.8	56.8	60.10
CH ₄ (% ABB, dry)	14.77	9.15	7.64	11.90	7.20	5.97	10.0	5.30	3.80
CO (% ABB, dry)	2.80	5.36	6.10	4.06	6.60	7.50	5.15	8.36	9.50
CO ₂ (% ABB, dry)	8.13	6.61	5.83	8.63	6.50	5.73	7.92	6.03	5.0
N ₂ (% ABB, dry)	29.48	26.28	24.63	29.31	24.8	23.0	27.13	23.51	21.6
SeI. CH ₄ (%)	75.47	55.94	50.08	64.99	46.90	41.45	58.24	35.57	27.08
SeI. CO (%)	14.95	32.77	39.98	22.17	42.99	52.08	29.99	56.10	67.69
Y CH ₄ (%)	53.06	39.84	36.23	44.17	32.95	29.65	39.86	25.32	19.96
χ CO ₂ (%)	70.32	71.22	72.35	67.97	70.25	71.54	68.43	71.19	73.73
χ H ₂ (%)	58.67	43.09	35.04	56.45	37.58	29.52	49.49	32.58	22.49

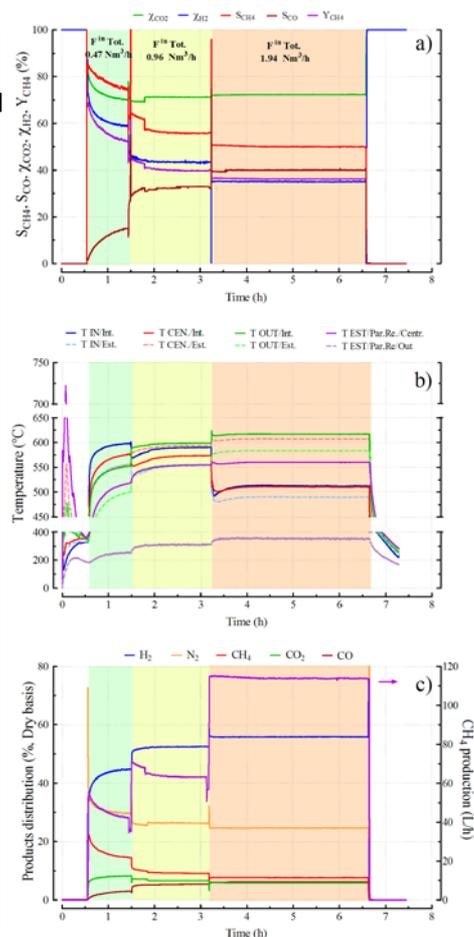


Figura 13: Influenza della variazione della portata dei reagenti sulle performance del reattore di metanazione a) Selettività CH₄, selettività CO, Resa CH₄, conversione di CO₂ e H₂; b) profilo termico del reattore; c) composizione dei prodotti (ABB), produzione totale di CH₄ (L/h); T innesco/preriscaldamento = 300°C, H₂/CO₂ = 4, GHSV = 10135 - 41196h⁻¹.

I risultati ottenuti sono in linea con i risultati attesi, in particolare la produzione di metano (114 L/h) del reattore contenente il catalizzatore strutturato sviluppato ha superato i risultati attesi (10-50 L/h). Tenuto conto dei risultati ottenuti, si può affermare che l'obiettivo di sviluppare nuove formulazioni catalitiche, catalizzatori strutturati per l'intensificazione del processo di metanazione a bassa e alta temperatura è stato raggiunto con successo. In particolare sono stati centrati gli obiettivi di scale-up del catalizzatore strutturato e della metodologia di coating parallelamente allo sviluppo di un reattore di metanazione per strutture da utilizzare per prove in "bench-scale". Il sistema catalitico finale (reattore/catalizzatore strutturato) ha mostrato di raggiungere produttività di CH₄ elevate (114 L^{CH₄}/h), anche considerando l'estrema compattezza del reattore (47.1 cm³, 2.4 L/h^{CH₄}/cm³). I risultati, inoltre, dimostrano e confermano che la scelta di focalizzare le attività per l'accumulo chimico dell'energia su catalizzatori strutturati, fatta con il PAR 2015, è vincente, i sistemi catalitici strutturati, infatti, permettono di realizzare reattori più compatti e allo stesso tempo più produttivi rispetto ai reattori convenzionali a letto impaccato, contribuendo quindi a ridurre i costi di realizzazione di un impianto di metanazione.

Schiume metalliche per l'intensificazione del processo di metanazione

Un'ulteriore attività di ricerca è stata svolta dal CNR IRC ed il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bologna (UNIBO); tale attività ha avuto come obiettivo generale la preparazione e caratterizzazione chimico-fisica morfologica e funzionale di catalizzatori strutturati per l'intensificazione del processo di metanazione (idrogenazione selettiva) di CO₂. Nel dettaglio, è stato affrontato lo sviluppo di metodi alternativi per la preparazione di catalizzatori strutturati, realizzati a partire da schiume metalliche (di Nichel) con superficie funzionalizzata attraverso la deposizione per via elettrochimica di nanostrutture di metallo nobile (Ru). I catalizzatori sono stati caratterizzati integrando diverse tecniche di analisi quali SEM-EDS, XRD, ICP-MS, TPR/TPO. Sfruttando la natura metallica dei sistemi, l'area della superficie del nichel e dei metalli nobili è stata determinata con metodi elettrochimici (voltametria ciclica e spettroscopia d'impedenza).

Ulteriore obiettivo ha riguardato la progettazione, la realizzazione e la messa a punto di un impianto sperimentale per test catalitici di idrogenazione di CO₂ su catalizzatori strutturati in varie forme (sfere, schiume, monoliti). In questo impianto sono stati condotti i test di caratterizzazione funzionale dei nuovi catalizzatori strutturati a base di schiume metalliche anche attraverso un confronto con un catalizzatore di riferimento (10% Ni/Al₂O₃) preparato all'uopo.

La deposizione di Ru su schiume di nichel commerciali da 50 o 75 ppi in forma di dischi di 18 mm di diametro e 0.2mm di altezza è stata realizzata da UniBO con varie metodologie elettrochimiche e di scambio galvanico.

In particolare, lo scambio galvanico è un processo piuttosto semplice che avviene a circuito aperto e tende ad avere velocità confrontabili in tutte le diverse regioni delle schiume, indipendentemente dal fatto che esse si trovino all'esterno o all'interno delle celle. Al contrario, a causa della complessa geometria delle schiume e della conseguente distribuzione della corrente, l'elettrodeposizione può dar luogo alla formazione di depositi eterogenei, più abbondanti nelle zone esterne ed insufficienti in quelle interne. Nel caso dell'elettrodeposizione del rutenio, la schiuma di nichel è stata usata come catodo in una cella elettrolitica. In questo caso la reazione di riduzione del catione del metallo nobile

in soluzione non è accompagnata dalla dissoluzione del Ni. La velocità del processo di deposizione può essere controllata cambiando il potenziale oppure la corrente di deposizione. È noto che la velocità di deposizione influenza la morfologia dei depositi che tendono a diventare più rugosi ad alta corrente, quando il processo è limitato dalla diffusione dei cationi $M^{n+}_{(aq)}$. Usando questa procedura di deposizione si può regolare più facilmente il loading di Ru, modificando la carica di deposizione. Nella variante pulsata della tecnica di elettrodeposizione, il potenziale di deposizione viene fatto variare velocemente tra due diversi valori. Normalmente, il potenziale più negativo (E1) comporta formazione di deposito, mentre quello più positivo (E2) permette alla concentrazione superficiale degli ioni metallici di ritornare al livello iniziale (in assenza di corrente). Alternativamente, si può operare pulsando la corrente fra due diversi valori. Modificando i potenziali applicati, il tempo di permanenza ad ogni potenziale ed il numero di cicli, si possono ottenere depositi con diversa morfologia, rugosità e spessore.

Si sono definite condizioni operative che hanno permesso la deposizione del rutenio nelle quantità richieste (alcuni mg per cm^3 di schiuma). Il controllo dei processi di deposizione è stato ottenuto ottimizzando specifiche variabili sperimentali: concentrazione delle soluzioni di $RuCl_3$ e tempo di reazione per lo scambio galvanico, potenziale e carica per l'elettrodeposizione, potenziali e numero di cicli per la deposizione pulsata.

La morfologia dei depositi di rutenio, amorfo o nanocristallino, ottenuto mediante scambio galvanico ed elettrodeposizione, rispettivamente, è simile. Il deposito tende a ricoprire la schiuma con un film omogeneo di modesta rugosità (Figura 1sx). I valori dell'area superficiale di rutenio sono stati misurati da UniBO attraverso misure di voltammetria ciclica: i valori tipici corrispondono a 5-6 m^2/g per lo scambio galvanico, 9-10 m^2/g per l'elettrodeposizione (Figura 1dx). Al contrario di quanto osservato per altri metalli, l'elettrodeposizione pulsata non produce nanoparticelle di rutenio, almeno nelle condizioni esplorate da UniBO. È possibile indurre una considerevole rugosità inducendo elettrodissoluzione della schiuma (attraverso la scelta di un potenziale *off* sufficientemente positivo).

Le misure H_2 -TPR effettuate da CNR-IRC su tutti i catalizzatori Ru-Ni foam preparati hanno evidenziato la presenza di Ru metallico indipendentemente dal metodo di deposizione utilizzato; la sottostante schiuma di Ni rivela la presenza di un modesto quantitativo di NiO in superficie tranne che nel caso dei sistemi sottoposti ad elettrodeposizione pulsata.

Le misure H_2 -TPR condotte dopo ossidazione dei campioni a 600 °C hanno consentito di stimare il carico di Ru nei campioni preparati per elettrodeposizione pulsata del metallo per i quali non era stato possibile in fase di preparazione valutare il contenuto di metallo nobile né attraverso misure gravimetriche né attraverso misure di concentrazione della soluzione elettrolitica.

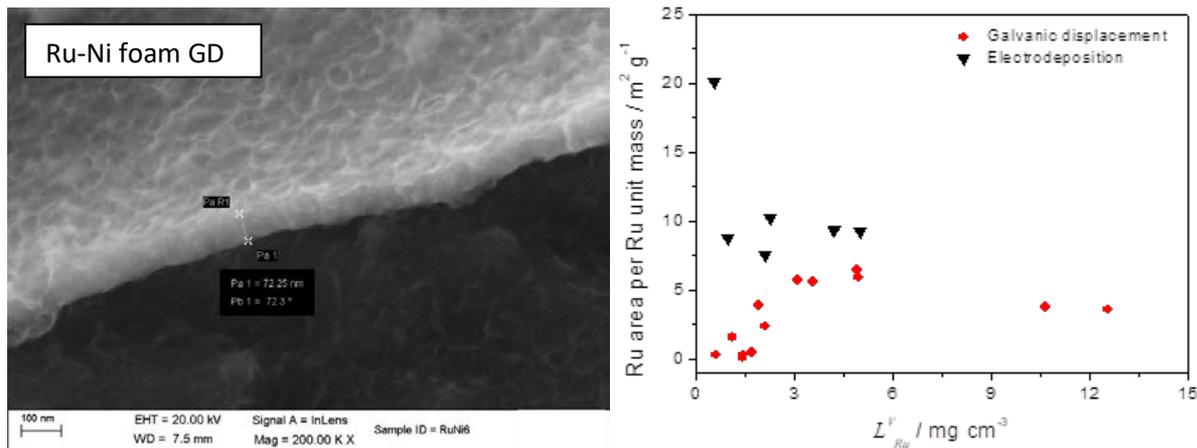


Fig. 14. Sx) Immagini SEM di catalizzatori strutturati a base di schiuma di Ni modificata con Ru depositato per scambio galvanico; Dx) Dipendenza dell'area di rutenio per unità di massa di Ru riferita all'unità di massa del loading di rutenio su schiume di Ni, preparate attraverso scambio galvanico ed elettrodeposizione.

I test catalitici sono stati condotti direttamente sui catalizzatori strutturati nell'impianto sperimentale messo a punto dall'unità CNR-IRC presso i propri laboratori che è mostrato in Figura 15. L'impianto è progettato su un criterio di ampia flessibilità di esercizio per quanto riguarda l'intervallo di temperature, i tempi di contatto e le composizioni della corrente di alimentazione. Grazie all'impiego di un sistema di analisi in continuo per la misura della concentrazione delle principali specie gassose (CH_4 , CO , CO_2 , H_2) i test catalitici possono esser condotti sia in condizioni stazionarie che transitorie valutando con precisione conversioni, selettività e resa del processo da confrontare con i valori attesi dall'equilibrio termodinamico.

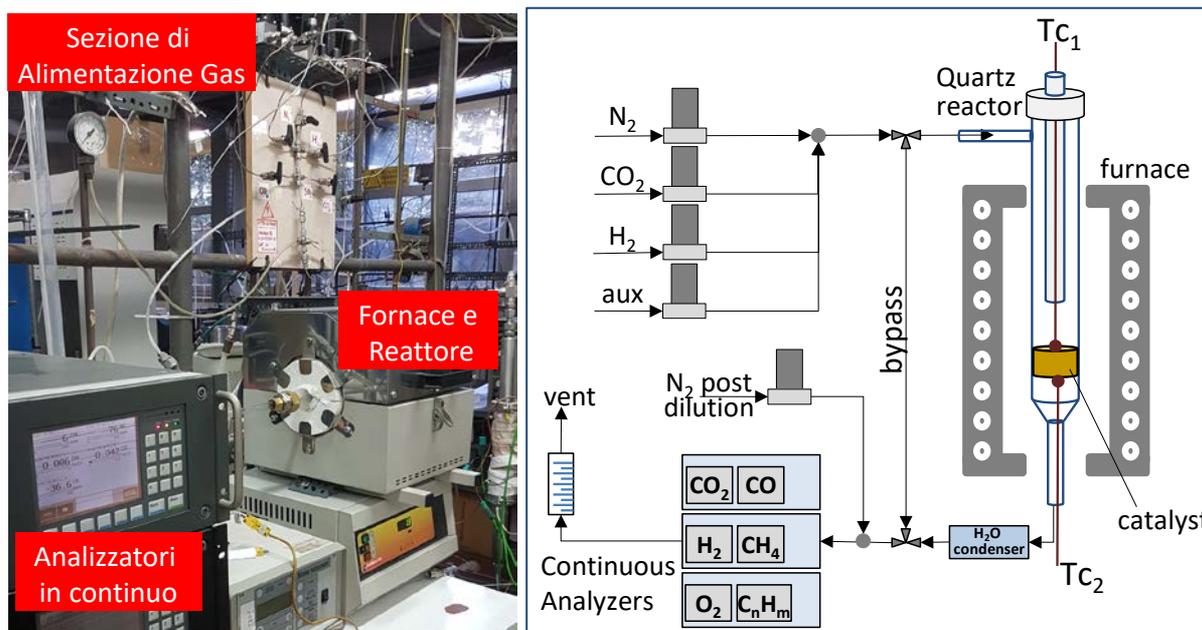


Fig. 15. Impianto sperimentale per test catalitici di idrogenazione di CO_2 allestito presso l'IRC-CNR

I risultati dei test catalitici (CNR-IRC) hanno evidenziato che le schiume di Ni puro non mostrano capacità di attivazione delle reazioni di idrogenazione di CO₂ nell'intervallo di temperature 200 - 500 °C.

La deposizione di Ru per elettrodeposizione tende a formare dei film cristallini piuttosto compatti sulla superficie della schiuma di Ni che mostrano modesta attività catalitica di conversione di CO₂ per reazione con H₂, probabilmente in relazione ad un numero assai ridotto di siti attivi.

La deposizione di Ru per scambio galvanico forma film compatti con modesta area superficiale di natura amorfa, il che conferisce una moderata attività catalitica di idrogenazione di CO₂ a metano e CO, rilevabile nei catalizzatori con carico di Ru pari ad almeno 3 mg cm⁻³.

I catalizzatori strutturati Ru-Ni preparati per elettrodeposizione pulsata mostrano un significativo incremento di velocità specifica di conversione di CO₂ (Figura 16a) rispetto al caso dello scambio galvanico (circa 3 volte se riferito all'unità di massa di Ru) che appare correlata alla formazione di nanostrutture di Ru amorfo meno compatte. L'incremento di attività è tuttavia associato ad una scarsa selettività del processo di idrogenazione a metano, dal momento che in tutto l'intervallo di temperature da 250 – 500 °C risulta favorita la formazione di CO attraverso l'attivazione della reazione di reverse water gas shift. In effetti, l'analisi della dipendenza della velocità di consumo di CO₂ della temperatura fornisce un valore di energia di attivazione apparente di ca. 84 kJ/mol (Figura 16b), corrispondente a quanto riportato in letteratura per la reazione r-WGS su catalizzatori a base di Ru supportato[10].

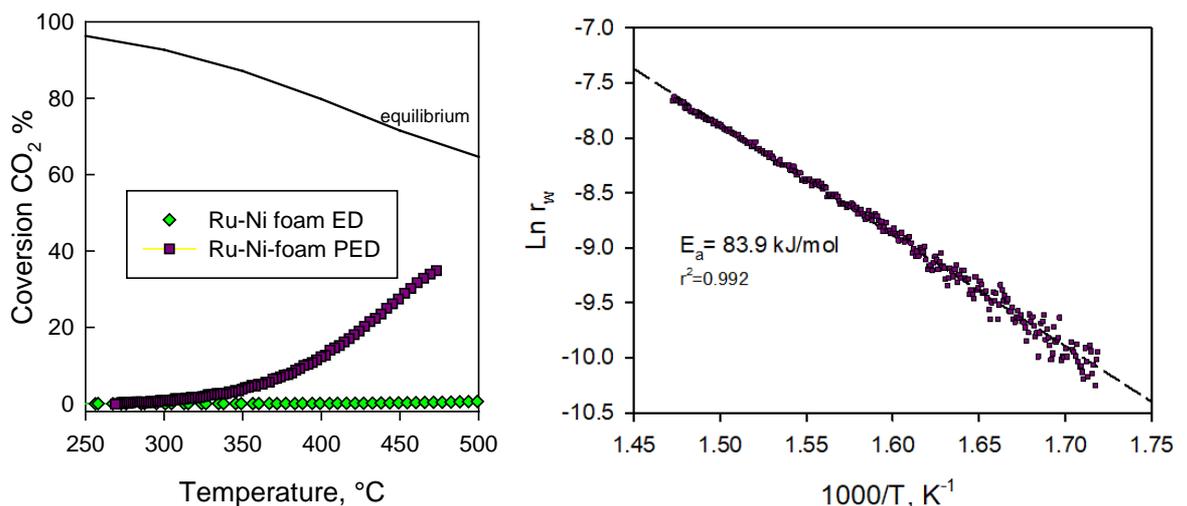


Fig. 16. a) Conversione di CO₂ in funzione della temperatura su catalizzatori Ru-Ni foams ED, PED. Alimentazione CO₂/H₂/N₂=1/4/5, GHSV=6560 h⁻¹ per Ru-Ni ED, 7875h⁻¹ per Ru-Ni PED e 15750 h⁻¹ per Ru-Ni GD3.2. La linea continua rappresenta la corrispondente curva di equilibrio termodinamico (p, T costante). b) Corrispondente plot di Arrhenius per la velocità di consumo di CO₂ su Ru-Ni PED.

In generale i catalizzatori strutturati a base di schiume metalliche rappresentano una scelta particolarmente vantaggiosa per l'intensificazione di processi fortemente esotermici operanti in prevalente regime diffusivo esterno, come nel caso specifico dell'idrogenazione di CO₂ a metano. La ricerca svolta ha consentito di implementare metodi elettrochimici per la preparazione di catalizzatori strutturati attraverso la funzionalizzazione di schiume commerciali di nichel a struttura cellulare aperta

con depositi superficiali di Rutenio. I protocolli di preparazione sono stati ottimizzati a valle di una dettagliata caratterizzazione delle proprietà morfologiche, chimiche e di superficie dei catalizzatori. Inoltre è stato allestito e messo a punto un impianto su scala di laboratorio per lo studio delle prestazioni dei catalizzatori strutturati in condizioni rappresentative di processo. Sfortunatamente, l'ampia campagna sperimentale condotta attraverso test catalitici di metanazione di CO₂ ha evidenziato che i nuovi sistemi a base di schiume metalliche di Ni funzionalizzate con Ru non mostrano prestazioni catalitiche migliori di quelle dei catalizzatori di riferimento (Ni/Al₂O₃).

Task 2.1.4 Proof-of-concept dei separatori a membrana metallica per la separazione selettiva di H₂ (CNR ICMATE)

All'interno di questa task è riportata l'attività relativa al set-up di nuovi materiali a basso contenuto di materie prime critiche da proporre agli stakeholders del sistema elettrico per l'implementazione di una efficiente tecnologia di separazione dell'idrogeno.

L'obiettivo è stato perseguito con gli studi di messa a punto e test di membrane metalliche e ceramiche sia verificando le performance di nuovi materiali metallici e ceramici, sia conducendo le caratterizzazioni chimico-fisiche, meccaniche e funzionali in condizioni il più possibile simili a quelle operative. Per validare la resistenza dei compositi in condizioni il più simili possibile a quelle di lavoro è stata condotta una approfondita campagna di caratterizzazione meccanica di questi materiali sottoposti a trattamenti termici prolungati in atmosfere controllate di H₂ e syngas sia a secco che in presenza di vapor acqueo.

Gli obiettivi puntuali delle attività sono stati: 1) la messa a punto dei processi di deposizione di multilayer sottili metallici (FeTi, VTi, VNi, ViNiPd) supportati su opportuni substrati ceramici porosi ingegnerizzati e preparati in laboratorio con adeguata stabilità chimica e meccanica (Al₂O₃) per la separazione di H₂ nello stesso range di temperatura di lavoro delle membrane di Pd; 2) la messa a punto del processo di deposizione di membrane a film ceramico a base di TiN di composizione opportuna supportate su substrati ceramici porosi (Al₂O₃) per la separazione di H₂ a temperature intermedie (300-550 °C); 3) la messa a punto di substrati porosi metallo-ceramici come substrati meccanicamente e chimicamente stabili su cui condurre le deposizioni del film attivo

Materiali e metodi

I supporti porosi per le membrane, sono stati preparati macinando a umido in mulino planetario polvere di β-Al₂O₃ (Alfa Aesar, 99,9%) e poli-metilmetacrilato (PMMA, dimensioni medie 1.5 μm) come porizzante. Le miscele ottenute sono state pressate uniassialmente (Nannetti Mignon SS / EA) in uno stampo da 2.5 cm di diametro con un carico di 140 MPa e i dischi sinterizzati a 1500 °C.

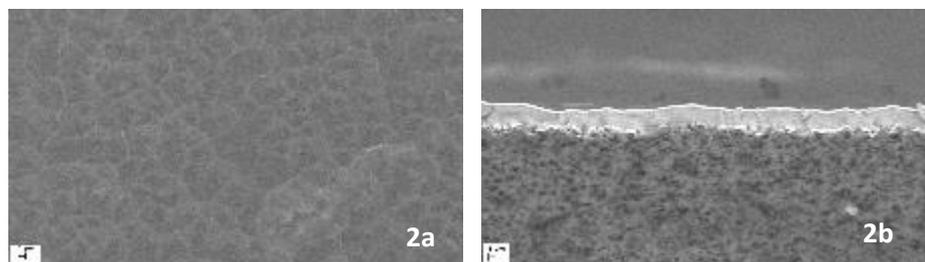
Le membrane sono state depositate mediante tecnica di magnetron sputtering sbilanciato combinando HiPIMS e DC in atmosfera di argon a 1 Pa su substrato rotante. Le deposizioni di lega sono state condotte a 350°C, per migliorare l'adesione ed ridurre le tensioni residue.

Come già descritto, le membrane sono state strutturate secondo il modello a multistrato in cui la membrana di lega considerata è stata collocata tra due film sottili di Pd. Come da protocollo di deposizione già ottimizzato, il primo layer di Pd (0.34 – 0.36 μm) è stato preliminarmente depositato sul supporto di allumina poroso spesso 1200 μm a temperatura ambiente, con velocità di deposizione

di circa 12 nm/min. Il secondo film di Pd ($0.34 - 0.36 \mu\text{m}$) è stato depositato sulla membrana al termine del processo di deposizione della lega. Il primo film di Pd facilita la successiva deposizione della lega rendendo il supporto conduttivo e, di conseguenza, correttamente polarizzabile. Complessivamente però, il ruolo dei due film sottili di Pd è soprattutto, quello di barriera protettiva contro l'ossidazione e di strato catalitico per l'idrogeno.

La messa a punto delle membrane multistrato di superficie compresa tra 10 e 12 cm^2 a base di VPd è il proseguimento dell'attività del PAR 2015. Dai dati di permeabilità ottenuti sui film di lega è stata scelta la composizione V 93at% - Pd 7at%. Il processo di co-sputtering è stato adattato alle aumentate dimensioni del substrato poroso e grazie a un attento set-up preliminare del processo sono state ricavate le seguenti condizioni di processo. Il target di vanadio è stato alimentato mediante HiPIMS (Trueplasma HighPulse 4002, Hüttinger Electronic, Germania) con potenza media applicata di 9 Wcm^{-2} , lunghezza dell'impulso 30 μsec , frequenza 500 Hz, e il target di palladio è stato alimentato in DC (Trueplasma DC 4001, Hüttinger Electronic, Germania) a 5 Wcm^{-2} . Per ottenere la composizione desiderata la distanza del substrato è di 120 mm dal target di V e 200 mm da quello di Pd. L'alimentazione sul target di vanadio viene interrotta 30 minuti prima di quella sul Pd così da ottenere il secondo film di Pd sulla superficie della lega.

Per la deposizione della lega FeTi è stato utilizzato un unico target di composizione Fe 50:Ti 50 at,



utilizzando l'allestimento HiPIMS (Trueplasma HighPulse 4002, Hüttinger Electronic, Germania) a potenza media di 500 W (circa 6 Wcm^{-2} , lunghezza dell'impulso 30 μsec , frequenza 500 Hz). La distanza target-substrato è stata impostata a 120 mm. È stata applicata una polarizzazione negativa di 100 V (Trueplasma Bias 3018, Hüttinger Electronic, Germania). Dopo la deposizione della lega, la potenza sul target di FeTi è stata spenta ed è iniziata la deposizione di Pd alimentato in DC (Trueplasma DC 4001, Hüttinger Electronic, Germania) a 500 W (25 Wcm^{-2}), per 5 minuti per produrre un film sottile di Pd puro sulla superficie.

I test di permeabilità e di permselectività condotti sui film sottili di lega FeTi hanno mostrato che per questi spessori il materiale non è stabile all'idrogeno, diversamente da quanto riportato in letteratura per le lamine spesse di analoga composizione. L'attività è stata quindi estesa alle leghe VTi mettendo a punto il processo di deposizione così da ottenere membrane a diversa composizione (V 80 at% Ti 20 at% - V 75 at% Ti 25 at%). Sono stati utilizzati due target (V e Ti) usando una configurazione che prevedeva il target di V alimentato con HiPIMS (Trueplasma HighPulse 4002, Hüttinger Electronic, Germania) e quello di Ti alimentato con DC (Trueplasma DC 4001, Hüttinger Electronic, Germania).

Fig. 17. Micrografie SEM di superficie (a) e sezione (b) del campione FT27.

Mantenendo il vanadio come principale metallo selettivo alla permeazione dell'idrogeno è stata condotta la deposizione della lega V80Ni20 at. utilizzando alimentazione HiPIMS per entrambi i target

(Hipster 1 e Hipster 6, Ionautics, Sweden) con polarizzazione applicata ai substrati (DCR 600 – 4.5B Power Supply, Sorensen, USA). Per migliorare la permeabilità all'idrogeno, sulla base di quanto riportato in letteratura per le corrispondenti leghe massive, è stato messo a punto il processo di deposizione della lega V80Ni18Pd2 at.

Caratterizzazione

Le informazioni strutturali e microstrutturali sulle fasi cristalline delle membrane sono state ottenute con XRD e affinamento Rietveld. I pattern sono stati registrati a temperatura ambiente utilizzando un diffrattometro Philips PW 1830 con geometria Bragg-Brentano, equipaggiato con tubo a raggi X con anodo Cu operante a 40 kV e 30 mA (intervallo angolare da 30 ° a 100 °, step 0.02 °, 6 s per passo). Gli affinamenti Rietveld sui pattern di diffrazione della polvere sono stati eseguiti utilizzando il software MAUD. La morfologia di superfici e sezioni è stata osservata mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM) e la composizione elementare è stata determinata mediante Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, Oxford X-MAX, Regno Unito).

Le misure di permeabilità delle membrane sono state eseguite nella stazione di prova progettata e costruita in laboratorio in cui pressione, flussi e temperatura sono controllati e monitorati da un'interfaccia Labview.

Le membrane sono bloccate e sigillate in un modulo in acciaio inossidabile con guarnizioni in grafite. L'idrogeno ad elevata purezza è prodotto da un elettrolizzatore (Perkin Elmer PGX Plus H2 160). Durante le prove di permeabilità, la pressione sul lato di alimentazione varia da 110 kPa a 400 kPa, mentre nel lato permeato è mantenuta la pressione atmosferica mediante flusso di gas. Il flusso di gas nel lato di alimentazione è stato misurato dopo aver raggiunto le condizioni stazionarie (fluttuazioni di flusso <1%). La permeazione dell'idrogeno è misurata in condizioni tipicamente utilizzate per testare queste membrane, a 5 temperature da 300 a 400 °C e a 16 valori di ΔP , da 300 a 10 kPa (discendente). Tutte le misure sono state ripetute più volte così da verificare la costanza e la riproducibilità dei dati ottenuti. La permselectività, utile anche per definire le caratteristiche del film ottenuto (omogeneità, assenza di difettosità, qualità della sigillatura) è stata calcolata sia con il solo gas inerte che come rapporto tra le permeanze di idrogeno e azoto.

Lega FeTi

Le deposizioni di lega FeTi sui substrati di Pd/allumina sono state condotte per tempi di deposizione di 3, 5 e 6 ore, considerando una velocità media di deposizione di circa 0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Nome campione	Tempo deposizione lega (min)	Spessore multi-strato (μm)	1° film Pd (μm)	Film FeTi (μm)	2° film Pd (μm)
FT27	180	3.5	0.35	2.7	0.45
FT45	300	5.2	0.30	4.5	0.35
FT54	420	6.1	0.35	5.4	0.35

Tab. 1 Membrane di FeTi e rispettivi spessori in funzione del tempo di deposizione

Dalle micrografie di superficie si osserva che i film sono densi e continui e da quelle in sezione si osserva l'architettura a multistrato e la compattezza/densità del film di FeTi (Fig. 17). La composizione media ottenuta è Fe 60 at% e Ti 40 at% ($\pm 0,7\%$).

L'analisi XRD mostra i segnali di Pd (simmetria cubica, gruppo spaziale Fm-3m, parametro reticolare $a = 3.886 \text{ \AA}$, dimensione media dei cristalliti $d \approx 196 \text{ nm}$) e della lega FeTi (simmetria cubica, gruppo spaziale Pm-3m, parametro reticolare $a = 2.992 \text{ \AA}$, dimensione media dei cristalliti $d \approx 40 \text{ nm}$).

Lega VTi

La lega VTi è stata depositata fissando a 4 ore il tempo di deposizione e variando le potenze dei target utilizzati, in modo da modificarne la resa e quindi ottenendo diverse composizioni. La velocità media di deposizione è stata calcolata essere circa $1.50 \mu\text{m/h}$ nel caso di deposizione con Ti in alimentazione HiPIMS e V in alimentazione DC. Questa velocità cala sensibilmente quando si invertono le alimentazioni ed è di circa $0.55 \mu\text{m/h}$

Campione	HiPIMS Target - P (W)	DC Target - P (W)	Composizione V - Ti (% at)	1° Film Pd (μm)	Film VTi (μm)	2° Film Pd (μm)
VT600	Ti - 600	V - 600	75 - 25	0.30	6.5	0.40
VT400	Ti - 400	V - 700	80 - 20	0.35	6.2	0.35
VT70	V - 500	Ti - 70	78 - 22	0.35	2.2	0.35

Tabella 2. Elenco delle membrane di VTi e rispettivi spessori in funzione di alimentazione e potenza usata.

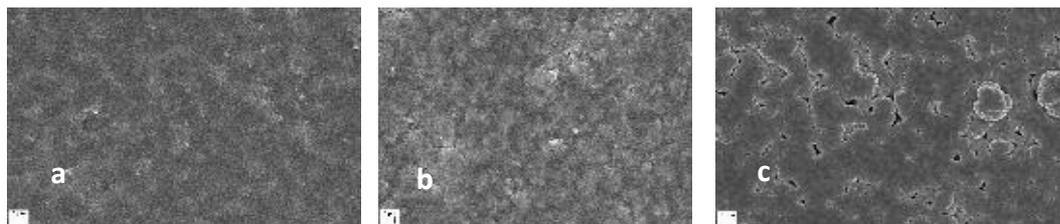


Fig. 18 Micrografie SEM di superficie del campione VT 600 (a), VT 400 (b) e VT 70 (c).

Dall'analisi morfologica sono ben visibili differenze di compattezza tra la superficie del campione VT600 (fig. 18a), quella del campione VT400 (fig. 18b) e quella del campione VT70 (fig. 18c). Non essendo stati modificati altri parametri, questa differenza di morfologia è la diretta conseguenza della inversione delle alimentazioni dei target. L'analisi XRD del film di VTi mostra la formazione della lega per tutte le composizioni (cristalliti $d \approx 100 \text{ nm}$) e la presenza di V puro.

Lega VNi

Per la deposizione della lega $V_{80}Ni_{20}$ at. è stata ottimizzata la geometria dei portacampioni da inclinato a piano, e come nel caso delle membrane FeTi e VTi, la disposizione su piatto piano è stata la più efficace in termine di resa e qualità dei film. Per l'introduzione in lega di una piccola percentuale di Pd, si è proceduto alla co-deposizione con alimentazione RF, ottenendo una lega $V_{80}Ni_{18}Pd_2$ at%. Per migliorare la compattezza del film, è stata applicata una polarizzazione di 100V sincronizzata con l'alimentazione HiPIMS nel target di Vanadio. Di seguito una tabella riassuntiva delle membrane VNiPd.

Campione	Bias (V)	Geometria	Tempo (min)	1° Film Pd (μm)	Film VN _i (μm)	2° Film Pd (μm)
VN50-I	50	Inclinata	240	0.35	4.7	0.35
VNP50-I	50	Inclinata	300	0.55	5.7	0.35
VNP50-P	50	Planare	300	0.45	10.5	0.45
VNP100-P	100	Planare	300	0.45	10.4	0.45

Tabella 3. Elenco delle membrane di VN_i e rispettivi spessori in funzione di alimentazione e potenza usata

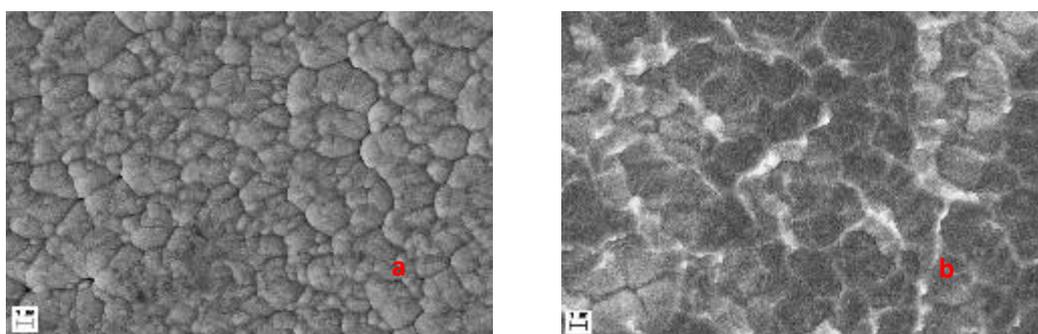


Fig. 19. Micrografie SEM di superficie del campione VNP50-I (a) e VNP100-P (b).

Le micrografie SEM mostrano l'aumento di densità e la riduzione della orientazione preferenziale tra una membrana ottenuta con portacampioni inclinato (4a) e una con portacampioni planare (4b), che indicano principalmente in osservata con il portacampioni inclinato. Le micrografie in sezione confermano la crescita di strutture multistrato dense e prive di difetti. Anche per questa composizione, l'analisi XRD dei film di VN_i ha confermato oltre alla presenza della lega (dimensione media dei cristalliti $d \approx 80$ nm), anche quella di vanadio non legato

Misure di permeabilità all'idrogeno.

Dopo 24h di condizionamento in azoto alla temperatura di lavoro, le membrane sono state esposte all'idrogeno a pressioni crescenti. Per eliminare eventuali tensioni residue e stabilizzare la fase di lega così da contenere il fenomeno dell'infragilimento da idrogeno, sono stati eseguiti pre-trattamenti termici in atmosfera inerte. Dalle misure di permselectività in Ar (calcolata come rapporto tra le permeanze di idrogeno e argon) condotte nell'intervallo tra 200 e 550 °C, le membrane hanno mostrato di essere omogeneamente dense, evidenziando l'assenza di cricche o difettosità che avrebbero altrimenti permesso il passaggio del gas inerte. Nel range di temperature e pressioni di lavoro le perdite in azoto sono accettabili e una volta stabilizzatasi, ogni membrana è stata esposta in atmosfera di idrogeno, dapprima in flusso e poi via via a pressione crescente.

Le membrane $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}/\text{V}_{93}\text{Pd}_7/\text{Pd}$ hanno mostrato ottima tenuta nel range di temperature e pressioni di lavoro e hanno mantenuto valori di flusso di circa $0.25 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $\Delta P = 300 \text{ kPa}$ e $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ottenuti precedentemente (PAR 2015) sui campioni in scala ridotta.

Tutte le altre composizioni studiate hanno però mostrato una eccessiva tendenza all'infragilimento da idrogeno, contrariamente a quanto riportato in letteratura per le corrispondenti leghe massive, rendendo di fatto impossibile una misurazione affidabile della permeabilità. In fig. 20, una foto della membrana VNP100-P dopo deposizione (20a) e dopo ciclo di lavoro in idrogeno (20b).

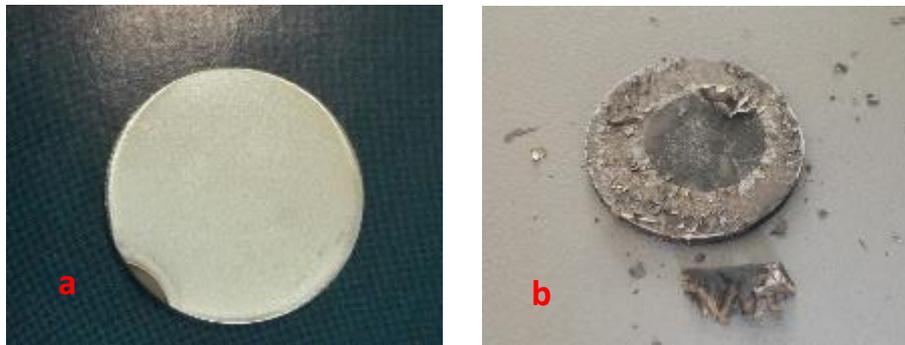


Fig. 20. La membrana VNP100-P dopo deposizione (a) e dopo ciclo di lavoro in idrogeno (b).

Sono state messe a punto le membrane multistrato $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}/\text{V}_{93}\text{Pd}_7/\text{Pd}$ di superficie compresa tra 10 e 12 cm^2 a base di VPd come proseguimento dell'attività del PAR 2015. Le membrane hanno mostrato ottima tenuta nel range di temperature e pressioni di lavoro con valori di flusso di circa $0.25 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $\Delta P = 300 \text{ kPa}$ e $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, in accordo con quanto misurato precedentemente (PAR 2015) sui campioni in scala ridotta.

La metodica e scrupolosa attività di messa a punto della strumentazione e dei parametri di deposizione ha permesso di ottenere sistemi multistrato densi e cristallini di $\text{Pd}/\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}/\text{Pd}$, $\text{Pd}/\text{V}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Pd}$ e $\text{Pd}/\text{V}_{80}\text{Ni}_{18}\text{Pd}_{20}/\text{Pd}$ depositati su substrato poroso ceramico di allumina che, a nostra conoscenza, non erano mai stati descritti in letteratura. Il processo di deposizione sviluppato in laboratorio è scalabile e può essere ingegnerizzato a vantaggio di molti ambiti industriali del sistema elettrico nazionale.

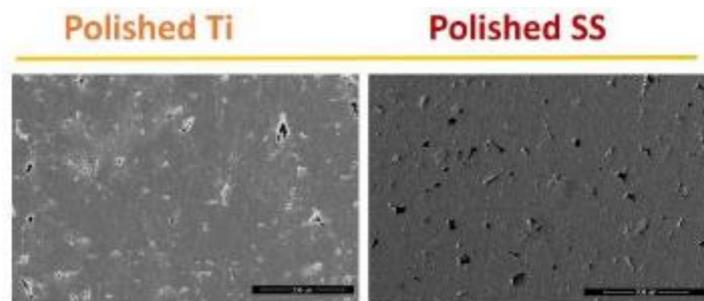
Task 2.1.5 Proof-of-concept dei separatori a membrana ceramica per la separazione selettiva di H_2 (CNR ICMATE, UNIMORE)

Messa a punto dei substrati porosi conduttori via EPD

Un aspetto chiave di questi dispositivi è la selezione di substrati porosi opportuni in grado di garantire un supporto meccanico e allo stesso tempo di impedire eventuali interazioni chimiche indesiderate durante il funzionamento della membrana. In particolare, avendo scelto le tecnologie PVD per la deposizione dei film attivi, il vantaggio nell'impiego di un substrato di metallo puro è che durante la deposizione HiPIMS si evitano problemi relativi all'instabilità di plasma e, dunque, alla formazione di archi che potrebbero introdurre difettosità nel rivestimento (i.e. zone prive o parzialmente prive di ricoprimento e/o inclusioni di macroparticelle). Come previsto inizialmente, sono stati selezionati substrati porosi con rapporto vuoto/pieno utile ad impedire cadute di pressione durante il processo di permeazione ma per poter poi deporre il film attivo è stato necessario ridurre la porosità superficiale. A questo scopo l'attività svolta è stata mirata alla messa a punto del processo sintetico per l'ottimizzazione superficiale di supporti commerciali metallici porosi a base di Ti e acciaio inox. Tramite

la deposizione elettroforetica (EPD) di polveri di TiN è stato possibile ridurre notevolmente le difettosità superficiali e le dimensioni dei crateri presenti sulle superfici di substrati porosi commerciali. Lo scopo finale è stato quello di ottimizzare la superficie di questi substrati per rendere più performante la successiva deposizione delle membrane a base di nitruri ceramici (TiN_{1-x} , VN_{1-x} , $TiVN_{1-x}$).

Sono stati scelti substrati metallici commerciali a base di Ti e di acciaio inox. Edgetch Industries LLC (U.S.A.) ha fornito dischi porosi di Ti di 20 mm di diametro e 2 mm di spessore e aventi dimensione media dei pori di 0.4 μm e porosità dichiarata di 28-30%. Presso GKN Sinter Metals (Naperville, U.S.A.) sono stati acquistati dischi porosi di acciaio inox di diametro di 25 mm di diametro e 3 mm di spessore e aventi dimensione media dei pori di 1.2 μm . Entrambi i substrati acquistati mostrano una microstruttura porosa aperta omogenea con distribuzione dei pori nell'intervallo 10-50 μm . È stato necessario effettuare un processo di levigatura meccanica per il quale sono state usate carte abrasive di carburo di silicio P400, P800, P1000 e P2500. Successivamente, i campioni sono stati accuratamente lavati in un bagno ad ultrasuoni per eliminare eventuali residui carboniosi dalla superficie e dai pori. In Fig. 21 sono riportate le micrografie SEM delle superfici dei substrati di Ti e di acciaio inox dopo



levigatura meccanica.

Fig. 21. Micrografie SEM delle superfici dei substrati metallici di Ti e di acciaio inox dopo lappatura.

Dopo levigatura la superficie dei substrati appariva notevolmente migliorata in termini di omogeneità e di minore rugosità. L'ulteriore intervento di affinazione della superficie è stato ottenuto mediante deposizione elettroforetica (EPD) di TiN. Tale tecnica è stata recentemente utilizzata per la preparazione di film di nitruro di titanio su supporti metallici densi.^{3, 4, 5}

La deposizione per elettroforesi è una tecnica che permette la deposizione sia di film sottili che di depositi spessi (con spessori da 100 nm fino a qualche mm) di materiali ceramici e non a partire da una sospensione colloidale in mezzo acquoso o organico.^{6, 7} Il processo viene generalmente condotto in una cella a due elettrodi e sfrutta la tendenza delle particelle colloidali a migrare in presenza di un campo elettrico e a depositarsi su substrati immersi nella sospensione. Il processo avviene in due fasi:

³ M. Kavanlouei, A. Akbari, Electrophoretic deposition of titanium nitride coatings, *J. Amer. Cer. Soc.*, 101, **2018**, 3288.

⁴ C. Mendoza, Z. Gonzales, E. Gordo, B. Ferrari, Y. Castro, Protective bature of nano-TiN coatings shaped by EPD on Ti substrates, *J. Eur. Cer. Soc.*, 38, **2018**, 495.

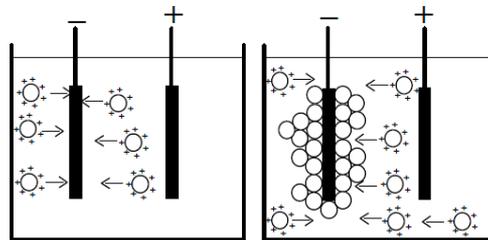
⁵ D. Lee, E. Lee, Y. Yoon, B. Keith, T.-S. Oh, S.-P. Woo, Y. S. Yoon, D.-J. Kim, Electrophoretic deposition of titanium nitride onto 316 stainless steel as a bipolar plate for fuel cell application, *ECS Trans.*, 80, **2017**, 851.

⁶ L. Besra, M. Liu, *Progress in Materials Science*, **2007**, 52, 1-61.

⁷ I. Corni, M. P. Rayan, A. R. Boccaccini, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2008**, 28, 1353-1367.

(i) la migrazione delle particelle verso il substrato; (ii) la coagulazione delle particelle sul substrato, con formazione di un deposito coeso. In Fig. 22 è schematicamente rappresentato il meccanismo alla base della deposizione EPD.

Fig. 22. Rappresentazione schematica del meccanismo EPD.



I parametri sperimentali che influenzano il meccanismo di deposizione sono molteplici: la tensione applicata, l'area superficiale del substrato che si vuole ricoprire, la concentrazione della sospensione, il tempo e la velocità elettroforetica. Di fondamentale importanza è, quindi, la stabilità della sospensione che deve essere mantenuta costante durante tutti gli stadi del processo al fine di ottenere un deposito omogeneo.

La prima parte dell'attività sperimentale ha riguardato la preparazione e l'ottimizzazione di sospensioni colloidali di polveri di TiN. A questo proposito si è valutato di impiegare polveri con diversa granulometria in modo da ridurre sia i difetti di dimensione maggiore sia quelli di dimensioni ridotte. Sono state impiegate due polveri commerciali acquistate da Edgetch Industries LLC (99.9%). Le polveri denominate TiN micro hanno grani di dimensioni di circa 1-10 μm , mentre le polveri TiN nano mostrano una distribuzione granulometrica più omogenea con dimensioni comprese nell'intervallo 30-50 nm. Al fine di limitare l'utilizzo di solventi organici e il contenuto di disperdenti organici, inizialmente sono state valutate sospensioni delle polveri di TiN in acqua e in una miscela H₂O/etanolo. La stabilità delle sospensioni è stata valutata tramite la misura del potenziale ζ di sospensioni aventi concentrazione di 1 g/L a base di polveri TiN nano, TiN micro e di una miscela TiN nano/micro (in rapporto 50:50% in peso) disperse in H₂O e in una miscela H₂O/EtOH (50:50% vol). Le sospensioni sono state preparate disperdendo le polveri tramite agitazione meccanica seguita da un successivo trattamento ad ultrasuoni per 30 minuti. Le sospensioni preparate in acqua mostravano valori di potenziale ζ superiori a quelli in miscele idroalcolica e quindi si è proceduto a valutarne la stabilità nel tempo.

Le misure di stabilità sono state fatte nell'intervallo di tempo utile per condurre una deposizione elettroforetica: dopo 300 min il potenziale ζ rientrava ancora nell'intervallo di stabilità ($> |30| \text{mV}$), e quindi è stata confermata la possibilità di usare le sospensioni acquose per la deposizione elettroforetica di TiN_x senza l'ausilio di disperdenti organici.

Per consentire la deposizione delle polveri di TiN solo su un lato del substrato e per membrane di dimensioni opportune, è stata progettata una cella apposita descritta nella scheda deliverable. La deposizione sui substrati metallici preventivamente lappati e accuratamente lavati, è stata eseguita a temperatura ambiente e a tensione costante, impiegando sospensioni di polveri di TiN aventi concentrazione pari a 10 g/L. Per l'ottimizzazione del processo si è agito sulla tensione applicata, la distanza tra gli elettrodi e il tempo di deposizione.

I primi test di deposizione sono stati condotti nella modalità single-step a partire da sospensioni di polveri di TiN nano, TiN nano/micro e TiN micro, mantenendo una distanza tra gli elettrodi di 1 o 2 cm e applicando potenziali di 5 o 10 V per una durata pari a 1200 secondi. Le prove effettuate hanno dimostrato che la distanza ottimale tra gli elettrodi sufficiente a garantire una buona mobilità delle polveri nelle sospensioni è di 1 cm con un potenziale applicato pari a 10 V per le sospensioni contenenti polveri micrometriche (TiN micro e TiN nano/micro) e 5 V per le sospensioni contenenti solo polveri nanometriche (TiN nano). Allo scopo di eliminare le polveri di TiN in eccesso appoggiate sulla superficie per gravità, tutti i depositi ottenuti sono stati lavati e trattati in bagno ad ultrasuoni e successivamente essiccati all'aria. Le micrografie SEM hanno però mostrato la riduzione solo parziale dei difetti superficiali e quindi è stato messo a punto un processo di deposizione multi-step. A questo proposito, sono stati eseguite deposizioni in successione variando il potenziale applicato e la durata degli step in base alla granulometria delle polveri in sospensione.

Questa procedura operativa ha dato una copertura più efficace dei difetti e delle porosità superficiali anche dei crateri di dimensioni e profondità maggiori, come mostrato in Fig. 23. Anche le misura di morfologia condotte con profilometro meccanico su ampie zone della superficie delle membrane hanno evidenziato una riduzione di rugosità di circa il 50% nei campioni trattati con EPD rispetto a quelli solo lappati. La procedura multi-step è stata applicata alle deposizioni sui substrati porosi di acciaio inox. I primi risultati sono incoraggianti, anche se necessitano di ulteriore studio.

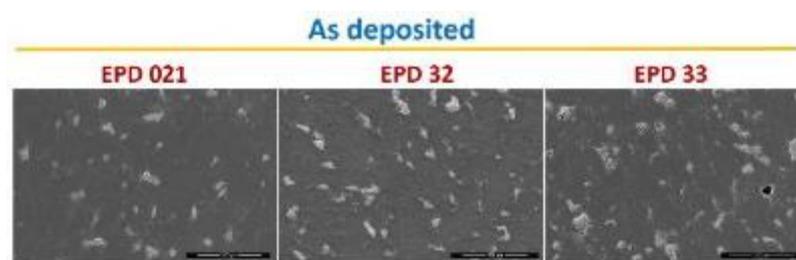


Fig. 23. Micrografie SEM dei depositi ottenuti su substrati porosi di Ti tramite la procedura multi-step dopo 2400 secondi totali di deposizione.

Sono state effettuate delle prime deposizioni di Ti metallico sui substrati di titanio poroso lappati e rivestiti via EPD. È stato deciso di iniziare la sperimentazione utilizzando un film di metallo puro allo scopo di effettuare una prima verifica della copertura del rivestimento su questi substrati che presentano crateri superficiali con dimensione caratteristica di diversi mm. A causa della finitura superficiale piuttosto grossolana, non è stato possibile fornire analisi di tipo quantitativo, ma la copertura risulta buona. Anche se il processo non è ancora ottimizzato, questi risultati preliminari lasciano supporre con un buon grado di confidenza che la tecnica EPD rende possibile uniformare lo stato superficiale dei campioni di titanio poroso.

Messa a punto del processo di deposizione via HiPIMS dei nitruri ceramici su substrato di silicio

Il parco strumentale utilizzato per la deposizione di film sottili è costituito da due diversi sistemi PVD (Physical Vapor Deposition) Magnetron Sputtering: una camera cilindrica e una camera sferica di dimensioni maggiori. Entrambi i sistemi sono attrezzati con un sistema multi-magnetron, con un sistema di movimentazione dei substrati che permette sia la variazione delle distanze catodo-substrato, sia la rotazione del campione, con un sistema di polarizzazione del substrato e un sistema di

riscaldamento controllato. Nella camera sferica possono essere alloggiati campioni di dimensioni maggiori ed è possibile lavorare con magnetron di diametro 5 e 10 cm; inoltre può essere variata la configurazione geometrica (angolazione) di accoppiamento tra il substrato e la sorgente. Entrambe le camere possono lavorare in diverse modalità operative. Infatti, sono disponibili alimentatori per lavorare in modalità continua (Direct Current Magnetron Sputtering - DCMS), in radiofrequenza (Radio Frequency Magnetron Sputtering RFMS) e due diverse tipologie di alimentatori HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). Il primo (TRUMPF-Hüttinger, True Plasma High Pulse 4002) composto da una unità DC e un pulsatore con soppressione attiva degli archi, in uscita ha una potenza media di 10 kW e una potenza di picco di 2 MW con un voltaggio di picco fino a 2 kV e una corrente di picco fino a 1 kA; permette di variare la durata di impulso fino a 200 μ s e ha una frequenza massima di 500 Hz. Il secondo (Ionautics, HiPSTER 6 HiPIMS Pulser 6 kW + HiPSTER DC 6MP DC Power Supply 6 kW) sempre composto da una unità DC e un pulsatore, in uscita ha una potenza media di 6 kW e una potenza di picco di 600 kW, con un voltaggio di picco fino a 1 kV e una corrente di picco fino a 600 A; permette di variare la durata di impulso da 2.5 μ s a 1000 μ s ed ha una frequenza massima di 10000 Hz.

Inoltre, nella camera sferica è disponibile una unità DC pulsata (Pulsed DC), alimentazione che ben si presta a lavorare in modalità reattiva. Sono anche disponibili due diverse tipologie di alimentatori per l'applicazione del bias al substrato: un alimentatore DC appositamente concepito per lavorare in modalità HiPIMS e un alimentatore HiPIMS. L'ampia elasticità permessa dalle differenti configurazioni utilizzabili è stata sottolineata perché, come sarà evidenziato nel seguito, è una caratteristica essenziale per il buon esito della messa a punto del processo di deposizione per i diversi nitruri studiati sulle diverse tipologie di substrato. I primi campioni di TiN_{1-x} sono stati prodotti via HiPIMS reattivo utilizzando la camera sferica in combinazione con il power supply TRUMPF-Hüttinger (Tru Plasma High Pulse 4002) e l'unità di bias modello 3018 HBP (18 kW). Per iniziare a mettere a punto il processo di deposizione è stato scelto come substrato di prova il silicio in wafer perché costituisce il substrato ideale, essendo sufficientemente conduttivo, liscio e richiedendo una breve preparazione superficiale prima della deposizione (breve lavaggio in ultrasuoni, risciacquo in etanolo e successiva rapida asciugatura). Sulla base della esperienza pregressa, è stato deciso di lavorare alla massima frequenza possibile (500 Hz) ed alla pressione di 5×10^{-3} mbar, mantenendo la temperatura del substrato a 300 °C. La potenza e la durata d'impulso sono state modificate sistematicamente in modo da trovare condizioni di lavoro stabili. I parametri di processo utilizzati per la prima serie utile di rivestimenti sono descritti nel report del deliverable D 2.28. È stato misurato lo spessore dei rivestimenti via calotest per poter calcolare la velocità di deposizione. Il calotest è un metodo veloce ed economico per misurare lo spessore dei rivestimenti. Lo strumento consiste in un portacampioni e una sfera d'acciaio di diametro noto che viene ruotata contro la superficie del campione da un albero rotante collegato ad un motore, mentre viene applicata una pasta diamantata all'area di contatto. Questa azione produce un cratere a forma di calotta sulla superficie del campione. Un microscopio ottico è utilizzato per effettuare delle misurazioni sulla calotta e lo spessore del rivestimento viene calcolato utilizzando una semplice equazione geometrica. All'aumentare del flusso di azoto, si ha una

diminuzione del rate a causa dell'avvelenamento del target^{8,9,10}. Tutti i film di questa prima serie sono stati analizzati tramite SEM, SEM-EDS e XRD in modo da verificarne morfologia, composizione e microstruttura. In Fig. 24 sono riportate le immagini SEM della superficie (50k ingrandimenti) dei rivestimenti TiN₁₅-TiN₂₀. Al crescere della temperatura aumenta la mobilità superficiale degli adatom, rendendo il film più compatto e più liscio¹¹. Con l'aumento del flusso di N₂ le colonne diventano più dense ed è possibile osservare anche un progressivo aumento della smoothness superficiale. Come ipotizzabile, al crescere del rapporto azoto/argon si verifica un aumento della quantità di azoto presente all'interno del coating. Il contenuto passa dal 29 at. % circa, quando la pressione parziale di N₂ risulta pari a 2.8x10⁻⁵ mbar, al 54 at. %, con pN₂ = 9.5x10⁻⁵ mbar. I campioni di TiN_{1-x} depositati su substrato di wafer di Si (100), in diverse condizioni di flusso di N₂ sono stati caratterizzati mediante diffrazione X.

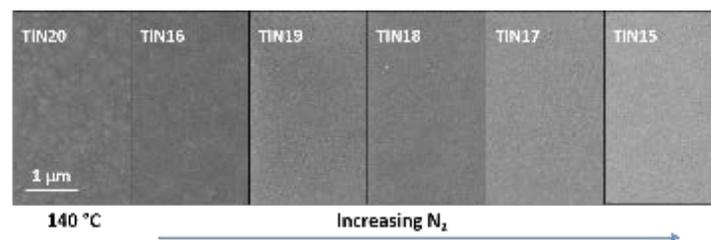


Fig. 24: Immagini SEM (50 000 ingrandimenti) della superficie dei campioni di TiN_{1-x} al variare della temperatura di deposizione e della percentuale di gas reattivo di processo.

Dall'analisi XRD si osserva che campioni depositati con flusso di N₂ maggiore di 1.2 sccm mostrano la formazione di una fase cubica a facce centrate di tipo TiN Fm-3m.

Mentre il parametro reticolare rimane pressoché costante, la dimensione dei cristalliti si riduce leggermente al diminuire del flusso di azoto, e l'orientazione preferenziale, pur mantenendosi nelle direzioni 111 e 220, si riduce progressivamente (si veda a tal proposito la diminuzione dei rapporti di intensità dei picchi 111 e 220 rapportati al picco principale della fase di riferimento) e si porta verso la direzione 111 (si osservi l'aumento del rapporto I₁₁₁/220, relativo ai picchi di interesse).

Gli altri campioni invece, mostrano un comportamento diverso. In particolare il campione TiN₁₉, definibile come campione di transizione tra due strutture differenti, depositato con flusso di N₂ pari a 1.2 sccm, mostra una struttura ancora cubica in prevalenza, ma con orientazione preferenziale molto diversa e la presenza di un debole segnale proveniente da una seconda fase esagonale molto ricca in titanio, che però non risulta elaborabile. Il campione depositato con flusso di azoto di 1 sccm mostra invece una struttura cristallina bifasica, cubica ed esagonale, delle quali l'ultima risulta essere molto ricca in titanio.

⁸ D. Depla, R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation", Surf. Coat.Tech. 183 (2004) 184-189.

⁹ D. Depla, R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering", Surf. Coat.Tech. 183 (2004) 190-195.

¹⁰ D. Depla, R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: the prediction of the critical reactive gas mole fraction", Surf. Coat.Tech. 183 (2004) 196-203.

¹¹ A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, Thin Solid Films 518, 4087-4090 (2010).

La microstruttura del film è influenzata dall'elevata densità di potenza di picco tipica della tecnologia HiPIMS, che limita la crescita dei grani del film sottile la cui microstruttura cambia da colonnare a compatta. Infatti, la più alta densità di potenza genera un flusso di specie ionizzate del target ad alta energia che bombarda il film in crescita. Queste specie energetiche possono penetrare nella sotto-superficie del rivestimento e provocare un intenso effetto di peening che limita la crescita dei grani. I nostri risultati indicano che utilizzando la tecnica HiPIMS, grazie all'elevata ionizzazione e l'elevata energia degli atomi di gas reattivo e di quelli sputterati è possibile controllare la composizione chimica e delle fasi, la microstruttura e la morfologia dei rivestimenti depositati. Pertanto, sono stati ottenuti film policristallini di TiN, con diversa composizione chimica e fasica, microstruttura e morfologia, variando il contenuto di azoto nel gas di processo.

Tutti i campioni di VN1-x sono stati prodotti via HiPIMS reattivo utilizzando la camera sferica. I primi rivestimenti sono stati depositati servendosi del power supply TRUMPF-Hüttinger assieme all'unità di bias DC 3018 HBP. A differenza di quanto accaduto con i depositi di TiN su Si, utilizzando questo tipo di alimentatore non è stato possibile individuare rapidamente delle condizioni utili ad ottenere una sufficiente stabilità del plasma. Nel corso delle deposizioni è stato registrato un elevato numero di archi che ha comportato la formazione di numerosi difetti superficiali come puntature, striature e flakes. È stato così deciso di utilizzare il generatore Ionautics HiPSTER 6 che permette una regolazione più elastica di frequenza e lunghezza di impulso ed un fine controllo della potenza media, in combinazione con l'unità di bias DC modello 3018 HBP. Infine, al fine di incrementare ulteriormente l'adesione dei film è stato deciso di utilizzare il power supply HIPSTER 6 accoppiato al sistema di polarizzazione pulsato e sincronizzato con l'impulso catodico (vedi Tabella IX). Come già sottolineato per le membrane di TiN, la sincronizzazione del bias con l'impulso catodico a parità di energia media per specie depositata permette di ottenere film con stress residui più contenuti a vantaggio di una migliore adesione al substrato. Come fatto per il nitrato di titanio, nella prima fase di messa a punto del processo di deposizione è stato utilizzato un substrato di prova di silicio. Sulla base dell'esperienza passata, è stato deciso di lavorare alla massima frequenza possibile con il power supply TRUMPF-Hüttinger (500 Hz) e a 1500 Hz con l'HiPSTER 6. La pressione totale impiegata è stata pari a circa 5×10^{-3} mbar, mentre la temperatura del substrato a 300 °C, fatta eccezione per il run VN10. La percentuale di gas reattivo è stata modificata sistematicamente in modo da trovare condizioni di lavoro stabili e migliorare le caratteristiche del rivestimento.

Nel corso delle prime deposizioni la problematica più evidente da affrontare è stata la riduzione dei flakes, ovvero le indesiderate particelle che vanno a depositarsi sui substrati durante il processo di crescita dei film, con conseguente propagazione del difetto e perdita di qualità degli stessi. Come detto i flakes possono originarsi sulla superficie di tutti gli elementi interni alla camera e possono deteriorare la qualità del film, indipendentemente dal fatto che il processo di deposizione sia stato correttamente settato. La principale fonte di questo particolare è stata individuata nelle regioni periferiche del magnetron dove il confinamento del plasma non è stato sufficiente ad eliminare in maniera dinamica i prodotti di avvelenamento del target. Nel tentativo di arginare questo fenomeno, sono stati eseguiti alcuni run di sputtering posizionando il substrato su un portacampioni inclinato di 45° rispetto alla superficie del target. Infine, si è deciso di tornare alla situazione di parallelismo target-substrato (maggiore uniformità), senza perdere i vantaggi dell'inclinazione a 45°, spostando anche la sorgente. Prima di ogni deposizione è stato effettuato un accurato cleaning del target in modo che la sua superficie fosse perfettamente metallica (no poisoning residuo) e pulito. Inoltre, nel caso dei substrati

di silicio e acciaio inossidabile prima della deposizione, è stato effettuato un breve trattamento (2 minuti) di plasma etching. Il trattamento è stato realizzato in solo Ar (120 sccm, 4.8×10^{-3} mbar) mantenendo il substrato in temperatura (T di deposizione), adoperando 1000 V (DC) di potenziale negativo. I campioni sono stati depositati variando parametri quali frequenza, flusso di azoto, potenza e bias, a parità di tutte le altre condizioni.

I film sono stati analizzati tramite SEM, SEM-EDS e XRD in modo da verificarne morfologia, composizione e microstruttura. Negli spettri XRD è evidente la presenza di diverse fasi riconducibili a nitruri di vanadio, non presenti contemporaneamente su tutti i provini, ma tutti i campioni sono prevalentemente costituiti da fase V₂N-β, struttura trigonale di gruppo spaziale P-31m12 e da una seconda fase di V metallico

Le deposizioni di TiVN_{1-x} su substrati di silicio sono state condotte in camera cilindrica con power supply a maggiore range di frequenza e pulse time (HiPISTER 6), in combinazione con il bias pulsato e sincronizzato. Le caratterizzazioni SEM, SEM-EDS e XRD sono in corso.

Messa a punto del processo di deposizione via HiPIMS dei nitruri ceramici su substrato poroso

La seconda serie di depositi è stata messa a punto su substrati porosi di allumina modificata. Questo materiale è stato scelto perché è meccanicamente e chimicamente stabile nelle condizioni operative. I substrati di allumina presentano anche il vantaggio di prevenire fenomeni di interdiffusione alle alte temperature, tipici dei substrati di acciaio, un problema che può ridurre la permeazione dell'idrogeno. Inoltre, l'allumina è stata scelta poiché è un materiale economico e, nell'ottica di uno scale-up industriale di questi sistemi, il costo dei substrati porosi può influenzare in modo significativo il costo finale delle membrane. Sono stati acquistati dei substrati commerciali che rappresentano lo stato dell'arte relativo a questa tipologia di membrana. Si tratta di dischi di spessore 2 mm costituiti da un supporto di α -Al₂O₃, avente una porosità controllata pari a 80 nm rivestiti da un lato, dopo lucidatura fino ad ottenere una rugosità Ra < 0.1 μm, con un film di γ -Al₂O₃ avente porosità nanometrica nel range 3-5 nm. Tali valori di porosità consentono la deposizione di uno strato di nitruro denso senza la necessità di un ulteriore strato intermedio.

È utile sottolineare come una delle motivazioni che ha portato alla scelta della tecnica HiPIMS è stato il dover depositare su substrati non conduttivi. Infatti, è stato dimostrato che rispetto alle tecniche magnetron sputtering tradizionali, la tecnica HiPIMS permette di ottenere rivestimenti con proprietà significativamente migliorate, quali alta omogeneità, densa microstruttura e buona adesione al substrato, anche in assenza di polarizzazione.

A causa di un guasto, è stato deciso di cambiare geometria di deposizione. È stato inoltre stabilito di utilizzare l'alimentatore Ionautics HiPSTER 6 in combinazione con il sistema di polarizzazione pulsato e sincronizzato con l'impulso catodico. Come ricordato in precedenza, le potenzialità della tecnologia HiPIMS possono essere sfruttate appieno solo nel caso di campioni conduttivi polarizzabili. I substrati di allumina, essendo isolanti, da questo punto di vista non costituiscono un substrato ideale. Comunque, è stato utilizzato un piatto portacampioni polarizzato di dimensioni molto elevate rispetto ai substrati. Questo ha permesso di compensare parzialmente la non conduttività dei supporti di allumina e di riuscire comunque ad applicare un bias efficace che ha reso possibile sfruttare la grande

¹² M. Sahnoun, J.C. Parlebas, M. Driz, C. Daul, "Structural and electronic properties of isostructural transition metal nitrides", *Physica B: Condensed Matter* (2010) 405(18) 3822-3825.

frazione di ioni presenti nel plasma HiPIMS. Grazie alla maggiore frequenza d'impulso raggiungibile con il generatore HiPSTER 6 è stato possibile stabilizzare le condizioni di lavoro, riducendo l'avvelenamento del target e, dunque anche il numero di archi. Di conseguenza, la qualità del film è migliorata e la difettosità diminuita. Attraverso l'analisi del plasma e le deposizioni di film, diversi autori hanno studiato l'effetto del bias del substrato e del bombardamento ionico sulla sintesi di film sottili ottenuti via HiPIMS. L'energia media per specie depositata è fortemente influenzata dall'uso di un bias sincronizzato in diverse modalità rispetto all'impulso HiPIMS. La sincronizzazione del bias con ritardi diversi rispetto all'impulso HiPIMS può essere utilizzata per controllare l'energia media per specie depositate e, in una certa misura, il tipo di ioni che bombardano il film. Dunque la modalità di bias può essere utilizzata come uno strumento per controllare le proprietà del film come adesione, texture e stress residuo. Queste due proprietà sono fondamentali perché il film resista alle condizioni operative senza subire effetti di delaminazione dal substrato.

Prima di ogni deposizione è stato effettuato un accurato cleaning del target in modo che fosse perfettamente metallico (no poisoning residuo) e pulito. Tale operazione permette di lavorare in condizioni di stabilità ed evitare archi e la conseguente difettosità del film. Inoltre, nel caso dei substrati di silicio e acciaio inossidabile prima della deposizione, abbiamo effettuato un breve trattamento (2 minuti) di plasma etching per eliminare ogni impurità dalla superficie dei substrati e favorire l'adesione delle membrane. La messa a punto delle condizioni sperimentali adatte ad ottenere film stabili e aderenti sui substrati porosi di allumina modificata è un processo particolarmente laborioso e complesso.

Grazie all'impiego dei nuovi alimentatori Ionautics sincronizzati, la messa a punto delle condizioni sperimentali adatte ad ottenere film stabili e aderenti di VN_x sui substrati porosi di allumina modificata ha richiesto un minor numero di esperimenti. I rivestimenti VN14 e VN15 (circa 600 nm di spessore) sono stati inviati a fine estate 2018 presso l'Istituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) di Valencia per la misura della permselectività all'idrogeno e sono tuttora in corso quelle alle più alte temperature. Dalle microfotografie SEM di questi campioni si osserva la crescita di film colonnari, non featureless come invece tipico dei rivestimenti HiPIMS ultradensi e ciò significa che le condizioni di processo non sono ancora state ottimizzate. Come prevedibile, al crescere del rapporto azoto/argon si è verificato un aumento della quantità di azoto presente all'interno del coating. Inoltre, si misura una modifica della composizione al variare del substrato utilizzato, effetto legato all'applicazione del potenziale di bias.

Stabilità termo-meccanica dei materiali

Trattamenti termici in Ar

Sono stati eseguiti dei test di stabilità per alcuni prototipi di membrana in Ar a 510 °C per un'ora, utilizzando un forno tubolare TSH16/50/610 Elite Thermal System Limited, ponendo i campioni all'interno di una guaina di quarzo. I campioni sono stati sottoposti a degasaggio in vuoto con rientro in Ar prima del trattamento, è stato utilizzato un flusso di Ar pari a 2 l/min per tutta la durata del trattamento, con una rampa di temperatura di 3 °C/min da RT a 510 °C, mantenimento in temperatura per 1h e, quindi, raffreddamento a 3 °C/min da 510 °C fino a temperatura ambiente. In particolare sono state testati dei prototipi di TiN_{1-x}, campioni TiNM22 e TiNM23 (TiVN) e di VN_{1-x}. Di seguito sono riportate le immagini di alcuni campioni prima e dopo trattamento termico.



Fig. 25: Campioni VN14 e VN15: prima (sinistra) e dopo (destra) trattamento termico.

Come è possibile osservare le membrane non mostrano alterazioni visibili. Non si è riscontrata nessuna variazione cromatica sensibile ad occhio nudo e i film sono ancora ben aderenti al substrato.

Trattamenti termici in syn-gas commerciale

Verificata la stabilità delle membrane di TiN_{1-x} e VN_{1-x} in argon, si è proceduto ai test in gas di processo. Sono stati eseguiti i test di stabilità in syn-gas commerciale, di composizione certificata: CO_2 15% mol, CO 15% mol, H_2 10% mol, CH_4 3,025% mol e N_2 . Sono stati testati i diversi substrati utilizzati nel corso della sperimentazione, vale a dire i substrati di allumina modificata e i substrati di Ti poroso. Contemporaneamente sono stati testati anche i campioni VN14, VN15, VN16 e VN17 depositati sui substrati di allumina modificati e il campione TiNM37 depositato sul substrato di $\alpha-Al_2O_3$. Inoltre, sono stati testati anche dei substrati di SS, in quanto questo materiale è stato preso in considerazione come substrato alternativo ai substrati di allumina per il proseguimento del progetto. I test sono stati condotti a 500 °C all'interno di un forno tubolare Nabertherm N11 / HR per 20 h. I campioni sono stati preventivamente degasati in vuoto, con rientro in Ar prima del trattamento. Il trattamento è avvenuto in flusso di syn-gas 0.5 l/min, con rampa di salita da RT a 500 °C di 2 h, permanenza in temperatura per 20 h e, infine, raffreddamento da 500 °C a RT con la medesima rampa di 2 h. Nel seguito sono riportate le immagini di substrati e campioni dopo trattamento termico.



Fig. 26: Substrati di allumina modificata, Ti poroso, acciaio inox e TiNM37 dopo trattamento in syn-gas.

Il substrato di allumina modificata non mostra alcuna alterazione a seguito del trattamento termico in syn-gas. Al contrario il substrato di Ti poroso e quello di acciaio presentano una alterazione cromatica, attribuibile alla formazione di un film sulla superficie. Il campione di TiN, che era stato depositato sul substrato di allumina tal quale, ha resistito al trattamento senza presentare alterazioni di rilievo, se non un leggero viraggio del colore della membrana. L'aspetto opaco è dovuto alla finitura superficiale della membrana che ricalca perfettamente la superficie del substrato mesoporoso privo dello strato con porosità nanometrica di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tutti i campioni di VN depositati su allumina modificata presentano un aspetto del tutto inalterato rispetto a prima del trattamento in syn-gas. Anche per tutte le membrane trattate è in corso una caratterizzazione chimica e strutturale per identificare eventuali evoluzioni composizionali e/o strutturali indotte dal trattamento.

Trattamenti termici in miscela di argon e idrogeno al 3%

I diversi substrati di allumina modificata, di Ti poroso e di acciaio inox sono stati testati anche in argon contenente H_2 al 3%. Il trattamento termico seguito è stato analogo a quello fatto in syn-gas: i test sono stati condotti a $500\text{ }^\circ\text{C}$ all'interno del forno tubolare Nabertherm N11 / HR per 20 h. I campioni sono stati degasati in vuoto, con rientro in Ar prima del trattamento. Il trattamento è stato effettuato in flusso di Ar/ H_2 al 3% 2 l/min, con rampa di salita da RT a $500\text{ }^\circ\text{C}$ di 2 h, permanenza in temperatura per 20 h e, infine, raffreddamento da $500\text{ }^\circ\text{C}$ a RT con rampa di 2 h.



Fig. 27: Substrati di allumina modificata, ti poroso e acciaio inox dopo trattamento in ArH₂ 3%.

Il substrato di allumina non mostra alcuna alterazione a seguito del trattamento mentre sia il substrato di Ti poroso che quello di acciaio presentano una alterazione cromatica attribuibile alla formazione di un film.

Sono stati testati in miscela di idrogeno anche dei prototipi di membrana TiN_{1-x} . Il trattamento termico è stato così condotto: degasaggio in vuoto con rientro in Ar prima del trattamento, flusso Ar/ H_2 3% 0.5 l/min, rampa di salita di $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ da RT a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e rientro a $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fig. 28: Campioni TiNM22 e TiNM23 prima e dopo trattamento termico.

Nelle foto di figura 28 si osserva una variazione cromatica subita dai campioni dovuta alla formazione di ossidi in superficie.

Test di permeabilità

Sulle membrane sono stati eseguiti i test di leaking con N_2 e He per verificare il grado di copertura del substrato da parte delle membrane, la loro selettività e la loro stabilità alle temperature di esercizio. Per queste misure, condotte a $450\text{ }^\circ\text{C}$, è stata utilizzata la strumentazione usata per le membrane metalliche descritta precedentemente. Per tutti i campioni, è stato osservato un aumento del flusso di gas inerte all'aumentare della pressione e, come ovvio, i flussi necessari per mantenere una data pressione sono superiori nel caso dell'He rispetto al N_2 . Per verificare la stabilità delle membrane sono state ripetute le misure a temperatura ambiente dopo i trattamenti in temperatura a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Per tutti i campioni, a parità di pressione, si ha un aumento dei flussi rispetto alle misure prima del trattamento termico, ma le misure di permeabilità dopo 1h, 6h e 24h di permanenza in flusso a $450\text{ }^\circ\text{C}$ mostrano il raggiungimento di uno stato stazionario in termini di permeabilità.

Poiché la permeabilità all'idrogeno delle membrane ceramiche è molto inferiore a quella delle membrane metalliche, l'apparato messo a punto nel laboratorio non è sufficientemente sensibile per poter determinare con precisione la permeabilità all'idrogeno, quindi i film di TiN_x e VN_x migliori in termini di composizione e omogeneità sono stati inviati in Spagna presso l'Istituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) di Valencia per l'esecuzione delle misure di permeabilità.

In particolare viene valutata l'influenza di tre diversi parametri: 1) la temperatura, 2) la percentuale di H_2 presente nel lato *feed* della membrana e 3) la presenza o meno di H_2O ($p_{H_2O} = 0.025\text{ atm}$) in entrambe le parti della membrana (*feed* e *sweep*). Le prime prove sono state eseguite alimentando la membrana con una miscela di H_2 -He nella parte *feed* e usando argon come nella parte *sweep*. Il flusso di idrogeno è calcolato considerando il contenuto di idrogeno misurato nella parte del permeato (tramite un gascromatografo) e la velocità di flusso dell'argon assumendo la legge dei gas ideali. Il valore del flusso viene dato in $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ e viene calcolato dividendolo per l'effettiva area superficiale della membrana. Una delle maggiori problematiche che si riscontra nell'esecuzione delle misure di permeabilità è la sigillatura della membrana al reattore, che viene fatta con anelli d'oro o

paste di Ag a seconda dell'intervallo di temperatura in cui viene testato il campione. Prima di eseguire le misure di permeabilità, viene valutata l'efficacia della sigillatura con He: se la concentrazione di He che viene rilevata nella parte del permeato è < al 5% la sigillatura viene considerata adeguata. Le prime misure di permeabilità all'idrogeno fino a 250°C concordano con quanto riportato in letteratura.

Task 2.1.6 Completamento delle indagini termodinamiche per valutare le prestazioni di un Sistema di Accumulo energetico di tipologia *Power-to-gas* alimentato da fonte rinnovabile e sua applicazione alle infrastrutture del gas naturale (UNIBO, CNR ITAE)

Le attività di indagine condotte da UNIBO nell'ambito del PAR 2016-2017 hanno avuto come obiettivo, pienamente raggiunto, quello di estendere significativamente e completare il precedente studio (PAR 2015) sia mediante strumenti di modellazione termodinamica a parametri concentrati del processo (Aspen HYSYS™), sia mediante tool (AVL-FIRE) per l'analisi termo-fluidodinamica 3D di specifici componenti, sia effettuando ulteriori elaborazioni numeriche sui risultati, per valutare le prestazioni di maggior interesse del sistema ed effettuare confronti con soluzioni concorrenti, anche in relazione alle infrastrutture esistenti del gas naturale.

Più in dettaglio, il primo e fondamentale obiettivo dell'indagine svolta è consistito nell'analisi sul sistema complessivo di accumulo energetico P2G oggetto della ricerca, per individuare configurazioni ottimali e fornire un quadro completo sulle sue potenziali prestazioni. Tale obiettivo è stato raggiunto mediante un'analisi ad ampio spettro, su numerose varianti impiantistiche, svolta rielaborando ed ottimizzando il modello termodinamico del sistema P2G in ambiente Aspen HYSYS™. Lo studio termodinamico si è articolato in base ai seguenti sotto-obiettivi d'indagine:

- 1) determinare, mediante un'indagine parametrica, le condizioni ottimali di settaggio delle temperature di funzionamento del co-elettrolizzatore e delle sezioni di metanazione;
- 2) analizzare, mediante simulazioni ripetute e varianti di layout, l'effetto della pressione sul Sistema di Accumulo apportando modifiche al layout del modello ed ottimizzando i livelli di pressione operativa nelle diverse sezioni e dei componenti del sistema;
- 3) analizzare le caratteristiche del recupero di calore tra i diversi sottosistemi dell'impianto, nei diversi casi di pressione e temperatura ed individuare l'assetto più opportuno della sezione di recupero termico interno.

Un ulteriore obiettivo – anch'esso raggiunto – dell'indagine condotta da UNIBO nell'ambito del PAR 2016-2017 è consistito nella realizzazione di un modello termo-fluidodinamico 3D del reattore di metanazione sperimentale del CNR che ha consentito di fornire elementi per la progettazione in grande scala del sistema e per la previsione delle prestazioni di tale reattore sperimentale isotermico.

Da ultimo, l'attività di ricerca svolta da UNIBO nell'ambito del PAR 2016-2017 ha previsto la valutazione di configurazioni alternative di integrazione tra le infrastrutture esistenti relative al gas naturale e il P2G alimentato da fonti rinnovabili non programmabili. Tale attività, in pieno accordo con gli obiettivi prefissati, è consistita in (i) un'analisi termo-economica comparativa del sistema P2G in studio, rispetto allo scenario di utilizzo del gas naturale stoccato nelle riserve strategiche nazionali, (ii) un'analisi comparativa delle prestazioni dei sistemi di accumulo da energie rinnovabili di tipo P2G e Power-to-

liquid e in (iii) un'analisi termodinamica di possibili integrazioni energetiche tra il sistema P2G oggetto di studio e tecnologie di recupero da cascami termici.

Nello specifico, si descrivono di seguito le attività svolte all'interno del PAR 2016-2017, evidenziando la metodologia seguita e i risultati conseguiti:

3.1.1) Completamento dell'indagine termodinamica in ambiente Aspen HYSYS™ del sistema P2G oggetto di studio. Con tale attività si è provveduto ad estendere e completare lo studio avviato nella precedente annualità, aggiornando il modello numerico del sistema, realizzato in ambiente Aspen HYSYS™. In particolare, sono state esaminate numerose varianti del modello base preesistente, volte ad ottimizzare il recupero di calore tra i diversi sottosistemi di impianto, al variare di temperature e pressioni operative. Nello specifico, tale attività si è svolta nelle seguenti fasi:

- i. Analisi parametrica al variare delle temperature operative dei componenti.

Tale fase è consistita nell'effettuazione di una ampia indagine parametrica, adeguando il modello precedentemente sviluppato, per determinare la condizione ottimale delle temperature di funzionamento del co-elettrolizzatore e delle sezioni di metanazione. In particolare, sono state effettuate analisi termodinamiche al variare delle temperature operative, riducendo la temperatura massima del SOEC ed incrementando le temperature della sezione di metanazione, valutando eventuali problematiche termiche, di composizione e di prestazioni connesse al cambiamento del punto di funzionamento dei vari componenti. Il modello è stato utilizzato anche considerando il caso di un unico livello di temperatura di lavoro per le due sezioni (come se si trattasse di un unico processo); tale configurazione rappresenta il caso di funzionamento più innovativo, in cui si avrebbe una piena integrazione termica tra le due fondamentali sezioni.

- ii. Analisi dell'effetto della pressione operativa dei componenti sulle prestazioni del SdA.

In tale fase, sono state implementate diverse modifiche al modello di cui al punto precedente (in cui si è supposto che i principali reattori operino a pressione atmosferica), individuando ed analizzando diversi assetti impiantistici, per analizzare e fornire elementi per l'ottimizzazione dei livelli di pressione operativa nelle diverse sezioni e dei componenti del sistema. In particolare, sono state eseguite delle analisi, al variare delle pressioni di funzionamento della co-elettrolisi e della metanazione, includendo nel bilancio energetico ed exergetico i consumi delle principali macchine per la compressione ed il pompaggio, che costituiscono gli inevitabili ausiliari di impianto, da collocare a monte e/o a valle di ciascun sottosistema. A tale scopo, sono state implementate numerose modifiche al modello termodinamico preesistente, valutando e comparando diverse configurazioni alternative di layout, in cui si può ipotizzare che venga collocata diversamente la pressurizzazione del processo.

- iii. Analisi ed ottimizzazione della sezione di recupero di calore tra i diversi sottosistemi dell'impianto.

In tale fase, per ciascuna delle configurazioni proposte in termini sia di livelli di temperature che di pressione operativa per il SOEC e il metanatore, è stata condotta un'analisi volta alla minimizzazione degli apporti termici esterni, ottenibile grazie ad un'ottimizzazione della sezione di recupero del sistema. L'analisi condotta ha permesso di individuare per ciascun caso le correnti utili per il recupero e l'ordine con cui esse devono essere recuperate (analisi dei pinch-point). In questa fase, inoltre, è stata condotta un'analisi comparativa approfondita relativa alle configurazioni più performanti dal punto di

vista delle efficienze termodinamiche e/o da quello della qualità del gas naturale sintetico (SNG) prodotto, volta alla valutazione dell'indice di recupero termico ottenibile nei diversi casi.

Al fine di illustrare la complessità impiantistica delle varianti esaminate in questa indagine, si riporta in Fig. 29 una delle configurazioni più performanti individuate nello studio.

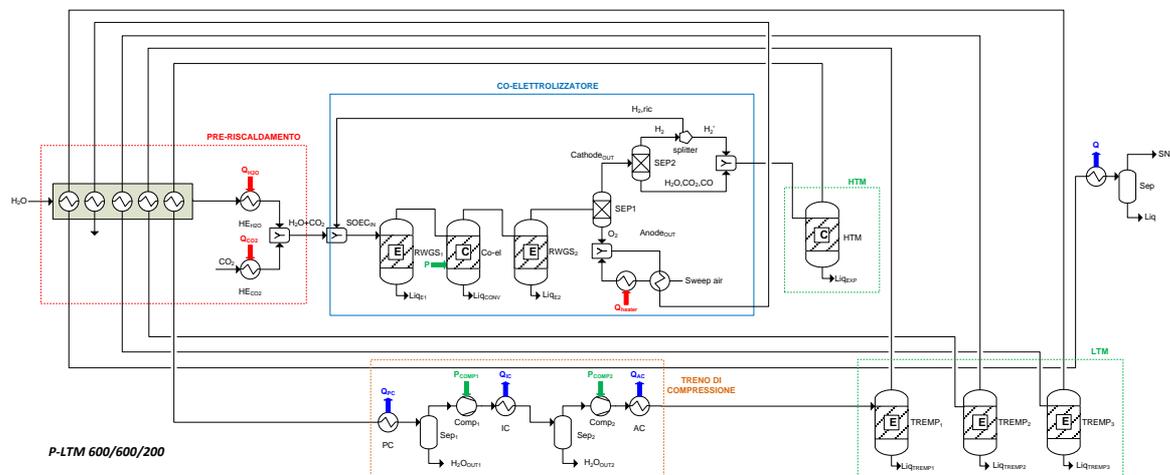


Fig. 29 – esempio di configurazione tra le più performanti individuate nello studio (per i dettagli: Deliverable)

3.1.2) Studio termo-fluidodinamico computazionale del funzionamento di un reattore di metanazione sperimentale da integrare nel sistema di accumulo oggetto di studio. Tale attività è consistita nello sviluppo di un modello numerico dettagliato del comportamento del metanatore innovativo sviluppato e testato in laboratorio dal CNR, mediante tecniche di analisi termo-fluidodinamica computazionale (CFD). Il comportamento tridimensionale dei flussi interni al reattore è stato simulato con l'obiettivo di fornire elementi per la progettazione in grande scala del sistema e per la previsione delle prestazioni di tale reattore sperimentale isoteramico. In tale fase, innanzitutto, sono state raccolte le informazioni geometriche necessarie all'impostazione del problema ed è stato individuato il codice di calcolo per l'analisi CFD più adeguato (AVL-FIRE) per lo specifico problema in studio. Sono state quindi individuate le reazioni chimiche più appropriate per il comportamento del reattore catalitico sperimentale e si è proceduto con l'implementazione del modello termo-fluidodinamico all'interno del software CFD. Inoltre, sulla base delle dimensioni caratteristiche del problema (mezzo poroso), è stata costruita l'opportuna griglia computazionale di calcolo e sono state definite le condizioni al contorno termiche e fluidodinamiche per la soluzione delle equazioni del modello. Infine, sono state effettuate diverse simulazioni, al variare della temperatura operativa e della portata di reagenti in ingresso, volte alla valutazione del comportamento termo-fluidodinamico 3D dei flussi interni al reattore sperimentale. Diversi set di simulazioni sono stati condotti valutando la possibilità che il reattore operi in condizioni isoterme o adiabatiche. Le analisi effettuate hanno permesso di acquisire informazioni di dettaglio sulle distribuzioni delle principali grandezze termodinamiche interne (velocità dei flussi, scambi termici e di massa) fornendo in tal modo un supporto all'attività di progetto del nuovo prototipo di metanatore che il CNR intende realizzare in scala maggiore.

3.1.3) Analisi di configurazioni alternative di integrazione tra le infrastrutture esistenti relative al gas naturale e il P2G alimentato da fonti rinnovabili non programmabili. In tale fase sono state proposte e

studiate alcune soluzioni impiantistiche avanzate e scenari di funzionamento che potrebbero consentire la realizzazione di sinergie energetiche aggiuntive tra le infrastrutture esistenti del gas naturale, il SdA in studio e i sistemi a fonti rinnovabili. In particolare, le quattro configurazioni individuate come più significative (sulla base del modello numerico sviluppato in ambiente Aspen HYSYS™ e dei relativi risultati termodinamici) al termine delle attività di cui al punto 1 della presente premessa, sono state in questa fase considerate per le seguenti ulteriori analisi:

- i. Analisi termo-economica comparativa del sistema Power-to-gas in studio, rispetto allo scenario di utilizzo del gas naturale stoccato nelle riserve strategiche nazionali.

Tale fase è consistita in un'analisi economica volta alla valutazione della convenienza che si avrebbe nell'utilizzare sistemi P2G in alternativa al ricorso alle riserve strategiche. L'analisi economica è stata condotta utilizzando i risultati dell'analisi termodinamica e sulla base del Valore Attuale Netto (VAN), stimando – in un primo momento – il costo di produzione del SNG per fissati tempo di ritorno dell'investimento, tasso di sconto e ore di funzionamento dell'impianto. Successivamente, sono state effettuate (i) un'analisi parametrica al variare del costo dei componenti chiave e del numero di ore/anno di funzionamento dell'impianto, (ii) una valutazione dei costi di investimento massimi ammissibili (rispettivamente per il SOEC e totali) per fissati prezzi di vendita del SNG e (iii) un'analisi parametrica al variare del costo della CO₂ necessaria alla produzione di SNG. I risultati forniscono indicazioni per la valutazione del costo di produzione del SNG da P2G in numerosi scenari economici.

- ii. Analisi comparativa delle prestazioni dei sistemi di accumulo da energie rinnovabili di tipo Power-to-gas e Power-to-liquid.

In tale fase è stata svolta un'analisi comparativa tra il sistema P2G oggetto di studio ed un sistema di accumulo di tipo Power-to-Liquid (P2L) che sfrutta l'energia elettrica proveniente da FRNP per produrre gas naturale liquefatto (GNL). Nel dettaglio, per quanto riguarda il sistema P2L, sono state considerate quattro diverse configurazioni al variare della pressione di alimentazione del gas naturale dalla rete, frutto di una precedente analisi termodinamica di ottimizzazione (in termini di layout e pressioni massima e di stoccaggio) sviluppata dagli Autori. Le prestazioni dei due diversi sistemi di accumulo (sia in termini di efficienze che di proprietà del combustibile in uscita dal sistema) sono state quindi comparate considerando che i due sistemi abbiano in input la stessa quantità di energia da FRNP.

- iii. Analisi termodinamica di possibili integrazioni energetiche tra il sistema Power-to-gas oggetto di studio e tecnologie di recupero da cascami termici.

In tale fase è stata valutata l'ipotesi di efficientare la fase di compressione delle configurazioni del sistema P2G finora analizzato tramite il recupero dei cascami termici provenienti da inter-cooling e after-cooling. Con tale obiettivo, in considerazione dei livelli di temperatura a cui tale cascame termico è reso disponibile, è stato valutato l'impiego di un sistema ORC (*Organic Rankine Cycle*), che è in grado di sfruttare fonti di calore a diversi livelli di temperatura in base al fluido organico considerato. Due diverse configurazioni di sistema integrato ORC-P2G sono state implementate in ambiente Aspen HYSYS™ ed analizzate al variare del fluido operativo del sistema ORC, consentendo di quantificare per ciascun caso l'incremento di prestazioni ottenibile.

3.1.4) Confronto numerico tra le soluzioni proposte e lo stato dell'arte. In tale fase è stato effettuato un raffronto finale e riepilogativo tra le principali varianti proposte dell'innovativo sistema di accumulo, includendo nel confronto sia il P2G, che il P2L e soluzioni basate sulla sola elettrolisi dell'acqua (si veda ad esempio Figura 30). Nel dettaglio, le più performanti configurazioni proposte in questo studio – che

si basano sulla tecnologia innovativa di co-elettrolisi ad alta temperatura di tipo SOEC – sono state confrontate con soluzioni di tipo P2G rappresentative dello “stato dell’arte”, basate sulla sola elettrolisi, sia con tecnologie ad alta temperatura, che a bassa temperatura. Tale analisi conclusiva ha riepilogato e comparato i valori dei principali indicatori di prestazione energetica, exergetica ed anche indicatori relativi alla “qualità” del gas prodotto. Lo studio ha permesso di quantificare il grado di recupero dell’energia di origine rinnovabile da parte del sistema P2G proposto ed ha consentito di individuare le configurazioni di accumulo più promettenti sul piano energetico, ferma restando la necessità di approfondimenti ulteriori di tipo tecnico ed economico sulle configurazioni qui esaminate.

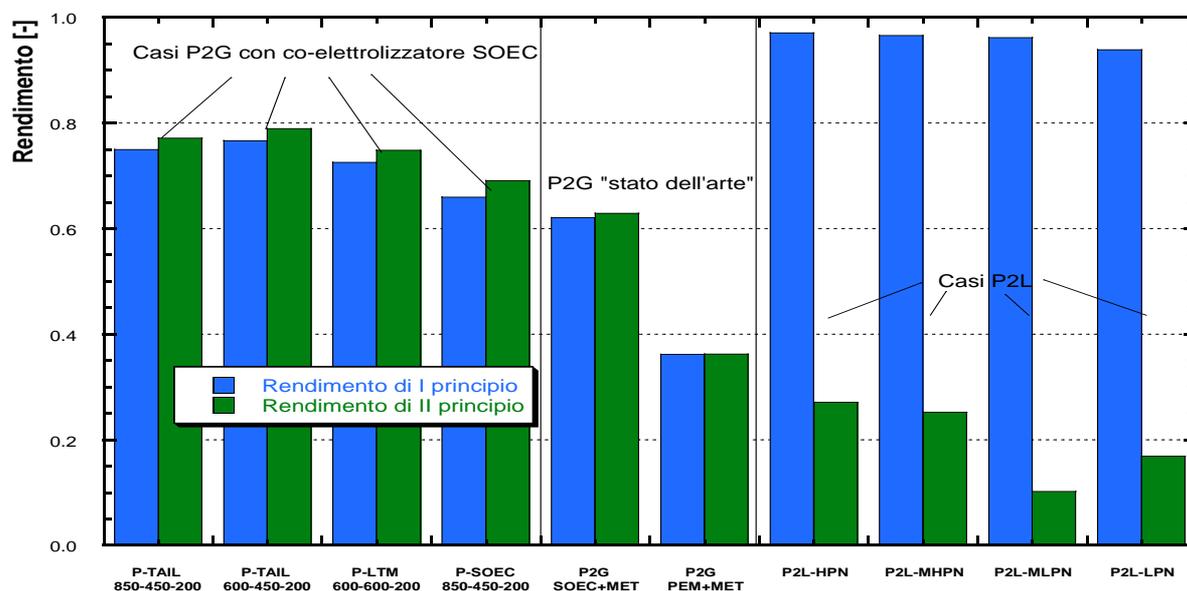


Fig. 30– esempio di risultati del confronto tra la soluzione P2G proposta e soluzioni concorrenti

Le attività svolte relative al PAR 2016-2017 risultano congruenti con lo studio inizialmente proposto e completano lo studio avviato nell’annualità precedente. La ricerca condotta, finalizzata all’ottimizzazione del layout e delle condizioni operative di un sistema di accumulo P2G innovativo, ha portato alla realizzazione di un adeguato modello termodinamico, funzionale alla valutazione delle prestazioni complessive. Tale modello ha consentito di individuare le configurazioni più performanti che sono state poi confrontate con soluzioni concorrenti di accumulo da fonte rinnovabile.

Sul componente metanatore sperimentale è stato inoltre sviluppato un modello CFD che consente di fornire indicazioni utili per lo scale-up successivo.

Lo studio ha prodotto anche alcune indicazioni, basate su di una analisi termo-economica, relative alle potenzialità di integrazione del P2G con le infrastrutture esistenti del gas naturale.

L’indagine svolta ha infine mostrato la necessità di ulteriori approfondimenti, che permetterebbero di analizzare il comportamento in off-design del sistema, in previsione di una produzione di potenza elettrica, da fonti rinnovabili non programmabili, variabile nel tempo.

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 Impiego del *life-cycle thinking* per la redazione di eco-profilo di sistemi catalitici strutturati impiegati nella metanazione del syngas e selezione delle soluzioni tecnologiche con le migliori prestazioni energetico-ambientali.

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 1 sono minime le pubblicazioni scientifiche sul tema della LCA di sistemi e processi per la metanazione.

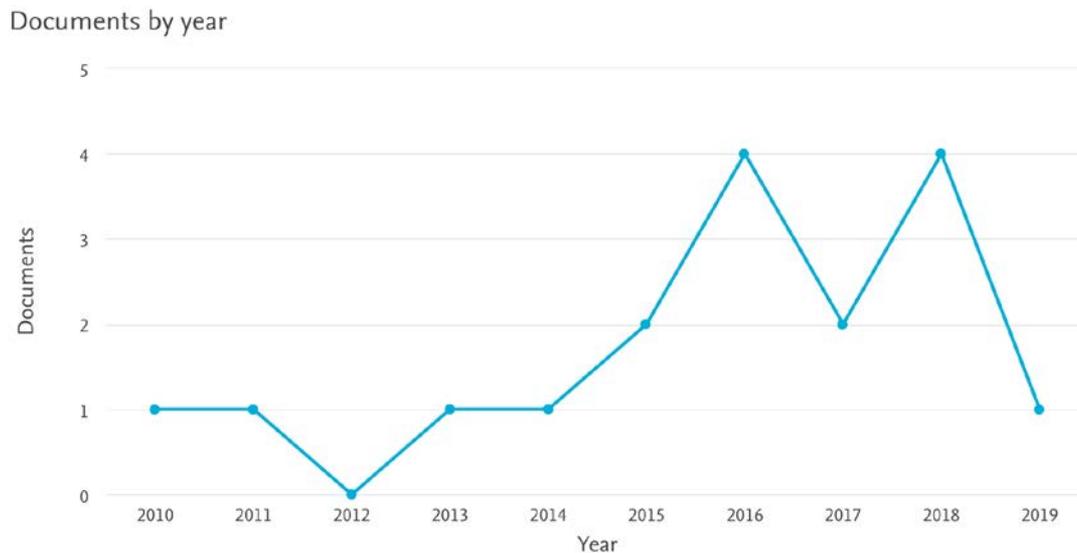


Fig. 1 Pubblicazioni (ricerca: LCA+methanation) prodotto per anno sul tema della produzione di metano di sintesi via processo di metanazione

Obiettivi

L'obiettivo generale dell'attività di ricerca è la redazione di eco-profilo di sistemi catalitici strutturati impiegati nella metanazione del syngas, attraverso l'impiego del Life Cycle Thinking (LCT), e l'individuazione delle soluzioni tecnologiche con le migliori prestazioni energetico-ambientali.

In dettaglio, lo studio si propone di:

- valutare gli impatti energetico – ambientali di ognuno dei sistemi catalitici investigati;
- valutare l'incidenza delle singole fasi del processo produttivo sulle prestazioni energetico – ambientali complessive;
- confrontare gli impatti energetico ambientali dei sistemi catalitici oggetto di analisi.

Gli aspetti energetico-ambientali dei sistemi indagati sono sintetizzati, utilizzando indici specifici prestazionali relativi ai consumi di risorse e agli impatti ambientali, al fine di identificare gli hot-spot di processo e definire possibili strategie di riduzione degli impatti energetico-ambientali dei sistemi in esame. Gli eco-profilo ottenuti costituiscono un utile strumento di supporto per identificare i sistemi tecnologici caratterizzati dalle migliori prestazione energetico-ambientali di ciclo di vita.

Le attività proposte sono finalizzate al raggiungimento dei seguenti obiettivi:

- Arricchire lo stato dell'arte sugli studi di LCA applicata ai sistemi catalitici per la metanazione, in quanto la letteratura non presenta né ricerche significative sviluppate a livello internazionale per la valutazione delle prestazioni energetico – ambientali dei sistemi impiegati, né applicazioni della metodologia LCA per l'analisi degli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita dei sistemi indagati.
- Introdurre il concetto di prestazione energetico-ambientale nella scelta dei sistemi catalitici per la metanazione.

Risultati conseguiti

- Consumo di energia primaria – confronto fase di produzione di catalizzatore in pellet (Ni/CDG_{pellet}) e quello strutturato (Ni/CDG_{strutturato}) (6.66 E+02 MJ vs. 3.03 E+02 MJ)
- Processo di produzione del catalizzatore in pellet è responsabile di maggiori impatti ambientali rispetto al catalizzatore strutturato. La produzione di 1 g di catalizzatore strutturato determina un impatto sul cambiamento climatico (GWP) di 0,18 kg CO_{2eq} mentre la produzione del catalizzatore Ni/CDG_{pellet} causa un impatto di 25,3 kg CO_{2eq}.

Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Attività

L'attività è stata articolata in due fasi consecutive. La prima fase ha riguardato l'analisi del processo di produzione dei sistemi tecnologici in esame. In questa fase sono stati stimati i consumi di energia, materie prime, materiali e componenti utilizzati per la loro realizzazione. Inoltre, in questa fase sono stati definiti gli aspetti metodologici dello studio.

In dettaglio, per ognuno dei catalizzatori sono stati analizzati ed elaborati i dati relativi al consumo di risorse energetiche e di materie prime utilizzati per la loro realizzazione. I dati relativi al processo produttivo sono stati forniti dall'UNIRC – DICEAM e dal CNR – DIITET, rispettivamente, per il catalizzatore in pellet e il catalizzatore strutturato.

La seconda fase dello studio ha riguardato l'elaborazione dei dati raccolti, l'analisi d'inventario e la redazione dell'eco-profilo energetico-ambientale del sistema in esame, espresso attraverso la valutazione di appositi indicatori di impatto.

L'eco-profilo energetico - ambientale delle tecnologie in esame è stato calcolato, in termini di consumo di risorse, emissioni in aria, in acqua, al suolo e produzione di rifiuti. Infine, gli indicatori di impatto energetico-ambientale impiegati sono stati sintetizzati in specifici indici prestazionali.

I flussi di riferimento sono elencati di seguito:

- Flusso di riferimento Ni/CDG_{pellet}, FR_p = 1,56 g;
- Flusso di riferimento Ni/CDG_{strutturato}, FR_s = 1 g;

I confini del sistema includono le seguenti fasi di ciclo di vita:

- Estrazione delle materie prime;

- Fase di produzione.

Sono stati esclusi dall'analisi la fase d'uso, le fasi di trasporto e di fine vita. Queste saranno incluse a seguito del completamento della raccolta dei dati necessari per la modellizzazione di queste fasi del ciclo di vita. Nel presente studio è stata applicata la metodologia della Life Cycle Assessment (LCA) in accordo alle norme della serie ISO 14040

Gli impatti energetico – ambientali del sistema di prodotto sono stati stimati utilizzando i seguenti metodi di calcolo:

- Cumulative Energy Demand (CED), per il calcolo dei consumi di energia primaria suddivisa in rinnovabile e non rinnovabile;
- ILCD 2011 Midpoint, per il calcolo dell'impatto ambientale.

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

1. Consumo di energia primaria (GER);
2. Cambiamenti climatici (GWP);
3. Distruzione dello strato di ozono (ODP);
4. Tossicità per gli esseri umani – effetti non cancerogeni (HT-nce);
5. Tossicità per gli esseri umani – effetti cancerogeni (HT-ce);
6. Formazione di particolato (PM);
7. Radiazione ionizzante – effetti sulla salute umana (IR-hh);
8. Radiazione ionizzante – effetti sugli ecosistemi (IR-e);
9. Formazione di ozono fotochimico (POFP);
10. Acidificazione (AP);
11. Eutrofizzazione terrestre (EUT);
12. Eutrofizzazione in acqua dolce (EUFW);
13. Eutrofizzazione in acqua di mare (EUM);
14. Ecotossicità in acqua dolce (EFW);
15. Uso del suolo (LU);
16. Impoverimento delle risorse – acqua (WRD);
17. Impoverimento delle risorse – minerali, fossili e rinnovabili (ADP).

I flussi di massa e di energia connessi alla realizzazione dei componenti di ogni tecnologia (inventario) sono stati presentati in quattro categorie di impatto:

- consumo materie prime (compartimento prima);
- emissioni in aria (compartimento aria);
- emissioni in acqua (compartimento acqua);
- emissioni al suolo (compartimento terreno).

Nello studio sono stati utilizzati sia dati primari che secondari. La raccolta dei dati primari sugli input e gli output connessi alle fasi di produzione dei due sistemi catalitici è stata effettuata presso il CNR – DIITET CNR-ITAE e l'UNIRC – DICEAM, dove sono stati prodotti, rispettivamente, il catalizzatore strutturato e quello in pellet. I dati secondari, relativi all'eco – profilo dei materiali e delle risorse energetiche impiegati nelle fasi del ciclo di vita incluse nei confini del sistema, sono stati reperiti utilizzando dei database ambientali per LCA.

Sono stati redatti gli eco-profilo delle seguenti tipologie di catalizzatori strutturati, al fine di stimarne gli impatti energetico-ambientali di ciclo di vita:

- sistema catalitico monometallico in pellet, a base di nickel supportato su Cerio drogato con

Gadolinia (Ni/CDG_{pellet});

- sistema catalitico monometallico strutturato, a base di nickel supportato su ceria dopata con gadolinia e depositato su supporto monolitico in cordierite (Ni/CDG_{strutt}).

Il catalizzatore in pellet si presenta sotto forma di granuli che vengono in genere impiegati in reattori catalitici a letto fluidizzato. Nel catalizzatore strutturato la fase attiva è stata depositata su monoliti ceramici a base di cordierite.

La valutazione degli impatti energetico – ambientali viene svolta in riferimento ad un'unità funzionale che rappresenta l'elemento al quale vengono connessi i flussi in ingresso e in uscita del sistema in esame. L'unità funzionale dell'analisi è rappresentata da 1 g di ognuno dei catalizzatori oggetto di analisi. Inoltre, allo scopo di confrontare i sistemi Ni/CDG_{pellet} e Ni/CDG_{strutt}, caratterizzati da diverse rese nel processo di metanazione, la valutazione degli impatti energetico – ambientali è stata svolta in riferimento ad unità funzionale connessa alla funzione svolta dai catalizzatori. Allo scopo di garantire una corretta comparazione delle due tecnologie, gli impatti sono stati calcolati sulla base della "quantità" di ciascun catalizzatore necessario per ottenere la stessa resa di conversione a partire dalla stessa composizione del syngas in ingresso al reattore. In questo modo si è tenuto conto delle effettive prestazioni dei due sistemi a confronto. L'unità funzionale selezionata per la comparazione delle prestazioni energetico – ambientali dei due sistemi catalitici è la produzione di 2,5 l di CH₄ nelle stesse condizioni operative. A seguito della selezione dell'unità funzionale, per ogni sistema è stato definito il flusso di riferimento, ossia la quantità di catalizzatore necessario per fornire l'unità funzionale, sulla base delle prestazioni di ciascun catalizzatore.

Con riferimento alla produzione di 1 g di Ni/CDG_{pellet}, in Tabella 1 è riportato l'impatto sul consumo di energia primaria, suddiviso in energia primaria rinnovabile (CED-R) e non rinnovabile (CED-NR).

Tabella 1. Consumo di energia primaria – fase di produzione (1 g di Ni/CDG_{pellet}).

Fase di produzione	CED-NR (MJ)	CED-R (MJ)	Totale (MJ)
Step 1 - Preparazione soluzione alcolica monometallica	7.50E+00	5.08E-01	8.01E+00
Step 2 - Impregnazione su supporto CDG	5.81E+00	4.98E-01	6.31E+00
Step 3 - Essiccazione	1.68E+02	1.50E+01	1.83E+02
Step 4 - Calcinazione	8.41E+01	7.52E+00	9.16E+01
Step 5 - Attivazione	1.26E+02	1.13E+01	1.38E+02
Totale (MJ)	3.92E+02	3.49E+01	4.27E+02

Dallo studio è emerso che la produzione di 1 g di Ni/CDG_{pellet} causa il consumo di 426,74 MJ di energia primaria di cui il 92% è costituito da energia non rinnovabile. Per quanto riguarda l'incidenza delle varie fasi del processo produttivo sul consumo complessivo di energia primaria si osserva che il maggior contributo all'impatto è imputabile alla fase di essiccazione (circa il 43%); seguono le fasi di attivazione e di calcinazione con un'incidenza pari, rispettivamente, a circa il 32% e 25%. Le fasi di preparazione della soluzione alcolica monometallica (Step 1) e di impregnazione su supporto in Ceria dopata con Gadolinia (Step 2) contribuiscono, rispettivamente, per circa il 2% e l'1.5% dell'impatto complessivo sul consumo di energia primaria.

In Tabella 2 sono sintetizzati gli impatti ambientali connessi alla produzione di 1 g di Ni/CDG_{pellet}.

Tabella 2. Impatti ambientali – fase di produzione (1 g di Ni/CDG_{pellet}).

Categoria di impatto	Step 1 Preparazione soluzione alcolica monometallica	Step 2 Impregnazione su supporto CDG	Step 3 Essiccazione	Step 4 Calcinazione	Step 5 Attivazione	Totale
GWP (kg CO _{2eq})	4.14E-01	3.71E-01	1.09E+01	5.44E+00	8.16E+00	2.53E+01
ODP (kg CFC-11 _{eq})	3.44E-08	3.43E-08	9.63E-07	4.82E-07	7.23E-07	2.24E-06
HT-nce (CTUh)	9.45E-09	8.93E-09	2.14E-07	1.07E-07	1.60E-07	4.99E-07
HT-ce (CTUh)	1.05E-08	6.37E-05	2.51E-07	1.26E-07	1.88E-07	6.42E-05
PM kg PM2.5 _{eq})	1.55E-04	1.40E-04	4.00E-03	3.02E-02	3.00E-03	3.75E-02
IR-hh (kBq U ²³⁵ _{eq})	6.95E-02	6.74E-02	1.99E+00	9.95E-01	1.49E+00	4.61E+00
IR-e (CTUe)	2.23E-07	2.16E-07	6.39E-06	3.20E-06	4.80E-06	1.48E-05
POFP (kg NMVOC _{eq})	1.18E-03	2.01E+04	3.19E-02	3.92E+00	2.13E-02	2.01E+04
AP (molc H ⁺ _{eq})	2.31E-03	2.13E-03	6.26E-02	2.92E+00	4.69E-02	3.04E+00
EU _T (molc N _{eq})	3.60E-03	3.25E-03	9.62E-02	1.67E+01	7.22E-02	1.69E+01
EU _{FW} (kg P _{eq})	1.08E-04	9.05E-05	2.57E-03	1.28E-03	1.93E-03	5.98E-03
EU _M (kg N _{eq})	3.45E-04	3.16E-04	9.33E-03	1.53E+00	7.00E-03	1.54E+00
E _{FW} (CTUe)	2.05E-01	4.55E+03	4.64E+00	2.32E+00	3.48E+00	4.56E+03
LU (kg C _{deficit})	4.28E-01	4.31E-01	1.21E+01	6.03E+00	9.04E+00	2.80E+01
WRD (m ³ water _{eq})	2.36E-03	2.15E-03	6.33E-02	3.16E-02	4.75E-02	1.47E-01
ADP (kg S _{eq})	1.91E-06	1.01E-06	9.48E-06	4.74E-06	7.11E-06	2.42E-05

Dall'analisi dei dati si evince che la produzione del catalizzatore Ni/CDG_{pellet} causa un impatto sul cambiamento climatico, espresso dall'indicatore GWP di 25,3 kg CO_{2eq}. La fase del processo produttivo responsabile del maggiore impatto su questa categoria ambientale è la fase di essiccazione, con un'incidenza pari a circa il 43%. Seguono le fasi di attivazione e calcinazioni con contributi pari a circa il 32% e 21%, rispettivamente.

Si evince che la fase essiccazione contribuisce per circa il 40% al depauperamento dello strato di ozono (ODP), nella tossicità umana – effetti non cancerogeni (HT-nce), nella radiazione ionizzante (IR) e nel consumo di acqua (WRD), suolo (LU) e risorse abiotiche (ADP). Inoltre, contribuisce per circa il 10% nella formazione di particolato (PM). Il contributo nelle altre categorie ambientali esaminate è inferiore all'1%. La fase di preparazione della soluzione alcolica monometallica (Step 1) presenta contributi inferiori al 2% in tutte le categorie di impatto ambientale, ad eccezione dell'indicatore ADP, in cui presenta un'incidenza pari al 10%. La fase di impregnazione sul supporto CGD contribuisce per più del 90% agli impatti sulla tossicità umana – effetti cancerogeni (HT-ce), sulla formazione di ozono fotochimico (POFP) e sull'eco-tossicità in acqua dolce (E_{FW}). La fase di calcinazione presenta contributi sulle categorie di impatto variabili tra il 20% (ADP) e il 99% (EU_T), con l'eccezione di (HT-ce), POFP e E_{FW}, in cui l'incidenza è inferiore dell'1%.

In Tabella 3 sono riportati i risultati relativi al consumo di energia primaria connesso alla produzione del catalizzatore Ni/CDG_{strutturato}, suddiviso in energia primaria rinnovabile (CED-R) e non rinnovabile (CED-NR).

Tabella 3. Consumo di energia primaria – fase di produzione (1 g di Ni/CDG_{strutturato}).

Fase di produzione	CED-NR (MJ)	CED-R (MJ)	Totale (MJ)
Step 1 - Omogeneizzazione precursori e urea	3.46E-01	1.14E-02	3.58E-01
Step 2 - Impregnazione del Ni/CDG su monolite in cordierite	1.05E+00	9.41E-02	1.15E+00
Step 3 - Calcinazione	7.01E-01	6.26E-02	7.63E-01
Step 4 - Attivazione	7.02E-01	6.27E-02	7.65E-01
Totale (MJ)	2.80E+00	2.31E-01	3.03E+00

La produzione di 1 g di catalizzatore Ni/CDG_{strutturato} causa il consumo di 3 MJ di energia primaria, di cui il 92,4% è costituito da energia primaria non rinnovabile. Dall'analisi dei dati emerge che la fase di omogeneizzazione dei precursori e dell'urea (Step 1) causa un consumo di 0,36 MJ, corrispondenti a circa il 12% del totale. La fase di impregnazione del Ni/CDG sul monolite in cordierite (Step 2) incide per il 38% sul consumo complessivo di energia primaria. Seguono le fasi di calcinazione e attivazione con un contributo pari a circa il 25% del totale.

In Tabella 4 sono riportati gli impatti ambientali connessi alla fase di produzione del catalizzatore Ni/CDG_{strutturato}.

Tabella 4. Impatti ambientali – fase di produzione (1 g di Ni/CDG_{strutturato}).

Categoria di impatto	Step 2				Totale
	Step 1 Omogeneizzazione precursori e urea	1 Impregnazione del Ni/CDG su monolite in cordierite	Step 3 Calcinazione	Step 4 Attivazione	
GWP (kg CO _{2eq})	1.85E-02	6.88E-02	4.53E-02	4.54E-02	1.78E-01
ODP (kg CFC-11 _{eq})	2.89E-09	6.04E-09	4.01E-09	4.02E-09	1.70E-08
HT-nce (CTUh)	1.78E-09	1.37E-09	8.90E-10	8.90E-10	4.93E-09
HT-ce (CTUh)	9.21E-10	1.73E-09	1.05E-09	1.05E-09	4.74E-09
PM (kg PM2.5 _{eq})	1.08E-05	2.54E-05	1.67E-05	1.67E-05	6.95E-05
IR-hh (kBq U ²³⁵ _{eq})	2.95E-03	1.25E-02	8.29E-03	8.29E-03	3.20E-02
IR-e (CTUe)	9.14E-09	4.01E-08	2.66E-08	2.67E-08	1.03E-07
POFP (kg NMVOC _{eq})	4.44E-05	1.79E-04	1.18E-04	1.18E-04	4.60E-04
AP (molc H ⁺ _{eq})	1.08E-04	3.93E-04	2.61E-04	2.61E-04	1.02E-03
EU _T (molc N _{eq})	1.53E-04	6.06E-04	4.01E-04	4.02E-04	1.56E-03
EU _{FW} (kg P _{eq})	6.86E-06	1.61E-05	1.07E-05	1.07E-05	4.44E-05
EU _M (kg N _{eq})	1.36E-05	5.87E-05	3.88E-05	3.89E-05	1.50E-04
E _{FW} (CTUe)	2.09E-02	3.09E-02	1.93E-02	1.93E-02	9.04E-02
LU (kg C _{deficit})	3.63E-02	7.56E-02	5.02E-02	5.03E-02	2.12E-01
WRD (m ³ water _{eq})	9.80E-05	3.96E-04	2.63E-04	2.64E-04	1.02E-03
ADP (kg Sb _{eq})	7.14E-07	6.25E-08	3.95E-08	3.95E-08	8.55E-07

La produzione di 1 g di catalizzatore strutturato determina un impatto sul GWP di 0,18 kg CO_{2eq}. La fase di impregnazione del Ni/CDG sul monolite in cordierite (Step 2) incide per il 38%. Seguono le fasi di calcinazione (Step 3) e attivazione (Step 4) che contribuiscono entrambe per il 25% e, infine la fase di omogeneizzazione dei precursori e dell'urea che rappresenta il 10% dell'impatto complessivo. La fase di omogeneizzazione dei precursori con l'urea presenta un'incidenza media pari a circa il 15% in tutte

le categorie di impatto ambientale indagate, con l'eccezione della categoria di impatto ADP in cui incide per circa l'80%. La fase di impregnazione del Ni/CDG sul monolite in cordierite incide in media per il 35%, con l'eccezione di ADP, in cui presenta un contributo pari al 7%. Infine, le fasi di calcinazione e attivazione contribuiscono in media per il 25%. Tali fasi incidono, invece, per il 5% su ADP.

In Tabella 5 e in Tabella 6 si riporta il confronto degli impatti energetico – ambientali connessi alla produzione del catalizzatore Ni/CDG_{pellet} e del catalizzatore Ni/CDG_{strutturato}, con riferimento alla quantità di catalizzatore necessaria per ottenere, a parità di condizioni operative, la stessa resa in termini di produttività di metano.

Tabella 5. Consumo di energia primaria – confronto fase di produzione (Ni/CDG_{pellet}: 1.56 g; di Ni/CDG_{strutturato}: 1 g).

Catalizzatore	CED-NR (MJ)	CED-R (MJ)	Totale (MJ)
Ni/CDG _{pellet}	6.11E+02	5.44E+01	6.66E+02
Ni/CDG _{strutturato}	2.80E+00	2.31E-01	3.03E+00

Tabella 6. Impatti ambientali – confronto fase di produzione (Ni/CDG_{pellet}: 1.56 g; di Ni/CDG_{strutturato}: 1 g).

Categoria di impatto	Ni/CDG _{pellet}	Ni/CDG _{strutturato}
GWP (kg CO _{2eq})	3.94E+01	1.78E-01
ODP (kg CFC-11 _{eq})	3.49E-06	1.70E-08
HT-nce (CTUh)	7.78E-07	4.93E-09
HT-ce (CTUh)	1.00E-04	4.74E-09
PM (kg PM2.5 _{eq})	5.85E-02	6.95E-05
IR-hh (kBq U ²³⁵ _{eq})	7.20E+00	3.20E-02
IR-e (CTUe)	2.31E-05	1.03E-07
POFP (kg NMVOC _{eq})	3.13E+04	4.60E-04
AP (molc H ⁺ _{eq})	4.74E+00	1.02E-03
EU _T (molc N _{eq})	2.63E+01	1.56E-03
EU _{FW} (kg P _{eq})	9.33E-03	4.44E-05
EU _M (kg N _{eq})	2.41E+00	1.50E-04
E _{FW} (CTUe)	7.12E+03	9.04E-02
LU (kg C _{deficit})	4.37E+01	2.12E-01
WRD (m ³ water _{eq})	2.29E-01	1.02E-03
ADP (kg Sb _{eq})	3.78E-05	8.55E-07

Il report dettagliato dell'attività sviluppata è denominato Deliverable 2.35. Si riportano di seguito i risultati ottenuti per gli eco-profilo dei sistemi indagati.

L'attività di ricerca ha riguardato la redazione di eco-profilo di sistemi catalitici strutturati impiegati nella metanazione del syngas e individuazione delle soluzioni tecnologiche con le migliori prestazioni energetico-ambientali. Tutti gli obiettivi fissati inizialmente sono stati conseguiti, come dimostrato dai deliverables, e tutte le attività previste sono state portate a compimento. È stato prodotto un report conclusivo su "Impiego del life-cycle thinking per la redazione di eco-profilo di sistemi catalitici strutturati impiegati nella metanazione del syngas e selezione delle soluzioni tecnologiche con le migliori prestazioni energetico-ambientali".

È stata applicata la metodologia LCA per stimare gli impatti energetico – ambientali connessi alla produzione di un sistema catalitico monometallico, a base di nickel supportato su Cerio drogato con Gadolinio e di un sistema catalitico monometallico strutturato, a base di nickel supportato su Cerio dopato con Gadolinio e depositato su un supporto monolitico in cordierite.

Sono stati stimati gli eco-profilo energetico - ambientali delle tecnologie in esame, espressi in termini di consumo di risorse, emissioni in aria, in acqua, al suolo e produzione di rifiuti. Infine, gli indicatori di impatto energetico-ambientale impiegati per descrivere l'eco-profilo della tecnologia sono stati sintetizzati in specifici indici prestazionali.

Dall'analisi della fase di produzione è emerso che, in prima analisi, il processo di produzione del catalizzatore in pellet è responsabile di maggiori impatti ambientali rispetto al catalizzatore strutturato. Tuttavia, considerata la mancanza di dataset ambientali specifici per la modellizzazione di tutte le fasi del processo produttivo, sono necessari ulteriori approfondimenti finalizzati alla verifica delle assunzioni fatte per la ricostruzione dei dati mancanti.

Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

L'attività condotta all'interno del PAR 2016-17 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.

WP 2.1

- Non ci sono criticità di rilievo anche se è evidente che si ha un ampio campo di ottimizzazioni possibili per questo processo. Sebbene non ci siano in letteratura termini di confronto, l'approccio proposto in questa attività è risultato essere lievemente più energivoro di quanto prevedibile da una cella SOEC commerciale che produce esclusivamente H₂ e CO. Tale effetto è causato principalmente da una morfologia poco ottimizzata per lo strato di pre-layer. Pertanto i miglioramenti possibili fanno riferimento alla riduzione della quantità di energia richiesta da questo stesso approccio. (CNR ITAE)
- La principale criticità del processo di metanazione risiede nei limiti posti dalla termodinamica della reazione che è favorita a basse temperature ed elevate pressioni. Tuttavia il percorso di ricerca intrapreso ha dimostrato che un'opportuna formulazione catalitica, accettando l'inevitabile compromesso di una parziale perdita di performance catalitiche, può portare ad un aumento di temperatura più compatibile con le condizioni dell' exit stream uscente dalla SOEC. (UNIRC)
- Le composizioni studiate, Fe₆₀Ti₄₀, V₈₀Ni₂₀ e V₈₀Ni₁₈Pd₂₀, hanno mostrato di non resistere all'infrangimento da idrogeno se utilizzate in film sottile, contrariamente a quanto riportato in letteratura per le leghe bulk. Non è stato quindi possibile misurarne in maniera affidabile la permeabilità all'idrogeno. In particolare, la fragilità in idrogeno dimostrata dalla lega TiFe in film rispetto a quella in bulk suggeriscono di non proseguire nello studio del sistema substrato metallico poroso/TiFe. (CNR ICMATE).
- Non sono state riscontrate particolari criticità nella realizzazione del progetto, nei tempi e nelle fasi di lavoro inizialmente previste. (UNIBO)
- Non sono state rivelate particolari criticità nello svolgimento delle attività di ricerca. (IRC)

WP 2.2

Non si riscontrano criticità nell'applicazione della metodologia LCA nella redazione degli eco-profilo dei catalizzatori strutturati in esame. (UNIRC)

Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
CNR ITAE CNR ICMATE CNR IRC UNIRC UNIBO	<p>2.18 Studio dettagliato della reazione conversione della CO₂ tramite processo di co-elettrolisi per la produzione di syngas e conversione catalitica a metano (CNR ITAE)</p> <p>2.19 Polveri di catalizzatori mono-bimetallici a base di nickel supportati su ossido di ceria dopato con gadolinio (UNIRC)</p> <p>2.20 Report (documento sintetico e descrittivo) e dataset (documento costituito da visualizzazioni tabellari e grafiche esposte sinotticamente) delle attività svolte (CNR ITAE).</p> <p>2.21 Catalizzatori strutturati costituiti da schiume 3D di Ni con area superficiale estesa e porosità variabile eventualmente funzionalizzati con nanostrutture di metalli nobili. (CNR IRC)</p> <p>2.22 Catalizzatori strutturati di riferimento Ni su sfere di allumina ad alta area superficiale. (CNR IRC)</p> <p>2.23 Impianto sperimentale su scala di laboratorio per test catalitici di metanazione con catalizzatori strutturati (CNR IRC)</p> <p>2.24 Report Tecnico delle attività di ricerca svolte (CNR IRC)</p>	<p>- La quantità di nickel ha un effetto positivo sull'attività catalitica, aumentando il carico di nichel aumentano le conversioni di CO₂ e CO e conseguentemente la quantità di metano prodotta. I catalizzatori preparati seguono il seguente ordine di attività:</p> <p>25wt.%Ni/Y₂O₃ ≈ 35wt.%Ni/Y₂O₃ > 15wt.%Ni/Y₂O₃ > 7wt.%Ni/Y₂O₃; (CNR ITAE)</p> <p>- A 350°C il catalizzatore 25wt.%Ni/Y₂O₃ mostra una totale conversione del CO e una conversione della CO₂ pari ad 80%. I risultati della prova di durata mostrano un'ottima stabilità del catalizzatore preparato che mantiene le performance catalitiche per circa 200h di reazione; (CNR ITAE)</p> <p>- Il catalizzatore monolitico (Diametro = 1cm, lunghezza = 1.5cm,</p>

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
		<p>volume = 1.17cm³) a base di 25wt.%Ni/Y₂O₃ mostra una buona attività catalitica in microscala, ottenuta ad una velocità spaziale superiore (50,000h⁻¹, 100,000 cm³/g•h) rispetto ai campioni in polvere, mostrando a 300°C (TSET) una produzione massima di 9.43 LCH₄/g•h associata a conversioni del CO e della CO₂ rispettivamente pari a 100 e 76.1%; (CNR ITAE)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lo scale-up del catalizzatore strutturato (Diametro = 2cm, lunghezza = 15cm, volume = 47cm³) e della procedura di coating non ha presentato particolari problematiche e non ha richiesto aggiustamenti rilevanti del metodo SCS; (CNR ITAE) - produzione di CH₄ con catalizzatore strutturato in reattore pari a 114 L/h (2.4 L/h CH₄/cm³, reattore) associata ad una conversione della CO₂ pari a 72% (la

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	<p>2.25 Protocolli di deposizione via HiPIMS di film di TiFe (CNR ICMATE)</p> <p>2.26 Protocolli di deposizione via HiPIMS di multilayer densi Pd/TiFe/Pd su substrato poroso (CNR ICMATE)</p> <p>2.27 Protocolli di deposizione via EPD di substrati porosi di acciaio inox e/o titanio e ceramici di nitruro di titanio e vanadio (UNIMORE)</p> <p>2.28 Protocolli di deposizione via HiPIMS su substrato poroso di film sottostechiometrici (TiN_{1-x}, VN_{1-x}, $TiVN_{1-x}$) densi Pd/nitruro(TiN_{1-x}, VN_{1-x}, $TiVN_{1-x}$)/Pd (CNR ICMATE)</p> <p>2.29 Membrane di superficie compresa tra 3 e 5 cm² composte da film sottili metallici di TiFe (spessore <5 μm) densi e continui supportati su supporto poroso testati testate a T di lavoro comprese tra 200 e 550 °C (flusso di idrogeno di riferimento pari a 0.6 mol m⁻² s⁻¹ a T=400 °C, ΔP=300 kPa e permeabilità >95%) (CNR ICMATE, UNIMORE)</p> <p>2.30 Membrane di superficie compresa tra 3 e 5 cm² composte da nitruri ceramici (TiN_{1-x}, VN_{1-x}, $TiVN_{1-x}$, spessore ≈600 nm) densi e continui depositati su substrati porosi testate a T di lavoro comprese tra 200 e 550 °C (permeabilità di riferimento pari a 5.10⁻⁷ mol cm⁻² s⁻¹ a 400 °C e permeabilità >95%) stabili in atmosfera di CO₂, CO, H₂O e CH₄. (CNR ICMATE, UNIMORE)</p> <p>2.31 Substrati porosi conduttori di acciaio inox e/o titanio e ceramiche di nitruro di titanio e vanadio via EPD si superficie compresa tra 3 e 5 cm² (UNIMORE)</p> <p>2.32 Report (documento sintetico e descrittivo) e dataset (documento costituito da visualizzazioni tabellari e grafiche esposte sinotticamente) delle attività svolte. (CNR ICMATE, UNIMORE)</p>	<p>produttività ottenuta è più del doppio rispetto al target atteso cioè 50 L/h). (CNR ITAE)</p> <p>- Membrane multistrato Al₂O₃/Pd/V₉₃Pd₇/Pd con ottima tenuta nel range di temperature e pressioni di lavoro con valori di flusso di circa 0.25 molH₂ m⁻² s⁻¹ a ΔP = 300 kPa e T = 400 °C</p> <p>- Le strutture attive dense (permeabilità >95%) hanno spessore compreso tra 2.5 <h < 6.7 μm, h_{Pd} < 0.4 μm (stato dell'arte 5 μm)</p>

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	<p>2.33 Report Tecnico contenente tutti i risultati delle attività di ricerca condotte per l'ottenimento dei proof-of-concept: 1) messa a punto su scala di laboratorio di membrane metalliche multilayer sottili supportate su ceramico o metallico poroso per la separazione di H₂ a temperature intermedie (350-450 °C); 2) messa a punto su scala di laboratorio di membrane a film ceramico supportate su ceramico o metallico poroso per la separazione di H₂ a temperature medio-alte (300-550 °C); 3) selezione di substrati porosi conduttori con una adeguata stabilità chimica e meccanica in presenza di atmosfere riducenti contenenti H₂ e syn-gas, in grado di garantire un supporto meccanico ma allo stesso tempo di impedire eventuali interazioni chimiche durante il funzionamento della membrana. (ICMATE, UNIMORE)</p> <p>2.34 Report Tecnico contenente tutti i risultati delle attività di ricerca condotte: 1) impiego di un modello numerico realizzato con software dedicato, per la simulazione termodinamica a parametri concentrati 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) analisi termo-fluidodinamica computazionale di un prototipo di reattore di metanazione; 3) Calcolo della produttività del sistema in termini di syngas e della qualità del gas, al variare delle condizioni operative di temperatura e pressione e in diverse varianti di recupero termico del sistema energetico oggetto di studio; 4) Determinazione delle prestazioni energetiche, di primo e secondo principio della termodinamica, del sistema Power-to-gas in oggetto; 5) Analisi comparativa finale tra la soluzione proposta basata sulla co-elettrolisi di H₂O e CO₂ ad alta temperatura e altre varianti avanzate di accumulo e di tipo Power-to-gas. (UNIBO)</p>	

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
UNIRC	<p>2.35 Report conclusivo su “Impiego del life-cycle thinking per la redazione di eco-profilo di sistemi catalitici strutturati impiegati nella metanazione del syngas e selezione delle soluzioni tecnologiche con le migliori prestazioni energetico-ambientali” (UNIRC).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Consumo di energia primaria – confronto fase di produzione di catalizzatore in pellet (Ni/CDGpellet) e quello strutturato (Ni/CDGstrutturato) (6.66 E+02 MJ vs. 3.03 E+02 MJ) - Processo di produzione del catalizzatore in pellet è responsabile di maggiori impatti ambientali rispetto al catalizzatore strutturato. La produzione di 1 g di catalizzatore strutturato determina un impatto sul cambiamento climatico (GWP) di 0,18 kg CO₂eq mentre la produzione del catalizzatore Ni/CDGpellet causa un impatto di 25,3 kg CO₂eq.

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 stabili ed attivi a temperature operative non favorevoli 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 facilitare 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

I risultati dell'attività scientifica condotta nel PAR 2016-17, relativamente all'anno 2018, 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:

- Presentazione orale al Twelfth International Symposium on Heterogeneous Catalysis Catalysis: a motor of economy 26–29 August 2018, Sofia, Bulgaria: Simultaneous methanation of carbon oxides on nickel-iron catalysts supported on ceria-doped gadolinia
- M. A. Ancona, V. Antonucci, L. Branchini, F. Catena, A. De Pascale, A. Di Blasi, M. Ferraro, C. Italiano, F. Melino, A. Vita. Performance of a Power-to-Gas Energy Storage System based on Integrated High Temperature co-Electrolysis and Methanation. Proceedings of 13th SDEWES Conference, Palermo, Sept. 30 - Oct. 4, 2018).
- Cimino S.; Lisi L.; Musiani M.; Verlato E. (2018) in ISCRE 25 International Symposium on Chemical Reaction engineering, Firenze, 20-23/5/2018
- Cimino S.; Lisi L.; Musiani M.; Verlato E. (2018) in 41st Joint Meeting of the Italian and German Sections of The Combustion Institute, Sorrento, 23-26/5/2018
- Monica Fabrizio "Material technology for sustainable exploiting of renewable energy: some examples of CNR research activity and general strategy" Italy-India Bilateral Workshop "Renewable energy technologies at the crossroads of "glocal" energy grids" UNICAM, 17-18 settembre 2018
- Monica Fabrizio "Composites for hydrogen separation: chemical and mechanical stability in simulated operational environment" Seminars on Advances in Materials and Nanomaterials 2018" Institute of Materials and Nanomaterials - University of La Laguna, 27-30 novembre 2018.
- C. Mortalò, E. Rebollo, C. Pistidda, A. Santoru, M. Boaro, Jo-Chi Tseng, C. Horstmann, G. Gizer, M. Dornheim, C. Leonelli, M. Fabrizio, "Thermal evolution of the crystal structure of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} composite hydrogen separation membrane by in-situ

synchrotron powder X-Ray diffraction under dry and humid atmospheres”, EERA-AMPEA 13th JPCS and AMPEA Workshop on “Synchrotron Radiation and Neutron Scattering for Energy Materials”, Berlin, Germany, 12-14/11/2018.

- C. Mortalò, M. Cannio, E. Miorin, S. M. Deambrosis, F. Montagner, V. Zin, C. Leonelli, M. Fabrizio “Ceramic nitride thin films by Electrophoretic Deposition and High Power Impulse Magnetron Sputtering for H₂ separation and purification applications”, 15th International Conference on Inorganic Membranes, Dresden, Germany, 18-22/06/2018.

- 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, E. Rebollo, C. Pistidda, M. Boaro, Jo-Chi Tseng, C. Horstmann, G. Gizer, M. Dornheim, M. Fabrizio “Structural investigations of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-doped ceria membranes under operating conditions by in-situ powder X-Ray diffraction”, 15th International Conference on Inorganic Membranes, Dresden, Germany, 18-22/06/2018.

Pubblicazioni scientifiche

- Lo Faro, M., Zignani, S.C., Trocino, S., Antonucci, V., Aricò, A.S., New insights on the co-electrolysis of CO₂ and H₂O through a solid oxide electrolyser operating at intermediate temperatures, 2019, *Electrochimica Acta* 296, pp. 458-464

-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

- P. Frontera, A. Macario, A. Malara, V. Antonucci, V. Modafferi, P. L. Antonucci, Simultaneous methanation of carbon oxides on nickel-iron catalysts supported on ceria-doped gadolinia, submitted to publication on *Catalysis Today*.

- A Vita, C Italiano, L Pino, P Frontera, M Ferraro, V Antonucci, Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental* 226, 384-395.

- P Frontera, A Macario, A Malara, V Modafferi, MC Mascolo, S Candamano, F.Crea, P.L. Antonucci, CO₂ and CO hydrogenation over Ni-supported materials, *Functional Materials Letters* Volume 11, Issue 5, 1 October 2018, Article number 1850061.

- M. A. Ancona, V. Antonucci, L. Branchini, F. Catena, A. De Pascale, A. Di Blasi, M. Ferraro, C. Italiano, F. Melino, A. Vita. Thermal integration of a high-temperature co-electrolyzer and experimental methanator for Power-to-Gas energy storage system. *Energy Conversion and Management*. Under review.

- Cimino, S.; Lisi, L.; Totarella, G.; Barison, S.; Musiani, M.; Verlato, J. *Ind. Eng. Chem.* 2018, 66, 404–410.

- 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.
- C. Mortalò, E. Rebollo, S. Escolástico, S. Deambrosis, K. Haas-Santo, M. Rancan, R. Dittmeyer, L. Armelao, M. Fabrizio "Enhanced sulfur tolerance of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ}-Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} composite for hydrogen separation membranes", Journal of Membrane Science 564 (2018) 123-132.
- C. Mortalò, M. Boaro, A. Santoru, E. Rebollo, C. Pistidda, M. Etter, C. Leonelli, M. Fabrizio, "Structural evolution of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} - Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} hydrogen separation membranes by in-situ synchrotron XRD analyses", in preparazione.

Apparecchiature disponibili ed acquisite

WP2.1

Apparecchiature disponibili

Potenziostato-galvanostato e modulo di impedenza (AUTOLAB-PGSTAT) integrato di booster 20A

Gas cromatografo (VARIAN)

n.2 Microscopi Elettronici a Scansione (SEM, FEI XL 30 e Rigaku Ultima IV)

Microscopio a Trasmissione Elettronica (STEM - JEOL JEM2100)

Forni ad alta temperatura

MicroGC

Flussimetri

Pompa

Vaporizzatore

Termocriostato

Bombole 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 e muffola per sinterizzazione ceramica Nabertherm HT 04/17 fino a 1500°C
- 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
- Apparato per la valutazione della permeabilità all'idrogeno, progettato e realizzato da CNR ICMATE, che comprende una fornace Nabertherm N11/HR, alcuni mass flow controller 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.
- Sistema in ultra alto vuoto (pressione base 2×10^{-10} mbar) equipaggiato con analizzatore di elettroni emisferico (modello CLAM2 della VG Microtech), sorgente di raggi X a doppio anodo (Mg e Al, modello VG XR3 della VG Microtech), cannone elettronico (Leybold EQ 22) e sorgente UV ad alta intensità della VG con polarizzatore per fotoemissione da banda di valenza.
- Strumentazione per deposizione elettroforetica di metalli e compositi

Apparecchiature acquisite

-

Linea progettuale 3: Dimostratori di Sistemi di Accumulo

Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Wp o sottolinea
CNR- Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR ITAE)	WP 3.1 , task 3.1.1, task 3.1.2,

Obiettivi della linea

All'interno della LP3 le attività di ricerca sono rivolte al supporto alla dimostrazione di sistemi di accumulo in ambiente rilevante (TRL5-6) in collaborazione con Università, Enti di Ricerca e partner industriali. L'obiettivo dell'azione è dimostrare sul campo i sistemi di accumulo innovativi sviluppati e contribuire da un lato alla verifica sperimentale degli stessi in condizioni reali e dall'altro alla diffusione di nuove tecnologie e loro applicazioni anche attraverso azioni di disseminazione.

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

WP3.1 Dimostrazione di un sistema ibrido di generazione/accumulo in una microrete resiliente DC/AC (CNR ITAE, UNIPA)

Unità di ricerca coinvolte:

CNR ITAE

Attività

WP3.1 Dimostrazione di un sistema ibrido di generazione/accumulo in una microrete resiliente DC/AC (CNR ITAE, UNIPA)

L'attività di ricerca svolta ha permesso di condurre una sperimentazione in ambiente industriale rilevante (TRL6) di un prototipo di sistema ibrido di generazione/accumulo.

Task 3.1.1 Dimostrazione di un sistema ibrido di generazione/accumulo in una microrete resiliente DC/AC [M13-M24]

Il prototipo, sviluppato in seno al progetto europeo ONSITE (Grant n. 325325), è capace di generare continuamente 1.5 kW utilizzando una cella a combustibile alimentata a gas naturale di rete, grazie all'uso di un sistema di accumulo integrato (sia elettricamente che termicamente) basato su batterie NaNiCl, il prototipo è in grado di gestire in accumulo e rilascio potenze di picco pari a 30 kW. Il sistema

sviluppato supporta sia una microrete locale in corrente continua (48V dc) che in corrente alternata (400 Vdc), quest'ultima connessa alla rete di distribuzione con possibilità di gestire i flussi di potenza attiva e reattiva da e verso la stessa. Il sistema è dotato di un Energy Management System capace di gestire i flussi di energia da/verso la rete in corrente alternata e da/verso l'utenza in corrente continua. L'elevata efficienza elettrica (57%) combinata con la possibilità di cogenerare calore utile per l'utenza e con la capacità di accumulare energia elettrica generata da fonti rinnovabili (es. fotovoltaico) rendono il sistema un elemento centrale per lo sviluppo delle future micro reti intelligenti e resilienti.

Le attività di ricerca sono state volte all'analisi delle prestazioni.

Il prototipo è costituito da:

- un sistema CHP alimentato a gas naturale e basato su celle a combustibili ad ossido solido (SOFC).
Il microgeneratore, BLUEGEN acquisito presso SOLIDpower, ha una potenza nominale pari a 1.5 kW e genera energia elettrica in corrente continua;
- un sistema di accumulo costituito da due batterie NaNiCl realizzate da FIAMM/FZSonick, ogni batteria da 200Ah a 48Vdc è dotata di un proprio Battery Management System;
- un DC/DC bidirezionale per il controllo delle fasi di carica/scarica delle batterie;
- un DC/AC bidirezionale per il controllo della microrete.

La stazione telecom, sita a Palermo (Acqua dei Corsari) e di proprietà TIM è una stazione di telefonia fissa con consumo annuale medio pari a circa 20 MWh.



Il generatore SOFC "BLUEGEN" installato all'interno del cabinet presso il sito dimostrativo

	
<p>Inverter bidirezionale installato all'interno del cabinet presso il sito dimostrativo</p>	<p>Batteria e quadro elettrico installati all'interno del cabinet presso il sito dimostrativo</p>

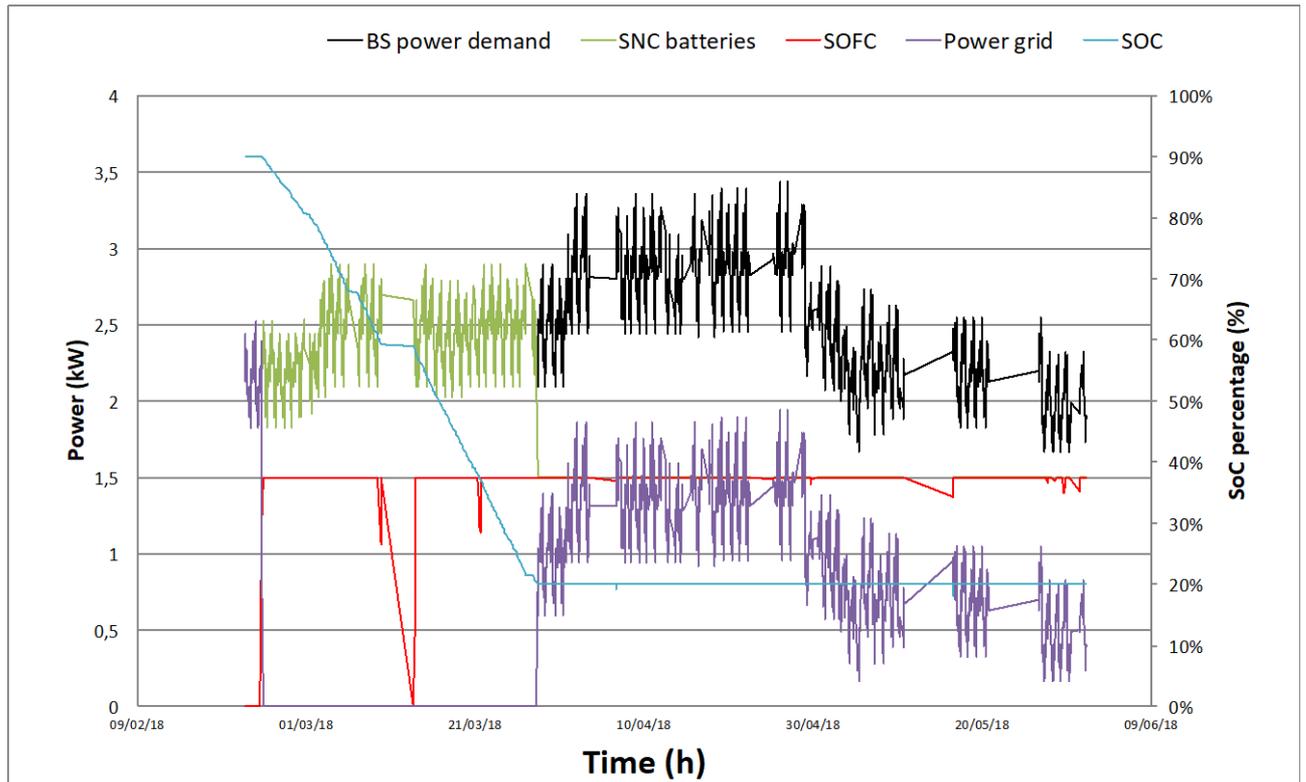
Le prestazioni della microrete, ivi inclusi i diversi dispositivi che la costituiscono e i carichi locali (dispositivi di telecomunicazione e dispositivi ausiliari (condizionamento ambientale, illuminazione, ...), sono state monitorate per mezzo di un sistema di acquisizione dati.

Per la gestione dei flussi energetici e la conseguente analisi è stato implementato un algoritmo che privilegi la generazione locale da fuel cell (autoconsumo) e comunque garantisca la funzionalità "UPS" delle batterie assicurando sempre uno stato di carico minimo delle batterie.

Il carico della stazione Telecom è risultato essere mediamente più elevato della micro generatore installato, pertanto le batterie (BATT 200Ah @ 48V pari 9,6 kWh nominali) sono sempre state in scarico, da un valore massimo pari al 90%, fino al minio valore di salvaguardia pari al 20% dello SoC.

Di seguito il grafico in cui sono riportate le principali variabili: Carico elettrico della stazione telecom (BS power demand), la potenza in carica/scarica delle batterie SNC (SNC batteries) e il relativo stato di carica (SOC), la potenza generata dal micro generatore (SOFC), la potenza scambiata con la rete (Power grid).

Il test è durato 2.328 ore continuative, dal 21.02.2018 al 01.06.2018.



Nel grafico successivo, si riportano, invece le caratteristiche principali del micro generatore:

- potenza generata (output power - kW)
- consumo di gas naturale espresso sotto forma di energia (Input power – kW)
- efficienza elettrica (Electrical Efficiency - %) calcolata come rapporto tra energia in ingresso ed energia utile in uscita.

Il generatore ha mostrato una elevata efficienza, pari al 64% nelle fasi iniziali del test, seppure risulta ben apprezzabile il degrado delle prestazioni nel tempo. Tale degrado, dovuto a diversi fattori tipici del funzionamento delle SOFC allo stato attuale ed è stimato pari a 1,5% ogni 1.000 ore.

I test sono stati utilizzati per la definizione dell'algoritmo di controllo (D3.3).

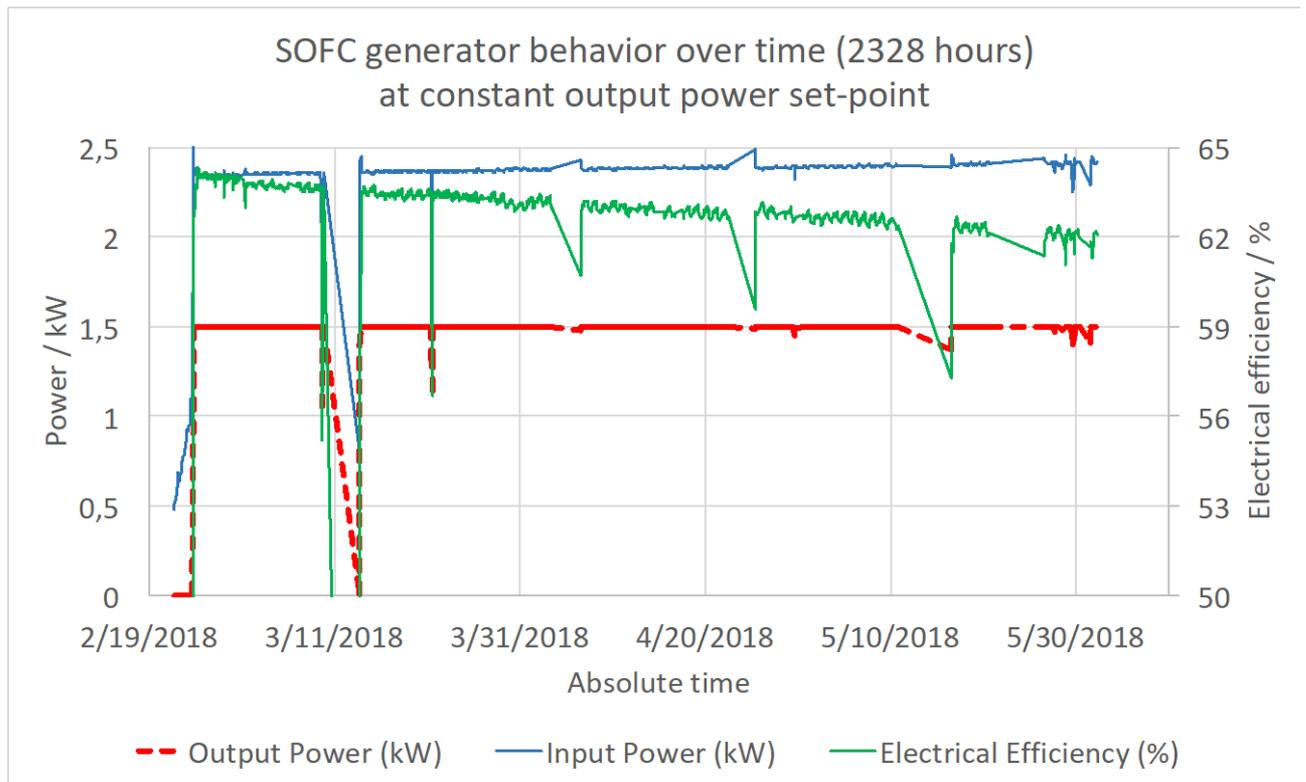


Grafico riportante le principali variabili registrate durante il test (2.328 ore).

Sviluppo dell'algoritmo di controllo di sistemi di accumulo "hidden"

All'interno dell'infrastruttura dei servizi di telecomunicazione, gli apparati di rete per l'elaborazione, la memorizzazione e la rice-trasmissione sono alimentati (data l'importanza della continuità del servizio offerto) da sistemi di ridondati e provvisti di batterie di accumulo elettrico per assicurare la continuità dell'alimentazione (Uninterruptible Power Supply, UPS) anche in caso di mancanza (guasto o manutenzione) della rete elettrica.

Per i gestori dei servizi di telecomunicazione, tali sistemi, pur necessari per non perdere i ricavi dalla fornitura dei servizi e per non incorrere in penali contrattuali, costituiscono un costo aggiuntivo sia come capitale per acquisto iniziale e la sostituzione a fine vita che per la manutenzione, gli ingombri e i costi per la sicurezza di tali dispositivi. Inoltre, considerando la bassa frequenza delle interruzioni della fornitura elettrica, l'utilizzo delle batterie risulta altrettanto sporadico, limitato esclusivamente alla scarica durante la mancanza rete e alla successiva ricarica per il ripristino del completo stato di carica.

Dato questo ridotto tempo di uso effettivo rispetto alla vita totale delle batterie, è possibile ipotizzare che la capacità inutilizzata (ovvero quando con la batteria a riposo) possa portare alla riduzione dei costi del sistema qualora sia convertita in una risorsa attiva dell'impianto, ovvero per lo scambio di potenza elettrica con la rete all'interno di un mercato dell'energia. Pertanto sarà necessario individuare/definire/contrattare delle tariffe per il prelievo e l'immissione di energia elettrica affinché ogni operatore/utente (in generale attore) possa determinare la propria convenienza (o meno) in un determinato istante o periodo di tempo.

Pertanto, l'attore dovrà valutare differenti variabili per poter determinare come operare sul mercato precedentemente delineato.

Esempi di tali variabili sono:

- Prezzo dell'energia elettrica in un dato istante (o periodo) nel punto di scambio;
- Domanda di energia propria (profilo di potenza in differenti finestre temporali di osservazione);
- Capacità di immissione o prelievo del proprio sistema di accumulo (in modo da attuare una strategia di acquisti e vendite mirati a massimizzare il proprio profitto / minimizzare la propria spesa);
- Utilizzo di sistemi di generazione interna e relativi costi (legati all'installazione, alla fonte di energia utilizzata, all'efficienza di generazione, alla dinamica temporale e del volume di produzione e alla gestione del sistema);

Un ulteriore vincolo all'uso delle batterie del sistema UPS dovrà essere (per quanto ragionevolmente possibile) il mantenimento delle condizioni di sicurezza minime dell'alimentazione elettrica, ovvero un tempo di sopravvivenza degli apparati di rete simile al caso in cui le batterie siano utilizzate esclusivamente come UPS. Tale condizione richiede che, al momento dell'interruzione del collegamento con la rete elettrica, lo stato di carica delle batterie dell'UPS sia approssimativamente uguale al valore che avrebbe se le stesse batterie non fossero utilizzate per lo scambio di energia sul mercato.

Tale condizione potrà essere ottenuta qualora si possano prevedere (correttamente) i distacchi di rete; ovviamente, essendo questi non predicibili con certezza, la condizione operativa desiderata potrà solo essere avvicinata, ma non raggiunta. Dato quindi il carattere non deterministico del sistema di previsione, un possibile approccio è l'uso di tecniche di intelligenza artificiale per analizzare le condizioni che determinano il distacco di rete e ottenere una predizione verosimile per orientare l'algoritmo di controllo alla gestione dei periodi più favorevoli alle interruzioni di alimentazione.

Studi presenti in letteratura attribuiscono agli eventi meteorologici la maggior parte delle interruzioni di alimentazione elettrica (guasti di rete) e, quindi, la riduzione della qualità dei servizi di telecomunicazione offerti.

Pertanto, nello studio di fenomeni analizzabili in termini non deterministici, gli algoritmi sviluppati e implementati devono essere riconducibili ad assegnazioni di probabilità di occorrenza di un determinato evento, così come sarà necessario identificare una nuova metrica per la misurazione delle prestazioni degli algoritmi così sviluppati.

Analogamente, anche le variabili di processo (valutate negli algoritmi non deterministici) possono avere definizioni e valori non direttamente e univocamente riconducibili a una forma numerica, così come avviene nei bollettini meteo, in cui si possono considerare indicazioni quali: visibilità/copertura del cielo, previsioni sull'intensità della pioggia, intensità del vento.

Soddisfatto il requisito di sopravvivenza del sistema di alimentazione degli apparati di rete per un tempo minimo definito in fase di progettazione, la valutazione della qualità del servizio offerto (velocità di trasmissione/elaborazione, mantenimento e accesso ai dati memorizzati, numero di connessioni sostenibili, etc.) può essere fatta in base alla percezione proveniente dall'utente. In quest'ambito, in letteratura è definito il parametro di "resilienza" del servizio e, di conseguenza, del sistema/impianto/microgrid e dell'infrastruttura di rete (elettrica e dati). Nonostante non esista

attualmente una definizione standard (e un'armonizzazione di indici numerici) valida da un punto di vista astratto, si possono trovare definizioni "operative", che si concentrano sulla capacità di reazione a eventi con bassa probabilità di accadimento e alto impatto (effetti negativi) sul servizio offerto.

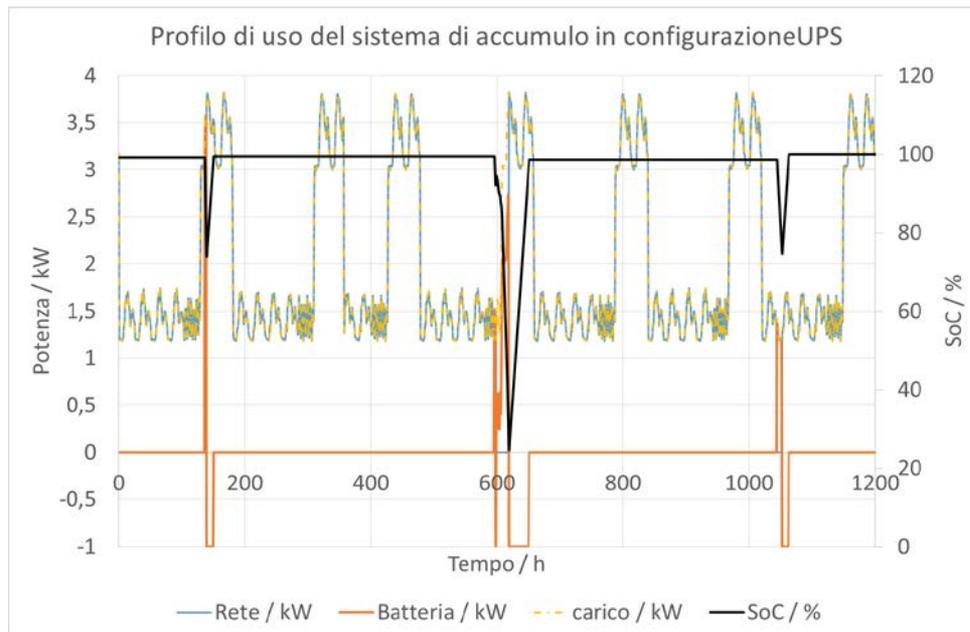
Al verificarsi dell'evento (che avrà una durata temporalmente finita), si potranno distinguere due fasi:

- Avvio dell'evento e assenza di alimentazione ("primaria") da rete elettrica;
- Uscita dalla fase a servizio "ridotto" (in base alla percezione dell'utente) fino al ripristino delle condizioni operative normali.

Il sistema oggetto di studio è stato sintetizzato (in ambiente MATLAB/Simulink) nei suoi componenti principali:

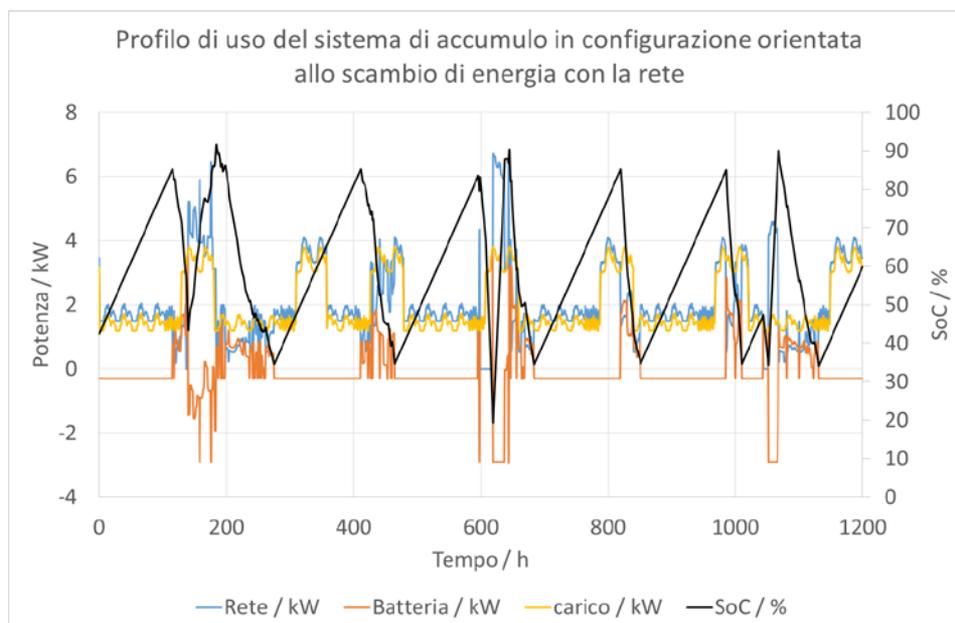
- Carico elettrico: l'insieme degli apparati di rete e di condizionamento della stazione per telecomunicazioni, in termini di domanda di potenza elettrica (profilo di carico);
- Sistema di accumulo: batterie del sistema UPS in termini di capacità disponibile per l'alimentazione del carico nei periodi di emergenza (nel caso di base, benchmark) e per lo scambio di energia con la rete elettrica pubblica;
- Generatore interno: un sistema di generazione di potenza alimentato dalla rete del gas naturale (per migliorare la resilienza del sistema) con limitata possibilità di modulazione della potenza erogata;
- Rete elettrica: alimentazione principale del sistema di telecomunicazione e interfaccia per lo scambio di potenza in base a un profilo di prezzo determinato dal mercato dell'energia.

La prima simulazione implementata consiste del carico alimentato esclusivamente dalla rete e l'intervento delle batterie in modalità UPS. In base alle interruzioni di rete misurate, è stata valutata la capacità della batteria necessaria (per tentativi) adottando come criterio di "accettabilità" il raggiungimento di un valore di SoC minimo pari al 25%. Questo criterio, pur non essendo necessario in modalità UPS (dato il numero ridotto di interruzioni e quindi di utilizzo ripetuto della batteria), dà un valore accettabile per non ridurre eccessivamente la vita utile della batteria nelle successive modalità di uso per lo scambio (continuo) di energia con la rete. Da tale simulazione (i cui profili di potenza calcolati e SoC della batteria sono visibili nella seguente figura), la capacità necessaria è risultata pari a 13kWh.



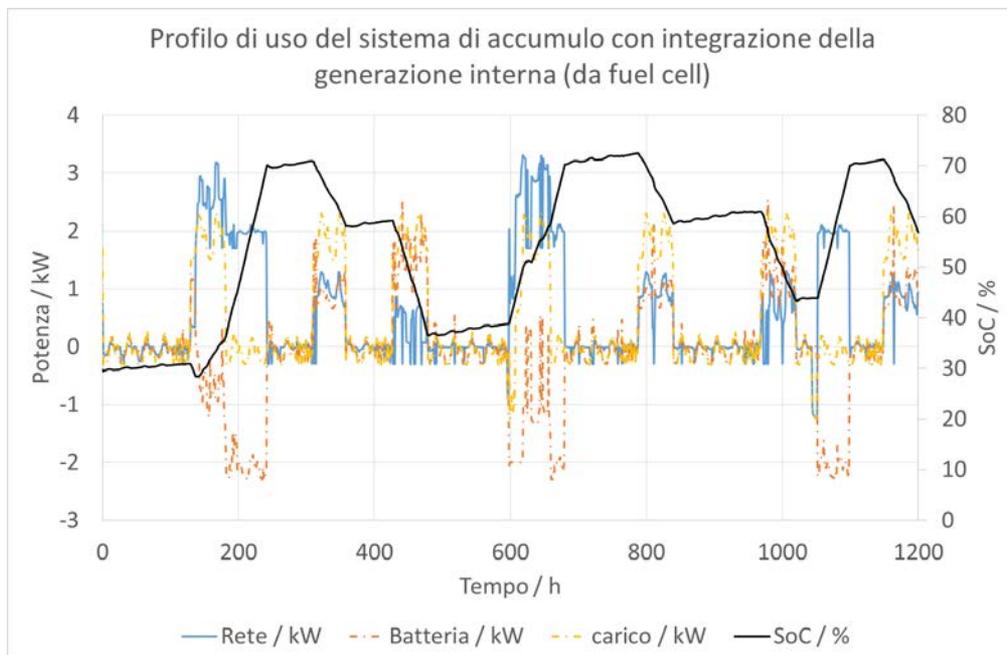
Profili di potenza e andamento del SoC nel caso benchmark: utilizzo delle batterie esclusivamente in modalità UPS

Il valore della capacità di batteria così trovato è stato successivamente utilizzato per simulare il sistema orientato allo scambio con la rete. I profili di potenza richiesta dal carico, e in transito attraverso la rete e la batteria sono riportati nella seguente figura, in cui si vede anche che il minimo valore di SoC (circa il 20%) è stato raggiunto solo nel caso dell'interruzione di maggiore durata in coincidenza con il picco di carico. La prima implementazione della logica fuzzy è stata limitata da una soglia inferiore di ricarica (SoC = 35%) che, qualora raggiunta in un time step di tipo "resiliente", avvia la ricarica della batteria fino ad un livello ridotto rispetto alla sola modalità UPS (85% invece di 99%).



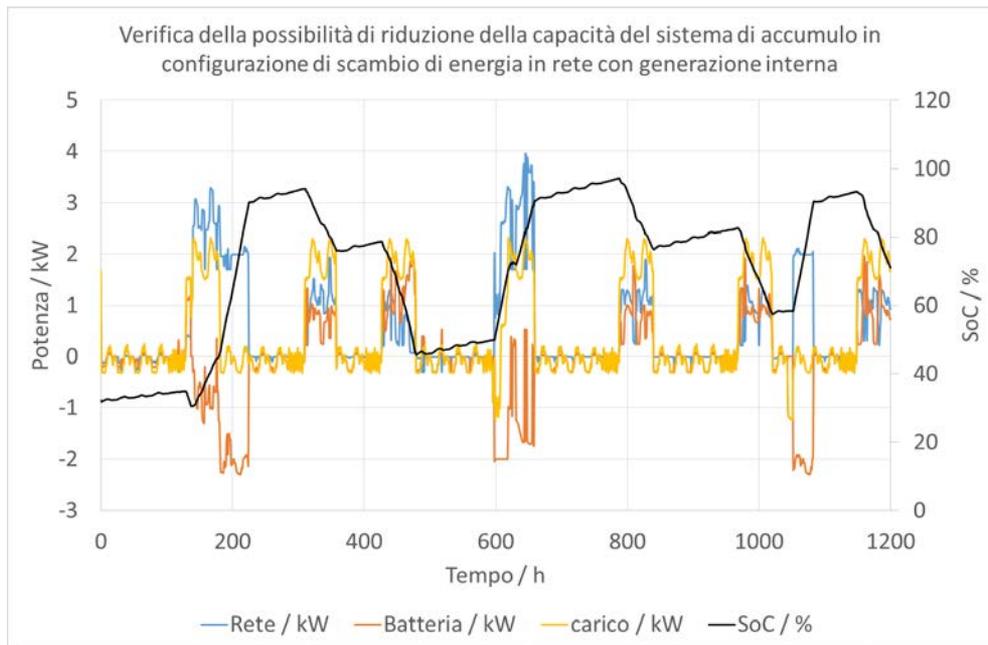
Profili di potenza e andamento del SoC nel caso di utilizzo delle batterie orientato allo scambio di energia con la rete (riduzione SoC finale di ricarica per il mantenimento di una riserva per l'accumulo di energia)

L'introduzione di un generatore interno aumenta la resilienza del sistema di alimentazione rendendo questo meno sensibile alla mancanza della rete elettrica (potendo contare sulla presenza della rete del gas naturale) ed è stata valutata la possibilità di ridurre la capacità della batteria. Le simulazioni eseguite (i cui profili risultati sono riportati nella figura seguente) hanno determinato una possibile riduzione della capacità della batteria dai 13kWh iniziali a circa 7kWh pur mantenendo un SoC minimo pari al 27% (nelle condizioni peggiori, ovvero in caso di fault antecedente alla prima ricarica completa), come nel caso precedente.



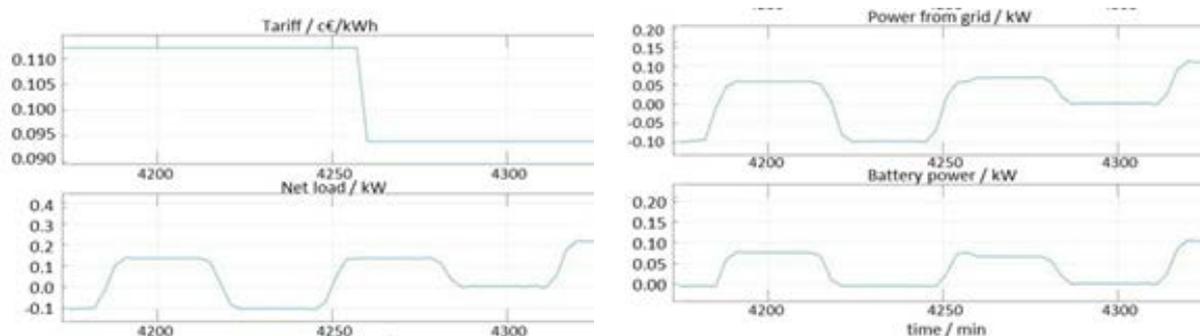
Profili di potenza e andamento del SoC nel caso dopo l'introduzione della generazione interna (fuel cell) per l'aumento della resilienza del sistema (maggiore indipendenza dalla rete elettrica) con riduzione della capacità della batteria orientata allo scambio di energia sul mercato elettrico

Infine, per verificare la possibilità di un'ulteriore riduzione della capacità di batteria, è stato simulato il caso di una logica di controllo che ricarica (come in un UPS) la batteria in ogni time slot identificato come "resilient". Pertanto, a causa della minore flessibilità del sistema rispetto alle funzioni di scambio con la rete, a fronte di una riduzione dei ricavi dal mercato dell'energia elettrica, è stato possibile ridurre la capacità della batteria (necessaria a parità di SoC minimo nel periodo simulato) di circa il 50% (circa 3.8kWh), sfruttando maggiormente il range di SoC (raggiungendo circa il 100% in fase di ricarica "UPS", visibile nella figura di seguito), pur assicurando il servizio continuo degli apparati di telecomunicazione.



Profili di potenza e andamento del SoC con generazione interna e logica di controllo delle batterie orientata alla modalità UPS. Riduzione della capacità della batteria a fronte di un minore scambio di energia orientato al mercato elettrico

Per validare il comportamento del controller a fronte di una brusca variazione di prezzo, è stata svolta un'analisi riducendo la finestra temporale di osservazione (circa 150 minuti) in cui, come nella figura seguente, il prezzo dell'energia elettrica si riduce sensibilmente (circa il 16%) tra un time slot e il successivo. Si nota che, prima della riduzione della tariffa, l'eccesso di generazione da fuel cell è riversato in rete ("power from grid" < 0 quando "net load" < 0); al contrario, quando la tariffa diminuisce, l'eccesso di produzione è riversato in batteria e, in più, il sistema preleva energia dalla rete elettrica, ricaricando quindi la batteria sia dalla rete che dalla fuel cell. Inoltre, si nota un trend crescente del prelievo dalla batteria, dovuto all'aumento del SoC (transizione da SoC "basso" a SoC "intermedio").

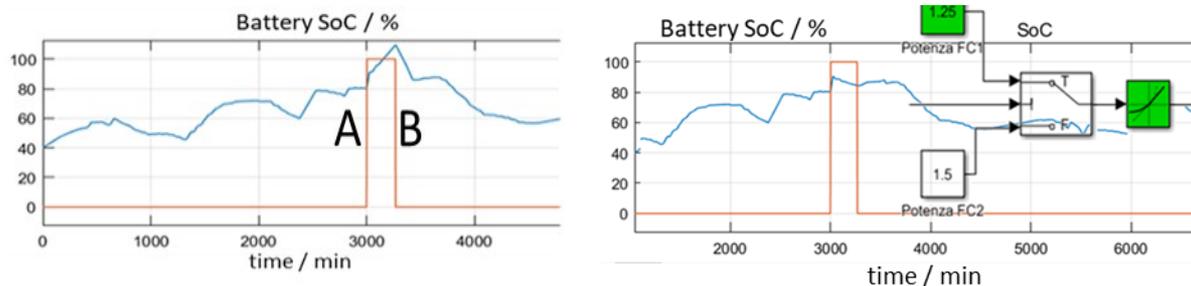


Verifica della risposta dinamica alla variazione brusca della tariffa elettrica: la riduzione del prezzo induce il sistema di controllo a un maggiore prelievo di energia dalla rete, anche per la ricarica della batteria

Durante il periodo di assenza di connessione alla rete elettrica, il controller non può seguire la logica fuzzy, in quanto l'unico obiettivo è la sopravvivenza del carico (sistema di telecomunicazione). Pertanto sono state simulate due situazioni estreme per valutare gli effetti della logica predittiva implementata:

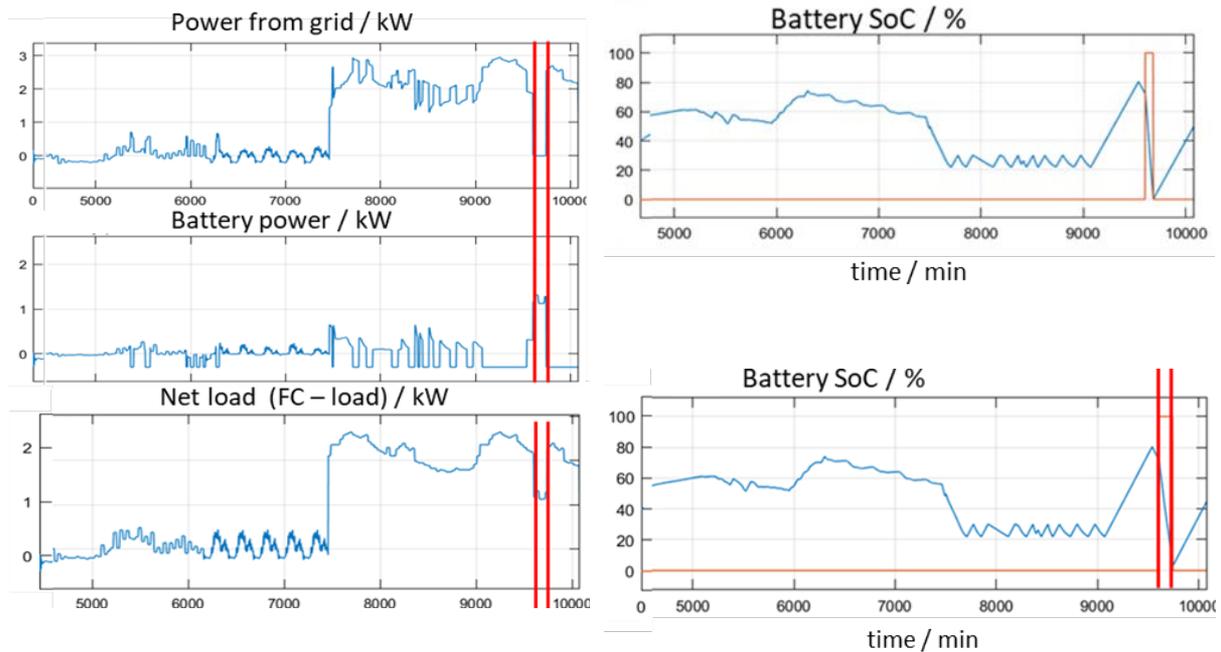
- 1) Interruzione di rete di lunga durata con SoC "molto alto", con carico basso;
- 2) Interruzione di rete di lunga durata con SoC "intermedio" ma con carico elevato.

Nel primo caso, la condizione di fault del sistema può essere generata dalla saturazione della capacità della batteria (SoC teorico maggiore del 100%), a causa dell'assenza dell'immissione in rete dell'eccesso di generazione da fuel cell (come nella seguente figura). In questo caso è stata simulata la riduzione (entro i limiti statici e dinamici previsti dal costruttore) della potenza generata dalla fuel cell. In questo caso, pur introducendo una riduzione dell'efficienza di conversione, l'attivazione della limitazione della potenza con una soglia di SoC 87% ha permesso di evitare il fermo del sistema dovuto alla saturazione della batteria.



Gestione dello stato di emergenza (assenza di rete elettrica) in caso di SoC molto alto e basso carico per un periodo prolungato: è stata ridotta (entro le specifiche statiche e dinamiche consentite) la produzione da fuel cell per evitare la saturazione della capacità della batteria e il fermo del sistema di telecomunicazione

Nel secondo caso estremo, l'interruzione di rete è stata forzata in corrispondenza di un lungo periodo a carico elevato, e l'azione correttiva scelta è stata lo spegnimento (temporaneo) dell'impianto di raffreddamento del sistema di telecomunicazione (circa 650W). Le simulazioni svolte hanno consentito di incrementare il tempo di sopravvivenza del sistema da 1 ora a 2.5 ore attivando questa correzione, come visibile nel confronto dei grafici del "Battery SoC / %" nella seguente figura.



Gestione dello stato di emergenza (assenza di rete elettrica) in caso di SoC intermedio e carico elevato per un periodo prolungato: al verificarsi dell'emergenza viene disattivato il sistema di raffreddamento degli apparati di telecomunicazione. La sopravvivenza del sistema è stata prolungata da 1 ora a 2.5 ore.

Task 3.1.2 Modellizzazione e analisi parametrica del sistema integrato di accumulo elettrico/termico [M13-M24] (CNR ITAE)

3.1.1.1 Modello matematico.

Il modello matematico di ciascun componente (adsorbitori, condensatore, evaporatore) è stato codificato utilizzando sempre la stessa struttura, al fine di sfruttare i vantaggi del linguaggio Modelica in termini di riusabilità dei codici. Ognuno di questi è quindi composto da due sotto-modelli: uno per lo scambio del calore, ed un modello di equilibrio che descrive lo scambio termico e il trasferimento di massa sul lato del refrigerante. L'approccio seguito è simile a quello proposto in letteratura da diversi autori per i refrigeratori ad adsorbimento. Per l'implementazione delle equazioni del modello sono state fatte le seguenti ipotesi:

- tutti i componenti sono modelli concentrati con proprietà uniformi;
- il fluido termovettore all'interno degli scambiatori di calore è incomprimibile;
- le perdite di carico all'interno degli scambiatori di calore e del circuito idraulico sono costanti;
- la forza di gravità è trascurabile;
- la capacità termica delle camere da vuoto è stata trascurata;
- non ci sono dispersioni di calore verso l'ambiente;
- non c'è scambio termico diretto dovuto alla conduzione fra i vari componenti.

Poiché è stato adottato lo stesso modello per la descrizione dello scambio termico fra il fluido termovettore (HTF) e le pareti degli scambiatori di calore, tutti gli scambiatori di calore all'interno del modulo ad adsorbimento sono stati modellizzati una analisi monodimensionale (1D) del flusso operata

utilizzando la libreria Thermocycle di Dymola. Inoltre, l'entalpia del fluido termovettore è calcolata sulla base della sua variabile di stato tramite le equazioni presenti all'interno della Fluid Library di Modelica.

Il modello matematico che descrive, invece, i fenomeni di adsorbimento e desorbimento che avvengono durante le fasi di scarica e carica dell'unità di accumulo è essenzialmente costituito dalle equazioni di bilancio di energia nell'adsorbitore e scambio di massa con l'evaporatore/condensatore: durante la fase di carica l'adsorbitore assorbe calore dalla sorgente, scambia vapore di refrigerante con il condensatore che rilascia il calore latente di condensazione; nella fase di scarica, l'evaporatore assorbe calore dall'ambiente circostante, scambia vapore con l'adsorbitore che rilascia il calore accumulato verso l'utenza.

I valori attribuiti a tutti i parametri utilizzati all'interno del modello, sono stati desunti da letteratura o ottenuti sperimentalmente tramite misure sperimentali precedentemente eseguite su sistemi commercializzati da FAHRENHEIT GmbH (<https://fahrenheit.cool/en/>) simili a quelli qui modellizzati.

3.1.1.2 Validazione del modello.

Per la validazione del modello si è scelto di validare preliminarmente i modelli dei singoli componenti (adsorbitore e phase changer) e poi il modello complessivo del sistema di accumulo ad adsorbimento. Per la validazione del modello dell'adsorbitore completo in condizioni di equilibrio di adsorbimento sono stati utilizzati dati sperimentali: le misure si riferiscono ad un materiale in grani, con dimensione media del granulo di circa 1 mm, effettuate su uno scambiatore a piastra installato all'interno di uno specifico dispositivo di test presso i laboratori del CNR-ITAE, appositamente progettato per la misura della cinetica di adsorbimento in diverse condizioni operative. I valori di superficie di scambio dello scambiatore di calore, dimensione media del granulo di materiale adsorbente e temperatura di ingresso nello scambiatore del fluido termovettore sono stati introdotti nel modello matematico dell'adsorbitore per calcolare l'andamento dell'uptake nel tempo. La deviazione massima fra valori calcolati e valori misurati non supera il 5% e pertanto si può considerare il modello validato con successo.

Un maggiore dettaglio sull'attività eseguita è riportato in D 3.4 "MODELLIZZAZIONE E ANALISI PARAMETRICA DEL SISTEMA INTEGRATO DI ACCUMULO ELETTRICO/TERMICO".

3.1.1.3 Misure sperimentali

Al fine di fornire una affidabile validazione del modello matematico realizzato, si è proceduto alla misura sperimentale delle prestazioni di una unità ad adsorbimento, analoga a quella simulata, e prodotta da FAHRENHEIT GmbH.

Il banco di prova impiegato per tale verifica sperimentale si trova presso il "CENTROPROVE" del CNR-ITAE a Messina. Il banco consente di simulare condizioni operative per unità Thermally Driven. La sorgente di calore è simulata tramite una caldaia a gas con potenza nominale di 45 kW, collegata ad un accumulatore da 1500 litri, al fine di garantire una temperatura costante di ingresso al circuito dell'acqua calda dell'unità in prova. I flussi a media e bassa temperatura sono invece simulati tramite un accumulatore di 1000 litri e le temperature di ingresso del circuito sono regolate mediante regolatori di temperatura ad alta precisione che agiscono su valvole motorizzate a 3 vie e che consentono di miscelare i flussi di ingresso e uscita per mantenere una temperatura di ingresso costante. I controllori che gestiscono tale sistema applicano un algoritmo Proporzionale-Integrativo-Derivato che consente

una buona precisione nel controllo della temperatura. Tutti i circuiti del banco di prova sono isolati termicamente e dotati dei seguenti sensori:

- Termocoppie di tipo "T" con tolleranza di Classe 1 per la misura di tutte le temperature di ingresso / uscita di tutti i circuiti e negli accumuli;
- Flussimetri magnetici con 1% di precisione di lettura per la misura di tutte le portate;
- Contatore di energia elettrica con tolleranza di Classe 1 per la misura dell'energia elettrica consumata dagli ausiliari dell'unità.

Inoltre, le portate in tutti i circuiti possono essere controllate tramite pompe a velocità variabile (controllo ad INVERTER).

Inoltre, è stato realizzato un sistema di acquisizione e controllo che consente il funzionamento completamente automatico del sistema e la registrazione di tutti i parametri misurati.

I dati delle simulazioni sono stati confrontati, quindi, con i dati sperimentali. Al fine di rendere possibile il confronto con l'unità commerciale, il modello dell'accumulo ad adsorbimento è stato fatto girare in modalità heat pump/chiller, ovvero simulando un continuo assorbimento di calore e produzione di freddo (in luogo di fasi alternate di carica e scarica). Le temperature dei fluidi termovettori in ingresso ai diversi componenti dell'unità (HT_in, MT_in and LT_in) è stata introdotta come dato di input nel modello (tramite file di testo esterno) mentre le temperature di uscita (ADS1_out, ADS2_out, MT_out and LT_out) sono state calcolate. I valori di temperature calcolati seguono in maniera fedele i valori sperimentali, con un o scostamento inferiore al 5% .

Per un maggiore dettaglio sull'attività eseguita si rimanda al D 3.4 "MODELLIZZAZIONE E ANALISI PARAMETRICA DEL SISTEMA INTEGRATO DI ACCUMULO ELETTRICO/TERMICO".

In conclusione, è stato ipotizzato un sistema di accumulo ibrido ottenuto collegando idraulicamente due unità di accumulo/conversione dell'energia: una unità termica ed una elettrica. I modelli per le due unità sono stati implementati e validati separatamente. Lo sviluppo del modello della parte termica ha richiesto l'implementazione di diversi sub-codici, che sono stati verificati singolarmente, e l'esecuzione di una campagna sperimentale non prevista dedicata alla sua validazione. Il modello è stato realizzato utilizzando le librerie specifiche del software Dymola, mentre la campagna sperimentale è stata portata a termine presso i laboratori presenti al CNR-ITA di Messina. I risultati del modello sono stati confrontati con quelli sperimentali: i valori di temperature calcolati seguono in maniera fedele i valori sperimentali, con un o scostamento inferiore al 5% .

Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
CNR ITAE	3.1 Prototipo di microrete resiliente in ambiente industriale 3.2 Rapporto su dimostrazione di un sistema ibrido di	Prototipo di sistema ibrido di generazione e accumulo in DC/AC presso sito industriale (Stazione telecomunicazioni) Algoritmo basato su fuzzy logic per l'utilizzo di sistemi di accumulo in UPS per

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI (ove possibile)
	generazione/accumulo per la gestione di una microrete resiliente 3.3 Rapporto su "Algoritmi di controllo ottimizzati di sistemi ibridi di generazione/accumulo per la gestione di una microrete resiliente" 3.4 Deliverable su la modellizzazione e analisi parametrica del sistema integrato di accumulo elettrico/termico	funzionalità "attive" per il supporto delle reti di distribuzione Sviluppo di un modello di sistema di accumulo ibrido termico/elettrico

Benefici per gli utenti finali

L'obiettivo dell'azione è dimostrare sul campo i sistemi di accumulo innovativi sviluppati e contribuire da un lato alla verifica sperimentale degli stessi in condizioni reali e dall'altro alla diffusione di nuove tecnologie e loro applicazioni anche attraverso azioni di disseminazione.

Le attività di sperimentazione/dimostrazione in ambiente reale forniscono da un lato dati per la valutazione dell'adozione di tali tecnologie nel breve-medio termine, dall'altro consentono di divulgare i risultati di progetto e i benefici ottenibili dall'adozione di tali tecnologie in termini di efficientamento del sistema energetico, sicurezza di approvvigionamento energetico e incremento della penetrazione delle fonti rinnovabili.

I principali beneficiari sono DSO, ESCo, e operatori TLC/datacenter quali utenti finali nell'ambito più ampio dell'apertura al mercato dei servizi del dispacciamento ad opera di TERNA è avvenuto a seguito della delibera dell'AEEGSI 300/2017/R/eel recante "prima apertura del mercato per il servizio di dispacciamento (MSD) alla domanda e alle unità di produzione non già abilitate nonché ai sistemi di accumulo. Istituzione dei progetti pilota in vista della costituzione del Testo Integrato Dispacciamento Elettrico (TIDE) coerente con il Balancing Code europeo".

La delibera stabilisce che il progetto pilota debba riguardare:

- La partecipazione del mercato alle unità di produzione UP non già abilitate;
 - L'utilizzo di sistemi di accumulo in abbinamento a UP rilevanti abilitate alla partecipazione al mercato dei servizi del dispacciamento MSD con lo scopo di migliorare ed incrementare la fornitura di risorse di dispacciamento nel rispetto delle prescrizioni del Codice di rete.
 - le modalità di aggregazione delle UP e delle UC, secondo criteri di aggregazione territoriale coerenti con il modello implementato nell'algoritmo per la selezione delle offerte sul MSD, al fine di non violare in nessun caso i vincoli di rete.
- La delibera prevede che possono essere costituiti aggregati, chiamati Unità Virtuali Abilitate (UVA), in particolare:

- unità virtuali abilitate di produzione (UVAP), nelle quali sono presenti sole unità di produzione non rilevanti (siano esse programmabili o non programmabili), inclusi sistemi di accumulo;
- unità virtuali abilitate di consumo (UVAC), caratterizzate da sole unità di consumo;
- unità virtuali abilitate miste (UVAM), nelle quali sono presenti sia unità di produzione non rilevanti (siano esse programmabili o non programmabili), inclusi i sistemi di accumulo, sia unità di consumo;
- unità virtuali abilitate nodali (UVAN), caratterizzate da unità di produzione rilevanti oggetto di abilitazione volontaria e/o non rilevanti (siano esse programmabili o non programmabili), e unità di consumo, connesse allo stesso nodo della rete di trasmissione nazionale.

Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

I risultati dell'attività scientifica condotta nel PAR 2016-17, relativamente all'anno 2018, sono stati divulgati mediante la partecipazione a congressi nazionali ed internazionali.

Fuel Cells Hybrid Systems For Resilient Microgrids

G. Brunaccini, F. Sergi, D. Aloisio, N. Randazzo, M. Ferraro, and V. Antonucci
HYPOTHESIS XIII - July 24-27, 2018 - Singapore

Fuel cells hybrid systems for resilient microgrids

G. Brunaccini, F. Sergi, D. Aloisio, N. Randazzo, M. Ferraro, V. Antonucci
International Journal of Hydrogen Energy (2019), in press

A two-level Fuzzy Logic Machine based control algorithm for resilient microgrids in ICT applications

Giovanni Brunaccini, Marco Ferraro, Davide Aloisio, Giorgio Dispenza, Nico Randazzo, Francesco Sergi, Vincenzo Antonucci
ELECTRIMACS 2019 – Salerno, Italy, 21st-23rd May 2019