

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

**AFFIDATARIO ENEA**

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

Durata: 36 mesi

Semestre n. 5 – Periodo attività: 01/01/2024 – 30/06/2024

**ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:**

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

L'attività condotta all'interno del WP1 è rivolta verso la sintesi e la caratterizzazione di materiali sostenibili nonché verso studi di processo a ridotto impatto ambientale per sistemi di accumulo elettrochimico sia più maturi o innovativi (es. Li-ione, Li-metallico, Na-ione e batterie redox a flusso) che di frontiera (es. Na-fuso, Metallo-aria). L'attività è finalizzata all'individuazione di soluzioni che siano migliorative della prestazione di cella sia a livello tecnologico che ambientale, nell'intento di contribuire a sviluppare la batteria sostenibile del futuro attraverso scelte più consapevoli nel rispetto di una economia circolare. Nell'ambito della tematica dello sviluppo delle batterie a ioni sodio i tre gruppi affidatari svolgeranno un'attività congiunta rivolta alla selezione dei materiali anodici e catodici più validi sviluppati all'interno delle rispettive LA e alla definizione di un protocollo condiviso di assemblaggio e test di detti materiali in semicelle. Nello specifico, i materiali condivisi sotto forma di polveri o stese saranno sottoposti a caratterizzazioni elettrochimiche presso i laboratori dei tre enti (Round Robin test). In questo semestre sono proseguite le LA 1.12, 1.15, 1.17 e 1.19 e le LA dei co-beneficiari universitari (LA 1.13, LA 1.20, LA 1.21, LA 1.22, LA 1.23, LA 1.24, LA 1.25, LA 1.26, LA 1.27).

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

l'integrazione efficiente di fonti rinnovabili. Su quest'ultimo argomento si concentra l'attività della LA 2.15 portata avanti da un co-beneficiario di ENEA.

Il WP3 tratta gli aspetti legati alla sostenibilità ambientale, economica e sociale dei sistemi di accumulo elettrochimico trattati nei due WP tecnici (WP1 e WP2) con analisi che rispondono ai seguenti tre obiettivi generali: 1) analisi di Life Cycle Assessment (LCA) e Life Cycle Costing (LCC); 2) analisi di un approvvigionamento sostenibile di materiali critici per le tecnologie della transizione energetica, con focus sulla filiera delle batterie; 3) analisi socio-economica della filiera di produzione di batterie in Italia. Da M24 a M30 le LA 3.5 e LA 3.6 hanno proseguito le loro attività secondo le previsioni.

Riguardo all'accumulo termico WP4 sono proseguite le linee di attività riguardanti l'accumulo termico a bassa, media ed alta temperatura, come brevemente descritto nella cartella sottostante.

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

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

| ATTIVITA' SVOLTE             |  |
|------------------------------|--|
| AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO | SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO   |
| ENEA                         | <p><b>WP1</b></p> <p>LA1.12: Questa linea di attività riguarda lo studio e l'ottimizzazione di materiali avanzati per le batterie Li-ione. In continuità con il semestre precedente, l'attività sui materiali catodici di tipo Li-rich si è focalizzata sull'utilizzo di metodi di sintesi alternativi alla combustione a partire da nitrati. In aggiunta al metodo solvotermale investigato nello scorso semestre, è stato studiato una sintesi a stato solido, che ha previsto l'utilizzo di un mulino planetario ad elevata energia prima del processo termico a 900°C. Nello specifico, sono stati preparati diversi campioni a partire da ossidi o da carbonati dei metalli costituenti e sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico ed elettrochimico.</p> <p><b>Manufacturing:</b></p> <p>A seguito dei risultati ottenuti sulle polveri commerciali di LiNMC (Ni:Mn:Co nei rapporti 1:1:1 e 8:1:1), nel primo semestre del 2024, l'attività è stata dedicata alla produzione e ottimizzazione dell'inchiostro a base delle polveri sopracitate. Sono stati realizzati numerosi elettrodi a composizione di inchiostro variabile in cui sono stati testati due leganti, CMC e SBR, usati in proporzioni diverse.</p> |

|  |   |
|--|---|
|  | <p>Per quanto riguarda la stampa rotocalco è stato effettuato lo studio di inchiostri a base di ossido misto di Litio (Litio Nichel Manganese Cobalto Ossido) ad elevate prestazioni, utilizzando come legante CMC e come solvente principale acqua. A tale scopo s'è reso necessario utilizzare una miscela di carboni super P e KJB. Gli inchiostri prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista reologico per individuare, anche attraverso il metodo del Capillary Number, i parametri migliori per realizzare le stampe rotocalco di nastri catodici.</p> <p>Sono state determinate le condizioni per la caratterizzazione dei catodi stampati rotocalco a base di LFP "large area" e sono stati ottenuti risultati preliminari. Ulteriori test sono in corso e saranno effettuati per valutare la riproducibilità delle performance dei campioni "large area".</p> <p>LA 1.15: Sono stati effettuati test elettrochimici sui materiali sintetizzati e caratterizzati nel semestre precedente. Sono in corso ciclazioni galvanostatiche sui 4 catodi sintetizzati nell'intervallo 1.5V-4.5V a 0.1C e 1C. Sono in corso test di ritenzione di capacità a differenti C rate. Sono inoltre in corso voltammetrie cicliche sui 4 materiali.</p> <p>Per quanto riguarda lo studio di Hard Carbon come anodi per batterie sodio-ione, in questo semestre si sono preparate diverse stese elettrodeiche usando Hard Carbon commerciali per ottimizzarne la preparativa (test in CMC o in PVdF) al fine di migliorarne le prestazioni elettrochimiche e individuare un buon benchmark. I test elettrochimici hanno coinvolto HC commerciali ottenuti in presenza di dopante, HC presodati e HC sottoposti a irraggiamento gamma a diversi dosaggi.</p> <p>Manufacturing:</p> <p>L'attività è stata incentrata sia sull'ottimizzazione delle polveri catodiche in semicelle al teflon vs Na sia sulla realizzazione di nastri anodici a base di hard carbon che sono stati realizzati nel nostro laboratorio tramite un processo di pirolisi in vuoto.</p> <p>Nel caso di questi ultimi è stato necessario anche un lavoro di ottimizzazione che ha coinvolto parametri come la granulometria per la realizzazione di stese elettrodeiche con CMC della quale è stata ottimizzata la quantità e la procedura di inserimento nel processo di produzione dell'inchiostro.</p> <p>Per quanto riguarda la stampa rotocalco, sono stati stampati nastri anodici usando come materiale attivo l'Hard Carbon commerciale BHC-300, come legante CMC, come conduttore elettrico carbone Super P e come solvente una miscela di acqua e isopropanolo (90-10 wt%/wt%). I nastri anodici sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico, attraverso microscopia a scansione elettronica, e dal punto di vista elettrochimico mediante ciclazione in semicella verso Na.</p> <p>LA1.17: Sono proseguite le attività di caratterizzazione di campioni di materiali prodotti nell'ambito del Progetto e di aggiornamento della strumentazione. Si sono svolte riunioni anche con la partecipazione di colleghi coinvolti nella sintesi dei materiali allo scopo di favorire il confronto e valutare i risultati sperimentali.</p> <p>LA1.19: L'indagine delle nanogabbie BN è proseguita con il calcolo dell'effetto dell'incapsulamento di alogeni diatomici (<math>\text{Cl}_2</math>, <math>\text{Br}_2</math> and <math>\text{I}_2</math>) sull'interazione delle nanocapsule <math>\text{B}_{24}\text{N}_{24}</math> con il catione divalente <math>\text{Mg}^{2+}</math>. In particolare, per prevedere se queste nanostrutture BN potrebbero essere elettrodi negativi adatti per batterie agli ioni di magnesio, sono state</p> |
|--|---|

calcolate per ciascun sistema le proprietà strutturali, vibrazionali ed elettroniche, nonché l'energia di interazione e la tensione della cella, importante per le applicazioni, evidenziandone differenze e somiglianze.

### **WP3**

LA3.5: Questa linea di attività è dedicata alla costruzione di un modello di unit commitment and economic dispatch (UED) del sistema elettrico italiano, per poter individuare il potenziale ruolo che possono svolgere le tecnologie di accumulo. Un altro aspetto rilevante, al fine di valutare il potenziale tecnico-economico degli stoccaggi in un'ottica di sistema energetico, riguarda l'integrazione (mediante soft-link) tra il modello del dispacciamento e un modello dell'intero sistema energetico italiano sviluppato da ENEA (TIMES-Italia). Inoltre, la stessa LA si pone l'obiettivo di fare una valutazione di massima della sostenibilità ambientale, in termini di carbon footprint, delle stesse tecnologie di accumulo prese in considerazione nella suite modellistica sopra citata. Da M24 a M30 sono stati analizzati i primi risultati ottenuti dalle simulazioni e si è messa a punto una metodologia di analisi.

### **WP4**

LA4.3:

sono proseguite le attività di modellazione del ciclo di potenza integrato con un sistema di accumulo a bassa temperatura in stretta collaborazione con UniRM3 che ha concluso il pre-design di tutte le turbomacchine ed è iniziato il primo loop di simulazione numerica CFD.

LA4.4:

Sono proseguite le attività riguardanti il capitolato tecnico per la realizzazione del prototipo del sistema di accumulo freddo e della sua test-facility con la specifica e la realizzazione dei componenti chiave.

LA4.7:

Sono stati installati sull'apparecchiatura ATES i prototipi cementizi contenenti il 10%wt di materiale a cambiamento di fase in grado di assorbire sia energia termica che elettrica. È stato messo a punto ed installato su ATES l'alimentatore da circa 25 kW (640V x 40A). È stato realizzato l'interfaccia uomo/macchina in LabView per la gestione ed il controllo dell'impianto stesso. Sono stati installati i nuovi scambiatori di calore sull'impianto Solteca3: uno per il riscaldamento per effetto Joule fino a 25 kW, in grado di utilizzare il già menzionato alimentatore, e l'altro per il raffreddamento del fluido termovettore (Therminol 66) tramite un aerotermo.

È stata eseguita la prima serie di test sperimentali per la caratterizzazione termica del materiale cemento realizzato con 9 miscele diverse di cementi realizzati al variare del contenuto di fibre metalliche e nano-incapsulati PCM. La stima della conducibilità termica è stata effettuata per differenti dati di temperatura da Tambiente fino a 150°C, tramite il sistema HotDisk che implementa il metodo Transient Plate Source (TPS), che è alla base della metodica ISO / DIS 22007-2. Le stime risultanti dal primo set di dati a 23.7°C per il campione con miscela n.2, hanno mostrato un valore medio di conducibilità termica pari a 1.65 W/m K, diffusività termica 0.82 mm<sup>2</sup>/sec e calore specifico pari a 2.05 MJ/ m<sup>3</sup> K. Sempre per lo stesso campione a 100°C si è ottenuto 2.27 W/m K per la conducibilità

termica,  $0.914 \text{ mm}^2/\text{s}$  ed  $2.55 \text{ MJ/ m}^3 \text{ K}$  per il calore specifico. In entrambi i casi, l'aumento di temperatura tra l'ambiente ed il campione, a seguito dell'impulso termico del sensore, è lo stesso ed è pari a  $3.8^\circ\text{C}$ . Nel secondo semestre sarà completato il set delle misure per tutte le miscele e saranno analizzati i risultati complessivi.

LA4.8:

A gennaio 2024, è stata eseguita la consegna del granulatore spray acquistato, con associata l'installazione, la calibrazione, il collaudo e lo svolgimento del corso formativo per gli operatori. Le attività che prevedevano l'assemblaggio, l'installazione e il collaudo del set-up sperimentale del reattore e dei sistemi di controllo sono state proseguite, mediante frequenti scambi con il fornitore per la ri-definizione delle specifiche del reattore e delle valvole di sicurezza dell'impianto. Per le attività relative alla determinazione delle condizioni operative ottimali di carica e di scarica termica ai fini dell'incremento della resa di reazione dei due sistemi TCM in esame (e conseguentemente della densità di accumulo termico), sono state effettuate simulazioni basate sul modello di calcolo definito nell'attività LA4.6. E' stata definita la programmata di temperatura più adeguata per il raggiungimento dell'obiettivo relativo alla valutazione della stabilità chimica delle polveri sottoposte al ciclaggio attraverso la post-caratterizzazione in termobilancia

## **WP5**

LA5.2:

Nel quinto semestre di progetto le attività riguardanti il supporto a istituzioni e stakeholder in tutte le iniziative del settore sono andate avanti, sempre attraverso la partecipazione attiva a meeting, discussioni e lavori delle numerose iniziative riguardanti i sistemi d'accumulo (la piattaforma ETIP BatteRIES Europe, le partnership Batt4EU, il Joint Programme Energy Storage di EERA, il TCP Energy Storage di IEA, e l'iniziativa Battery 2030).

Le riunioni di coordinamento tra i tre enti sono proseguite sia in presenza, sia in modalità ibrida.

In questo semestre sono proseguite le riunioni bilaterali in presenza tra ENEA e i suoi co-beneficiari per discutere i primi risultati raggiunti, le prospettive future, come rafforzare le collaborazioni e il flusso di dati e, non ultimo, per conoscere le facilities e tutto il personale coinvolto nel progetto. Questa attività ha portato un notevole miglioramento nella integrazione del progetto perché in molti casi si sono trovate attività da svolgere in sinergia che non erano state contemplate in preventivo ed ha sfociato in un evento in Casaccia (18 aprile 2024) dove sono stati ospitati i rappresentanti dei vari gruppi universitari per discutere l'andamento del progetto e le attività degli ultimi mesi.

Inoltre, sono state eseguite le seguenti attività di disseminazione:

Meeting ENEA – RdS Prog 1.2 PTR 22-24-18 Aprile 2024, Casaccia;

2) "Materials for high temperature thermochemical energy storage" poster al meeting Stories 2024, 3-7 giugno (Roma);

3) "Performance of high-temperature thermochemical systems based on

|                       |  |
|-----------------------|--|
|                       | carbonates and mixed oxides in fluidized bed reactors.” Oral presentation ad Enerstock, Lione 5-7 luglio 2024.   |
| UNIRM1 SBAI SC - WP1  | LA1.13: Nel corso del semestre, gli aerogel microstrutturati già ottenuti dalla lolla di riso nel semestre precedente sono stati utilizzati come elettrodi in supercapacitori. I dispositivi sono stati assemblati in celle a T in configurazione simmetrica, utilizzando come elettroliti soluzioni acquose di basi forti a diverse concentrazioni (KOH o NaOH, 6 M o 1 M). La caratterizzazione elettrochimica condotta tramite voltammetrie cicliche e prove di carica/scarica in galvanostatica ha evidenziato come l’elettrolita meno blando (i.e. KOH 6 M) garantisca al sistema stabilità, lunga durata ed elevata capacità.  |
| UNIRM2 DIF PL – WP1   | LA1.20: Nel secondo semestre è stata investigata al livello strutturale ed elettronico sia la manganite co-drogata con Ni e Fe, che quella con Li e Mg. I calcoli ad un livello di teoria GGA + U hanno richiesto in primo luogo la valutazione autoconsistente dei parametri U di Hubbard per ogni metallo della prima serie di transizione presente in ciascuna struttura sodiata e desodiata. Successivamente è stata calcolata la dispersione spin-polarizzata delle bande ed il potenziale di elettrodo per entrambe le stechiometrie; contestualmente è stato portato a termine lo stesso tipo di indagine sulla manganite pristina e su quella drogata solo con Ni. È a buon punto lo studio, attraverso il metodo NEB, della barriera di diffusione del sodio all’interno di questi ossidi lamellari.  |
| UNINA DISCH PV – WP1  | LA1.21: Simulazioni multiscala di interfacce eterogenee elettrodo-elettrolita in batterie di terza generazione.<br>L'attività svolta da UniNA ha riguardato due interfacce del litio metallo con elettroliti: (1) abbiamo studiato un elettrolita organico usato come additivo per la formazione di SEI artificiale (carbonato di vinilene, VC) e la sua interazione con il litio metallico, includendo nella simulazione più molecole di VC in modo sequenziale, al fine di ottenere un modello per la formazione del poli-VC; (2) abbiamo inoltre iniziato a studiare l'interazione di un polimero usato come elettrolita (PEO) con il litio metallico, in questa fase sono state iniziate le simulazioni di dinamica molecolare ab inizio al fine di trovare le configurazioni più stabili del PEO su Litio metallo, e costituire una banca data di traiettorie utili al fine di ottenere campi di forza di meccanica molecolare per simulazioni a larga scala. |
| POLITO DISAT LE – WP1 | LA1.22: Questa linea di attività riguarda lo studio e l’ottimizzazione dei sistemi a base polimerica (fotoreticolati e non) tramite aggiunta di additivi specifici che garantiscano buone proprietà meccaniche, interfacce stabili con i materiali elettrodici ed elevate conducibilità ioniche ( $\geq 0.1$ mS/cm a 20 °C) e compatibilità all’interfaccia con catodi ad alto voltaggio ( $\geq 4.3$ V) e anodi ad alligazione o a litio metallico. Nei primi sei mesi sono iniziati i primi test di compositi a base di ossido di polietilene (PEO) e policarbonati (PC), con i primi test per valutare la conducibilità ionica ( $\geq 0.05$ mS/cm a 20 °C) dei sistemi sviluppati e la loro stabilità elettrochimica ( $\geq 4.3$ V). Le attività svolte si sono focalizzate sull’identificazione della composizione ottimale tra PEO e PC utilizzando due tipi di policarbonati, polietilene carbonato (PEC) e polipropilene                                  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
|                       | carbonato (PPC), in una matrice a base di PEO. Sono stati studiati diversi pesi molecolari di PEO (400.000 g/mol e 4.000.000 g/mol) e composizioni (0%, 30%, 50%, 70% e 100% di PEO) per ottimizzare le proprietà finali dell'elettrolita polimerico, come cristallinità, finestra di stabilità elettrochimica e conducibilità. Il polimero misto è stato prodotto con successo utilizzando un mini-compounder, permettendo una miscelazione omogenea senza l'uso di solventi organici e con un processo facilmente scalabile per applicazioni industriali.   |
| UNIBO DICH RB – WP1   | <p>LA1.23: Questa linea di ricerca, nelle sue tre sezioni, si dedica al completamento <b>Elettroliti a base di carbonati organici con additivi</b> in cui è stato studiato l'effetto dell'ammonio esafluorofosfato sull'interfase litio-elettrolita. Tale studio è stato completato con misure XPS e di <i>pit distribution</i> tramite micrografie SEM<sup>[1]</sup>. Nella sezione riguardante i <b>Separatori sostenibili</b>, è stata necessaria la selezione di un altro polimero da miscelare con il chitosano per le proprietà ed è stato scelto l'etilene vinile alcol (EVOH). La miscela di questi polimeri è stata lavorata tramite inversione di fase, tecnica ampiamente utilizzata in ambito industriale per ottenere membrane. La linea relativa agli <b>Elettroliti polimerici gel</b> è stata portata avanti conducendo i primi test elettrochimici sui due elettroliti solidi. I test condotti sul sistema poliacrilonitrile-polidiossolano ha evidenziato l'instabilità del poliacrilonitrile in sistemi contenuti litio metallico. A tal proposito è necessario selezionare un nuovo scaffold polimerico in cui far avvenire la polimerizzazione in situ del diossolano.</p> <p>[1] G. Lacarbonara, M. Sadd, J. Rizell, L. Bargnesi, A. Matic, C. Arbizzani J. Colloid Interface Sci., 669 (2024) 699-711.</p> |
| UNIRM1 DICH BR – WP1  | LA1.24: Nel secondo semestre di attività sono state svolte indagini sperimentali volte all'ottimizzazione della formulazione e manifattura per elettrodi anodeless per celle al sodio metallico che consenta la produzione di elettrodi supportati porosi. Nello specifico sono state investigate delle formulazioni innovative basati su strutture porose a base di Carbon black in blend compositi con siliciuri di sodio dispersi in matrici a base di silicati di sodio. I coating su portacorrente in alluminio sono stati formulati utilizzando due differenti polimeri (PEO e PVDF) al fine di valutare come le differenti attività meccaniche influenzano le corrispondenti attività elettrochimiche. Gli elettrodi anodeless sono stati testati in test preliminari elettrochimici in semicelle aprotiche al sodio.  |
| UNICAM SSTCH NB – WP1 | LA1.25: Questa linea di attività riguarda lo studio di catodi a base di Analoghi di Blu di Prussia (PBA) per batterie Na-ione tramite ottimizzazione del processo di sintesi e della struttura cristallina. Nel periodo di attività del secondo semestre, sono stati selezionati due agenti chelanti (acetilacetone e acido acetilsalicilico) a partire dalle attività svolte nel precedente semestre, realizzando due Bianchi di Prussia (PW) a base di Fe/Mn con struttura cristallina romboedrica e a basso contenuto di acqua strutturale. Le prestazioni dei materiali sono state valutate in semicella, e sono state effettuate caratterizzazioni avanzate sul catodo con migliori performance, per valutare la possibile applicazione in cella completa prevista nell'ultimo semestre di attività.   |

|                       |  |
|-----------------------|--|
| POLITO DISAT FR – WP1 | LA 1.26: Preparazione di elettroliti gel polimerici da fonti biorinnovabili per batterie Li aria. Questa linea di ricerca riguarda lo sviluppo di organo-gel (OG) tramite fotopolimerizzazione UV a partire da sostanze bio e rinnovabili per applicazioni nelle celle litio aria. Nel semestre sono state preparati elettroliti polimerici gel (GelMA) tramite metacrilazione della gelatina, con un processo di fotopolimerizzazione radicalica-UV, da utilizzare nelle celle Li-O <sub>2</sub> . Le membrane sono caratterizzate da una bassa resistenza interfacciale, alti numeri di trasporto dello ione litio ( $t_{Li^+}=0.54$ ) ed elevate conducibilità ioniche a 20°C (2.5 mS cm <sup>-1</sup> ); caratteristiche che hanno permesso di ottenere 100 cicli di carica e scarica a 0.2 mAhcm <sup>-2</sup> .  |
| UNIRM1 HYECO NV – WP1 | LA1.27: Elettroliti innovativi a base di liquidi ionici green. Nel secondo semestre di attività è stata ottimizzata la sintesi in acqua del precursore N-etossietil-N-metilpiperidinio (Pip <sub>1,202</sub> ) con una resa del processo di quaternarizzazione superiore al 90%, evitando l'uso di solventi organici. L'esito della reazione è stato confermato tramite analisi <sup>1</sup> H-NMR. Il catione Pip <sub>1,202</sub> è stato combinato con gli anioni bis(ossalato borato) (BOB) e difluoro ossalato borato (DFOB) per ottenere i liquidi ionici (IL) d'interesse: Pip <sub>1,202</sub> BOB e Pip <sub>1,202</sub> DFOB. Le proprietà termiche e strutturali di tali liquidi ionici sono state investigate tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC), termogravimetria (TGA) e spettroscopia infrarossa (ATR-FTIR). Sono stati condotti test preliminari di solubilità dei liquidi ionici nell'elettrolita commerciale LP30, costituito da 1M LiPF <sub>6</sub> in etilen carbonato:dimetil carbonato (EC:DMC 1:1 vol.), per la realizzazione delle miscele ibride LP30-IL volte all'utilizzo in celle al litio con catodi ad alto potenziale/alta capacità. |
| UNIRM2 DIII ML – WP2  | LA2.15 Questa linea di attività prevede lo studio di sistemi stazionari ibridi per lo stoccaggio – elettrochimico e termico – per l'integrazione efficiente delle fonti rinnovabili. Nei secondi sei mesi si è proseguito il lavoro di implementazione del modello complessivo e strategie di controllo relative.  |
| UNIBO DICH SV – WP3   | LA3.6: La linea di attività si concentra sul “design for recycling” e quindi sulla definizione di processi produttivi sostenibili di materiali elettrodici di LIB focalizzandosi sulla produzione di elettrodi recuperabili tramite riciclo diretto. Nel secondo semestre è stata sviluppata la produzione di elettrodi con leganti che permettono il recupero diretto delle polveri attive a fine vita o da scarti di produzione con semplice trattamento acquoso. In particolare, è stato valutato l'utilizzo di un composito a base di pullulano e del polimero conduttore PEDOT:PSS per diminuire e/o eliminare la frazione carboniosa difficilmente separabile nella black mass recuperata.   |
| UNIPG WP4             | LA4.10: Nell'ambito delle attività previste dal PTR2022-2024, relativamente al Progetto Integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico, l'Università degli Studi di Perugia (UNIPG) sta collaborando con l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA). In particolare, dando seguito alle attività svolte durante il secondo semestre 2023, nel primo semestre del 2024 è stata completata l'Attività 3 ed è iniziato lo sviluppo delle Attività 4, 5, 6 previste dalla Linea di Attività 10 relative al work Package 4 (LA4.10). L'Attività 3, riguardante le malte auto-riscaldanti (SHM) per applicazioni power to heat è stata completata. Le formulazioni SHM prodotte con  |



|              |   |
|--------------|---|
|              | <p>diversi filler carboniosi (nanotubi di carbonio MWCNT, fibra di carbonio, grafite, nerofumo) sono state caratterizzate con test di conducibilità elettrica. Per le tipologie di fillers migliori sono state sperimentate diverse formulazioni e miscele ibride con più fillers diversi. I materiali SHM più promettenti sono stati sottoposti a test di riscaldamento dissipativo. I risultati hanno mostrato, per diversi materiali, conducibilità elettrica di due e tre ordini di grandezza superiori rispetto alla referenza (Test a 2.5V: <math>s_{ref}=6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}</math>; <math>s_{3CNT}=5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}</math>; <math>s_{G10KS}=7 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}</math>; <math>s_{CB15}=13 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}</math>; <math>s_{CB25}=14 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}</math>) e gradienti termici di alcuni gradi/ora anche con bassi consumi elettrici. Sono stati effettuati test di conducibilità elettrica riscaldando i campioni a 300 °C e misurando nuovamente la conducibilità; i risultati ottenuti sono stati comparabili e, in alcuni casi migliori, rispetto ai test a temperatura ambiente. Si è conclusa l'Attività 3 utilizzando i risultati per lo sviluppo dell'attività 4.</p> <p>L'inizio dell'<b>Attività 4</b> ha beneficiato dei risultati ottenuti con le SHM della precedente attività. Tuttavia, l'aggiunta di inerti di diversa natura e dimensione rispetto alle malte ha modificato in negativo le prestazioni dei calcestruzzi autoriscaldanti (SHCLS). È iniziato lo studio di materiali adatti a compensare il drop of performance sia valutando l'utilizzo di fillers con funzione di ponte elettrico che di inerti meno interferenti con i percorsi conduttivi. Tale attività continuerà nel secondo semestre 2024.</p> <p>Il primo trimestre dell'<b>Attività 5, ricadente</b> in questo semestre, è stato dedicato allo studio ed alla reperibilità di materiali conduttivi atti a migliorare l'accoppiamento tra tubi metallici di trasporto dei fluidi di scambio termico ed il blocco di scambio calore in calcestruzzo. Le necessità termiche e dilatometriche dei materiali da accoppiare hanno orientato la scelta verso materiali elastomerici per alte temperature: possibili candidate sono le gomme fluoroelastomeriche (es. Viton group), i sistemi poliuretanici elastomerici aromatici (polioli+ isocianati aromatici es. Baytec+ Desmodur group) o sistemi ibridi a base di diisocianati naftalenici + polioli poliestere modificati con reticolanti vulcanizzabili (es. Vulkollan group). Tali sistemi possono eventualmente essere modificati con filler conduttivi per migliorarne specificamente alcune proprietà. L'attività 5 continuerà nel secondo semestre 2024.</p> <p>Lo studio LCA previsto dall'<b>Attività 6</b> ha avuto inizio con l'analisi delle miscele attive dei materiali. Sono state analizzati alcuni moduli dell'elemento attivo in attesa di completare la definizione dei materiali e dei processi impiegati che si definirà nel secondo semestre del 2024.</p> <p>In conclusione, tutte le attività previste per questo primo semestre 2024 sono state sviluppate coerentemente, sia in termini di specifiche che di tempistica, relativamente a questa LA.</p> |
| UNIPD<br>WP4 | <p>LA4.11: In questo periodo si è affrontato il problema dell'effetto che l'introduzione dei materiali a cambiamento di fase hanno sulla prestazione complessiva dell'elemento di accumulo.</p> <p>Le mescole con l'introduzione di PCM hanno sviluppato un aumento della temperatura con una curva meno ripida, con vantaggi in termini di fessurazione e danneggiamento del calcestruzzo. L'integrazione di alte percentuali di PCM nella matrice del calcestruzzo potrebbe ridurre la sua resistenza alla compressione e altre proprietà meccaniche, ma non comporta problemi strutturali per lo studio attuale. Il sistema di accumulo di calore, infatti, dovrebbe funzionare come integrato in un vero impianto;</p>  |

|                 |  |
|-----------------|--|
|                 | <p>quindi, deve solo supportare il suo peso proprio, senza ulteriori stress aggiuntivi.</p> <p>È stata analizzata anche l'efficienza termica teorica delle diverse mescole, sottoposte alle medesime condizioni di analisi. L'efficienza termica diminuisce con l'aumento della percentuale di PCM nel calcestruzzo, poiché il valore di energia massima teorica cresce significativamente. A temperature elevate, una maggiore quantità di calore si disperde nell'ambiente, specialmente durante il raffreddamento, a causa del maggior flusso termico complessivo. Da un punto di vista prestazionale, quindi, risulterebbe fuorviante concentrarsi esclusivamente sull'efficienza e non sull'effettivo calore accumulato o ceduto.</p> <p>Relativamente all'applicazione in fase di sviluppo per la rappresentazione del comportamento dei moduli di accumulo, a parametri concentrati, che accoppiano elementi di calcestruzzo e PCM, in questo periodo è terminata l'implementazione dei due elementi all'interno del solutore transitorio. Possono quindi essere definiti moduli collegando in serie e/o in parallelo, sia elementi a base cementizia (sviluppati dall'Università di Padova) che elementi a cambiamento di fase (sviluppati dall'Università di Foggia). Sono stati definiti gli output grafici del modello, da visualizzare in ambiente GiD, e sono iniziati i test di verifica del codice.</p> |
| UniFG<br>WP4    | <p>LA4.17: sono iniziate le attività di analisi numerica per l'ottimizzazione del numero, dimensioni e orientamento delle alette di un tubo di scambio termico di un sistema LHTES per identificare la migliore configurazione in vista di un incremento della diffusività termica nel PCM e limitare la quantità di acciaio utilizzato.</p>   |
| UNIBA<br>WP4    | <p>LA4.14: sono proseguite le attività per la valutazione delle potenzialità commerciali del sistema di accumulo a media temperatura a livello industriale, con la valutazione del profilo di prelievo termico ed elettrico, considerando anche uno scenario di costi orari dell'energia. In questo periodo ci si è soffermati sul caso di studio che assume lo scenario di utilizzo di un impianto fotovoltaico presso lo stabilimento per la produzione di elettricità e copertura del fabbisogno di calore, attraverso un sistema di power to heat ed accumulo a calore sensibile a media temperatura.</p>  |
| UNIROMA1<br>WP4 | <p>LA4.18: Relativamente al prototipo del dispositivo per la stima della conducibilità termica di fluidi ad alta temperatura, realizzato nei laboratori del C.R. ENEA Casaccia durante il PTR precedente, il lavoro di simulazione svolto ha riguardato:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Nuova verifica sulla validità del modello unidimensionale, controllando le linee di livello della temperatura e l'effettiva minimizzazione dei moti convettivi, con un fluido termico differente del Solar Salt (PCM) impiegato precedentemente. Per queste prove è stato impiegato un olio termico commerciale, il Therminol® 66, questo perché un fluido come l'olio diatermico può essere impiegato come fluido campione per le prove sperimentali di taratura della cella di misura.</li> <li>2) È stata approfondita l'influenza delle condizioni operative, quali potenza termica dissipata dall'elemento scaldante e la posizione delle sonde di temperatura, sia per il Solar Salt (PCM) che per</li> </ol>   |

|                         |  |
|-------------------------|--|
|                         | <p>l'olio diatermico, al fine di vedere come questi influenzino l'affidabilità dei risultati e come la loro configurazione possa eventualmente essere ottimizzata.</p> <p>3) La nuova geometria del prototipo fa sì che le celle di misura, e quindi i flussi termici, non siano più simmetriche rispetto all'elemento scaldante. I risultati delle simulazioni sono stati analizzati con attenzione e sono state proposte delle strategie di ottimizzazione al fine di ottenere risultati anche più soddisfacenti. Si è visto come la caratteristica che più di tutte ha un impatto sulla precisione del risultato è la posizione lungo <math>r</math> delle sonde di temperatura.</p> <p>È stata necessaria l'aggiunta di due sonde di temperatura alle interfacce quarzo/rame, in maniera tale da poter ricavare la ripartizione dei flussi termici indipendentemente dalle condizioni operative e dal fluido impiegato.</p> <p>LA4.19: relativamente all'analisi tecnico-economica di un processo di stoccaggio termochimico in reattori a letto fluidizzato, è stato utilizzato il modello semplificato sviluppato nel corso della precedente annualità per valutare il comportamento di reattori a letto fluidizzato in fase di scarica, ipotizzando un'altezza del letto solido costante e pari a quella raggiunta una volta fluidizzato il letto, ovvero trascurando il transitorio iniziale. Il comportamento del reattore è stato valutato considerando diverse dimensioni del reattore e masse di solido caricate. Le performance sono state valutate in termini di temperatura di uscita del gas, rendimento e densità energetica.</p> |
| <p>UNIROMA2<br/>WP4</p> | <p>LA4.20: è stato effettuato un lavoro di ottimizzazione delle performance sullo spinello di formula generale <math>MnAl_2O_4</math>, sintetizzato e caratterizzato nella precedente fase di questa attività. La scelta del metodo di sintesi era stata fatta durante la precedente linea WP2 LA4.14 sulla base di una migliore risposta alla ciclazione dello spinello, e dall'ottenimento di una morfologia molto porosa con una elevata area superficiale. In particolare, il lavoro svolto nel periodo in oggetto è stato il seguente:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Produzione e consegna di 20g di spinello, da utilizzare per le prove di pelletizzazione presso l'ENEA.</li> <li>- Studio dell'effetto dell'aggiunta di altri metalli nei siti A o B della struttura dello spinello, con lo scopo di aumentare la resa sui cicli di carica e scarica e, conseguentemente, l'entalpia apparente di reazione.</li> <li>- Ricerca sui migliori sistemi di sintesi per supportare e disperdere gli ossidi misti sintetizzati su un supporto di allumina, in maniera da migliorare le cinetiche di reazione, la stabilità chimica e morfologica ed aumentarne la stabilità sui cicli carica/scarica, per l'utilizzo in un reattore a letto fluidizzato.</li> </ul>  |
| <p>UNIRM3<br/>WP4</p>   | <p>LA4.9: Si è concluso il pre-design di tutte le turbomacchine ed è iniziato il primo loop di simulazione numerica CFD. Le simulazioni CFD fin qui eseguite hanno dato buon esito in ordine all'impostazione preliminare delle turbomacchine. Per alcune turbomacchine l'analisi CFD è stata condotta sui punti di funzionamento estremali definiti dagli stati dimensionali forniti da ENEA nei semestri precedenti con risultati che, seppur parziali, sembrano confermare la fattibilità della strategia di</p>  |

|  |                     |
|--|---------------------|
|  | controllo adottata. |
|--|---------------------|