

Ricerca di Sistema elettrico



Report RT-1.02-4.20: Stabilità chimica e morfologica dei sistemi termochimici ottimizzati per l'utilizzo in letti fluidizzati.

Cadia D'Ottavi, Matteo Battaglia, Silvia Licocchia

Stabilità chimica e morfologica dei sistemi termochimici ottimizzati per l'utilizzo in letti fluidizzati

Cadia D'Ottavi, Matteo Battaglia, Silvia Licoccia

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.

Linea di attività: LA 4.20

Responsabile del Progetto: Vincenzo Antonucci, CNR

Responsabile per ENEA del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Raffaele Liberatore, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Silvia Licoccia, Università di Roma Tor Vergata – Centro NAST

Mese inizio previsto: luglio 2023 (M18)

Mese inizio effettivo: luglio 2023 (M18)

Mese fine previsto: dicembre 2024 (M36)

Mese fine effettivo: dicembre 2024 (M36)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti ottenuti.....	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	6
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte.....	6
7.1	Tecniche Strumentali Utilizzate	6
7.2	Test TGA: Prove Termogravimetriche e Stabilità.....	11
7.3	Pre-Caratterizzazione: Microscopia Elettronica (SEM-EDS), Diffrazione (XRD), Analisi Superficiale (BET).	16
7.4	Post-Caratterizzazione: Microscopia Elettronica (SEM), Diffratometro (XRD), Analisi Superficie Specifica (BET).....	20
7.5	Conclusioni	23
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	23
9	Pubblicazioni scientifiche	23
10	Eventi di disseminazione	23
11	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale.....	24

Indice delle figure

Figura 1 - Schema costruttivo goniometro Bragg Brentano	7
Figura 2 - Diffrattometro Bragg Brentano Philips X'Pert PRO.....	7
Figura 3 - Schema di un cannone SEM ad emissione di campo	8
Figura 4 - SEM TESCAN CLARA e EDS Oxford Instruments ULTIM MAX 170	9
Figura 5 - Schema delle fasi di adsorbimento per la determinazione dell'area superficiale	10
Figura 6 - BET Micromeritics TriStar II PLUS.....	10
Figura 7 - METTLER TOLEDO TGA/DSC 1 Star System.....	11
Figura 8 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Pellet P1 , a Temp. 450°-850°C.....	12
Figura 9 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Pellet P2 , a Temp. 450°-850°C.....	13
Figura 10 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Pellet P3 , a Temp. 450°-850°C.....	13
Figura 11 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Spinello Mn₂Al₂O₄ FF a Temp. 450°- 850°C	14
Figura 12 - Analisi TGA dello Spinello Mn₂Al₂O₄ FF non supportato per la stima del calore di reazione.	15
Figura 13 - Pre-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, Spinello Mn₂Al₂O₄ calcinato tramite metodologia FF	16
Figura 14 - Pre-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, Campione P3 (spettro blu) e Miscela Ossidi (spettro viola).....	17
Figura 15 - Pre-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, Campione P5	17
Figura 16 - Analisi SEM del Campione P3(sx, Magnitudo 568X) e del Campione P5(dx, Magnitudo 200X) dopo sintesi	18
Figura 17 - Analisi EDS su Campione P3 in scansione lineare dopo sintesi	19
Figura 18- Analisi EDS su Campione P3 in mappa dopo sintesi.....	19
Figura 20 - Analisi EDS su Campione P5 in scansione lineare dopo sintesi.....	19
Figura 21 - Analisi EDS su Campione P5 in mappa dopo sintesi	19
Figura 22 - Post-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, Campione P5 post (spettro nero) e pre (spettro blu) ciclaggio.	21
Figura 23 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Pellet P5 dopo Reattore a letto fluido , a Temp. 450°-850°C	21
Figura 24 - Analisi SEM del Campione P5 post Reattore a letto fluido con particolare a destra (Magnitudo 1.5KX)	22

Figura 25 - Analisi EDS su Campione P5 in scansione lineare dopo Reattore a Letto Fluido ... 22
Figura 26 - Analisi EDS su Campione P5 in mappa dopo Reattore a Letto Fluido 22

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Composizione in % in peso delle varie miscele per il processo di pellettizzazione dei diversi campioni considerati 11
Tabella 2 - Confronto caratteristiche e proprietà dello Spinello non supportato, del Campione P3 e del Campione P5..... 15
Tabella 3 - Confronto analisi BET tra i campioni P3, P5 e la polvere di spinello di manganese sintetizzata..... 20
Tabella 4 - Confronto analisi BET tra i campioni P5 pre e post reattore a letto fluidizzato..... 23

1 Risultati attesi

Nella precedente LA 4.16 di questo PTR 2022-2024 sono stati studiati come materiali di accumulo termochimico ossidi misti a struttura spinello, con formula $MnAl_2O_4$ per le loro buone performance e la non tossicità dei precursori utilizzati. Sono state migliorate le rese operative ed è stato introdotto un nuovo metodo di calcinazione "Fast Firing", evitando così la tendenza dell'ossido misto a decomporsi nel caso di raffreddamento su tempi lunghi.

La polvere degli ossidi misti così ottimizzata è stata sottoposta a pellettizzazione e successivamente testata su un sistema a letto fluidizzato da ENEA nella LA 4.8.

Nell'ambito della presente LA 4.20, si prevedeva quindi di ottenere i seguenti risultati:

- Test di caratterizzazione pre e post prove di materiali utilizzati nel reattore a letto fluidizzato, per verificarne le proprietà dei sistemi strutturati selezionati.
- Valutazione della stabilità chimica delle polveri pellettizzate al ciclaggio attraverso la post caratterizzazione mediante prove termogravimetriche.

2 Risultati ottenuti

- Nell'ambito di questa LA 4.20, il Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie & Strumentazione (NAST) ha collaborato con ENEA nel processo di caratterizzazione della polvere di spinello di manganese pellettizzata, secondo la LA 4.8, per migliorarne la stabilità e ottimizzarne le proprietà. A tale scopo, il campione $MnAl_2O_4$ è stato disperso su varie matrici leganti a base di allumina, idrossido di calcio e/o una miscela di ossidi di Magnesio, Potassio e silicati: allumina-idrossido di calcio (P1), allumina-bentonite (P2), miscela di ossidi (P3) e allumina (P4) mediante il metodo di impregnazione per via umida, mescolando i componenti della miscela nelle proporzioni indicate nel successivo paragrafo 7. Il solvente utilizzato è acqua e per i materiali P1 e P4 è stato eseguito un trattamento in muffola a 600 °C in aria.
- Sono state quindi verificate e confrontate le proprietà di tutti sistemi strutturati ottenuti, mediante analisi termogravimetriche (TGA), di porosità (BET) e analisi morfologiche e strutturali tramite XRD e SEM-EDS per scegliere la soluzione migliore da testare nel reattore a letto fluidizzato da ENEA nella LA 4.8.
- Il campione P3 ha mostrato caratteristiche migliori rispetto agli altri sistemi pellettizzati studiati in questa LA; è stato però deciso di continuare il confronto anche con un campione P5, sintetizzato e precedentemente studiato (PTR 2019-2021) come sistema strutturalmente stabile ed efficiente per essere impiegato come storage termochimico.
- Quest'ultimo, alla luce del confronto e dell'analisi delle numerose caratterizzazioni condotte e tenendo conto della densità energetica, della stabilità termica, strutturale e morfologica, è risultato essere comunque la scelta migliore ed è stato utilizzato per le prove sperimentali nell'impianto condotte da ENEA.
- Dopo i test nel reattore a letto fluidizzato, sono state verificate nuovamente le proprietà del materiale strutturato selezionato, attraverso caratterizzazione morfologica e strutturale mediante BET, XRD e SEM-EDS.

- È stata anche validata la stabilità chimica delle polveri pellettizzate utilizzate attraverso una successiva post-caratterizzazione mediante prove termogravimetriche in TGA.

3 Prodotti attesi

Non applicabile per questa LA.

4 Prodotti ottenuti

Non applicabile per questa LA.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non è stato rilevato nessuno scostamento per questa LA tra le attività svolte e i risultati attesi.

6 Sintesi delle attività svolte

Nell'ambito della attuale L.A 4.20, il Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie & Strumentazione (NAST) ha collaborato con ENEA alla scelta e alla preparazione dei materiali per le prove sperimentali sui sistemi redox in esame effettuate nel reattore a letto fluidizzato progettato e realizzato nella LA 4.8.

In particolare, sono stati eseguiti test di caratterizzazione pre-reazione dei sistemi pellettizzati selezionati, basati su prove termogravimetriche in TGA e analisi SEM-EDS, XRD e BET, verificandone le reali performance, la morfologia e la loro stabilità termica al ciclaggio e stabilendo criteri per la scelta del materiale con le migliori prestazioni.

Successivamente, i campioni esausti dopo i test di carica e scarica nel reattore a letto fluidizzato condotti da ENEA, sono stati ulteriormente caratterizzati termicamente in termobilancia (TGA) per studiarne la stabilità ed analizzati via XRD, SEM-EDS e BET per verificarne le proprietà strutturali e morfologiche.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Tecniche Strumentali Utilizzate

Le tecniche strumentali utilizzate in questa LA 4.20 sono state molteplici per uno studio approfondito dei materiali ottenuti.

Diffrazione a Raggi X

La Diffrazione a Raggi X è una tecnica non distruttiva che studia e misura gli effetti dell'interazione tra un fascio di Raggi X e la materia cristallina, permettendo di determinarne la struttura. Il sistema diffrattometrico impiegato è costituito da un goniometro a geometria verticale "Bragg-Brentano" θ - θ , costruttivamente il più performante per le tipologie di materiale analizzato.

In questo apparato, il campione in posizione fissa, orizzontale e planare è posto al centro di un goniometro; il tubo a raggi X è fissato su uno dei due bracci del goniometro a sinistra del campione, mentre il rivelatore è fissato su un braccio a destra del campione. Tubo e rivelatore si muovono lungo l'asse del goniometro con una velocità θ e il campione è posizionato al centro in un apposito porta-campione. Lo schema costruttivo è visualizzato in Figura 1

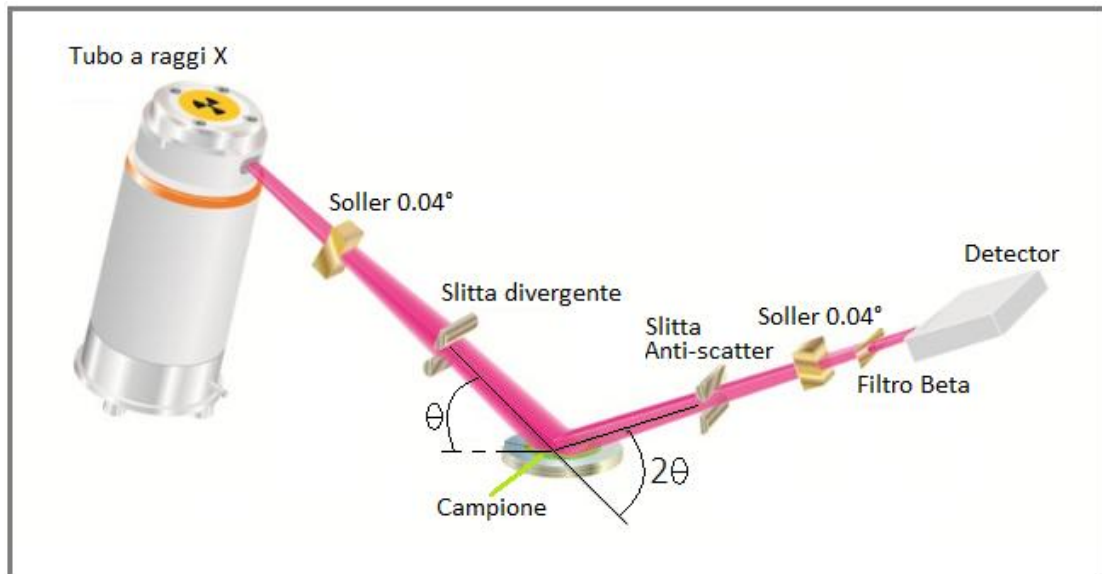


Figura 1 - Schema costruttivo goniometro Bragg Brentano

Il diffrattogramma generato ha sull'asse dell'ascissa (X) il valore dell'angolo di incidenza (2θ) e sull'asse dell'ordinata (Y) il numero di conteggi, ossia l'intensità dei raggi X diffratti nell'unità di tempo (counts/sec).

In questa L.A 4.20, è stato impiegato nello specifico un Diffrattometro per polveri e massivi Phillips X'PERT PRO a elevata sensibilità, illustrato nella Figura 2, per studiare la composizione delle fasi presenti e la struttura cristallina dei materiali sintetizzati nelle diverse fasi del processo.



Figura 2 - Diffrattometro Bragg Brentano Philips X'Pert PRO

Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) accoppiata con sonda EDS

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) è un tipo di microscopio che utilizza come sorgente un fascio di elettroni e sfrutta l'interazione tra il fascio e gli atomi costituenti il materiale in esame. Essendo le lunghezze d'onda comparabili a quelle interatomiche, ad ogni particella di materiale può essere associata un'onda e la lunghezza di questa onda è legata direttamente alla velocità e alla massa della particella stessa.

Si possono ottenere informazioni di tipo morfologico sul campione analizzato e il riconoscimento delle forme cristalline dei suoi costituenti, è molto utilizzata nell'analisi di superfici metalliche o di materiali conduttivi ed è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei su scala microscopica.

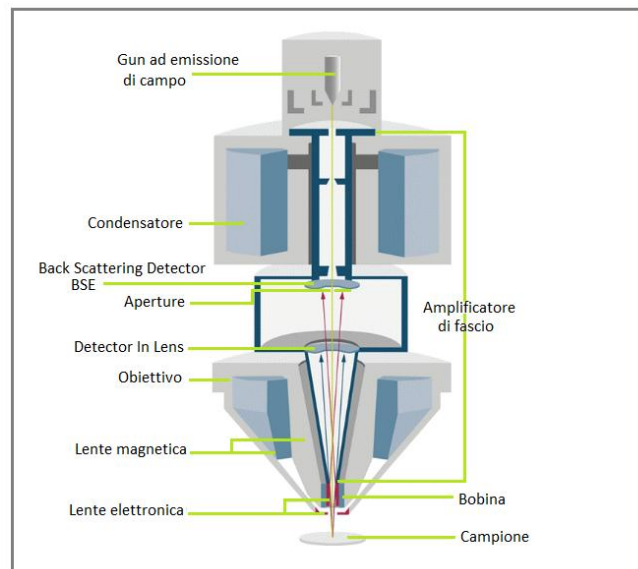


Figura 3 - Schema di un cannone SEM ad emissione di campo

Il fascio di elettroni accelerato viene focalizzato da lenti elettromagnetiche, convogliato su una lente obiettivo e concentrato sulla superficie del campione, come si può vedere nell'immagine di Figura 3 che rappresenta, schematizzato, un cannone SEM.

A tale sistema, in genere, si accoppia un rivelatore a dispersione di energia (EDS) che misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul materiale è in grado di effettuare un'analisi elementare semiquantitativa dei singoli elementi atomici del campione,

In questa L.A 4.20 si è utilizzato un SEM TESCAN CLARA, in Figura 4, accoppiato a una sonda EDS Oxford Instruments mod. ULTIM MAX 17 ad alta efficienza con sensore di 170 mm², che permette di eseguire mappe e analisi anche a bassi kV, condizione essenziale nei materiali poco conduttivi esaminati.



Figura 4 - SEM TESCAN CLARA e EDS Oxford Instruments ULTIM MAX 170

Con la tecnologia SEM-EDS i campioni sintetizzati sono stati analizzati per valutarne la morfologia e la composizione elementare.

BET Area superficiale specifica

L'area superficiale e la porosità sono proprietà fisiche che influenzano le prestazioni e il comportamento di materiali porosi: materiali con peso e volume identici possono infatti differire in termini di attività superficiale e volume di adsorbimento in base alla propria superficie specifica. A tale scopo l'analisi BET risulta essere una metodica chiave nello studio della cinetica e della morfologia dei composti solidi e indica la quantità di superficie disponibile a reagire con l'ambiente circostante, oltre che informazioni riguardo la distribuzione e le dimensioni dei pori.

Le determinazioni dell'area superficiale implicano le condizioni per la creazione di un monostato di molecole di gas nel campione. Estendendo questo processo in modo da consentire al gas di condensare all'interno dei pori, è possibile valutarne la struttura. In Figura 5, viene descritto il procedimento.

All'aumento della pressione il gas condensa a partire dai pori più piccoli (Fase 1), formando un monostato di molecole di gas sulla superficie del campione (Fase 2). La pressione viene fatta aumentare, inizia così la formazione del multistato (Fase 3) fino ad arrivare a saturazione, dove tutti i pori sono riempiti di liquido (Fase 4). A questo punto la pressione del gas viene fatta scendere e i pori svuotati per via dell'evaporazione del gas condensato negli stessi.

La valutazione delle curve di adsorbimento e desorbimento dell'isoterma e l'eventuale pausa dell'isteresi, tra le due, permette di ottenere informazione sulla dimensione, il volume, l'area e la forma dei pori.

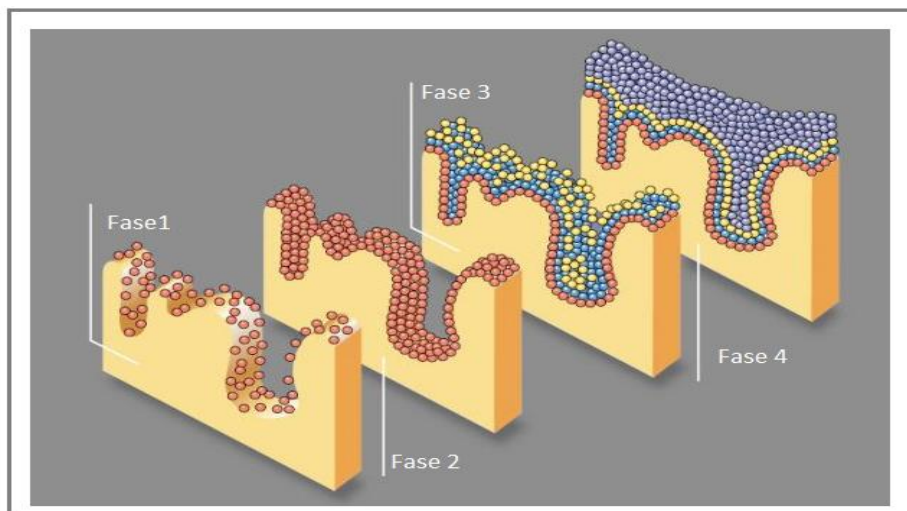


Figura 5 - Schema delle fasi di adsorbimento per la determinazione dell'area superficiale

A questo scopo, per l'analisi dei campioni studiati in questa L.A 4.20 è stato usato il Micromeritics® TriStar II Plus in Figura 6, un analizzatore di porosità e area superficiale completo di apparato di pretrattamento. In particolare, i campioni sono stati preparati con un preriscaldamento a 240 °C per 4 h sotto flusso di azoto per rimuovere le impurità, i solventi o l'acqua adsorbita, per poi essere portati sottovuoto e analizzati misurando il volume di gas adsorbito (nel nostro caso, azoto ed elio) a specifiche pressioni e temperature criogeniche con azoto liquido.



Figura 6 - BET Micromeritics TriStar II PLUS

Infine, ultima importante fase di studio trattata, è la stabilità del campione a mantenere le proprie caratteristiche morfologiche-strutturali e termochimiche. A tale scopo, è stata utilizzata l'analisi termogravimetrica (TGA), un metodo di analisi termica nel quale la massa del campione viene stimata rispetto al tempo e in funzione della temperatura. Si può eseguire in isoterma o in rampa di temperatura, se si vuole analizzare il comportamento del materiale in riscaldamento/raffreddamento, in condizioni di atmosfera controllata, inerte, riducente od ossidante. Il risultato di tale analisi, indicato come termogramma, è un grafico nel quale viene

riportata sull'ordinata la variazione di peso oppure la variazione di calore assorbito o emesso; mentre sull'ascissa viene riportato il tempo e/o la temperatura.

La caratterizzazione termica di questi sistemi è molto importante per valutare sia la resistenza alla degradazione, in funzione del tempo e/o della temperatura, che la complessiva stabilità termica del materiale, inoltre fornisce informazioni utili riguardo fenomeni fisici come le reazioni solido-gas (ossidazione e riduzione). Grazie anche al design dei sensori termici presenti nella camera di misura si è in grado anche di effettuare un'analisi di calorimetria differenziale (DSC), utile per lo studio dell'entalpia di reazione.

Le analisi sui campioni sono state eseguite con uno strumento METTLER-TOLEDO TGA/DSC 1 Star System, mostrato in Figura 7.

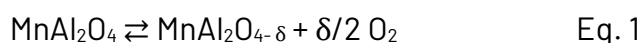


Figura 7 - METTLER TOLEDO TGA/DSC 1 Star System

Per quantificare la frazione di metalli all'interno dello spinello, è stata utilizzata la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES "Agilent 4210").

7.2 Test TGA: Prove Termogravimetriche e Stabilità

Con l'analisi termogravimetrica (TGA) è possibile studiare la riduzione (carica) e l'ossidazione (scarica) del sistema termochimico, stimando il calore di reazione e le temperature alle quali i due fenomeni avvengono. Lo schema di reazione è il seguente:



dove il parametro δ rappresenta il grado di avanzamento della reazione di ossido/riduzione e il cui valore dipende dalla termodinamica e dalla cinetica del processo.

Tabella 1 - Composizione in % in peso delle varie miscele per il processo di pellettizzazione dei diversi campioni considerati

(% in peso)	<i>Pellet 1 (P1)</i>	<i>Pellet 2 (P2)</i>	<i>Pellet 3 (P3)</i>	<i>Pellet 4 (P4)</i>
Spinello MnAl_2O_4	5.33	23.08	50	33.33
Al_2O_3 (150 mesh)	90.67	25.64	0	66.67
Ca(OH)_2	2	0	0	0
Al_2O_3 (Corundum)	2	0	0	0

Miscela Ossidi	0	51.28	50	0
----------------	---	-------	----	---

Sui vari tipi di polveri pellettizzate riportati in Tabella 1, ottenuti con miscele differenti di materiale inerte e spinello $MnAl_2O_4$ seguendo la procedura precedentemente descritta, si sono eseguite le prove termogravimetriche a diverse condizioni operative e di temperatura al fine di misurare la conversione, le proprietà termiche e la ciclabilità, ossia la stabilità termica dei materiali, verificando quindi l'efficacia del processo e le prestazioni del sistema.

I test di stabilità termica del materiale sottoposto a cicli di carica/scarica (riduzione/ossidazione) sono stati effettuati sottoponendo i campioni a cicli ripetuti (complessivamente 16) di riscaldamento e raffreddamento ad una velocità di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con step da $450\text{ }^\circ\text{C}$ a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e plateau da 10 min sia a $450\text{ }^\circ\text{C}$ che a $850\text{ }^\circ\text{C}$ in flusso di Aria $40\text{ mL}/\text{min}$, osservando la variazione di peso del campione durante queste fasi.

Di seguito (da Figura 8 a Figura 11), vengono riportati i cicli di carica/scarica dei vari campioni, tranne per il pellet P4. In questo caso, la pellettizzazione è avvenuta senza successo: l'allumina usata come supporto non si è aggregata con lo spinello, formando pellet senza $MnAl_2O_4$. Non è stata infatti individuata alcuna reazione di ossidazione/riduzione durante la prova termogravimetrica descritta.

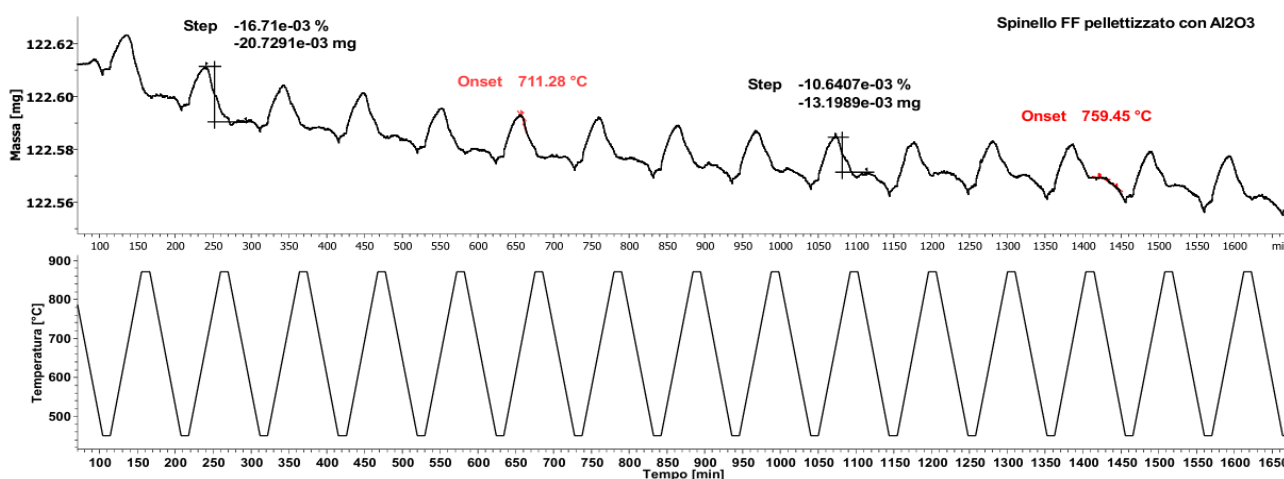


Figura 8 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di $40\text{ mL}/\text{min}$ di aria, pressione 1 bar, **Pellet P1**, a Temp. $450\text{ }^\circ\text{C}$ - $850\text{ }^\circ\text{C}$

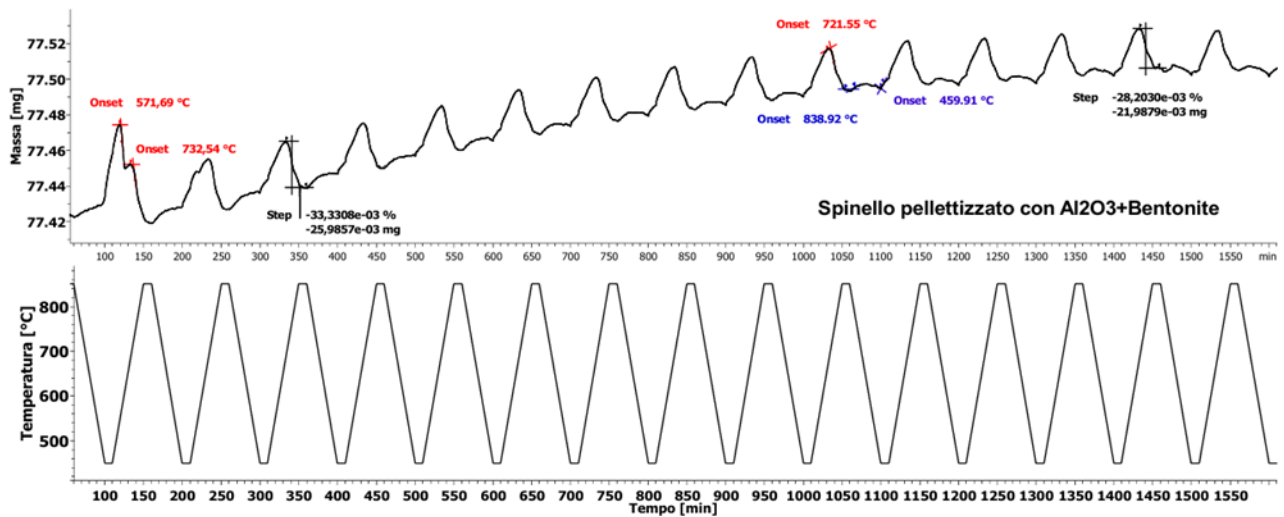


Figura 9 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, **Pellet P2**, a Temp. 450°-850°C

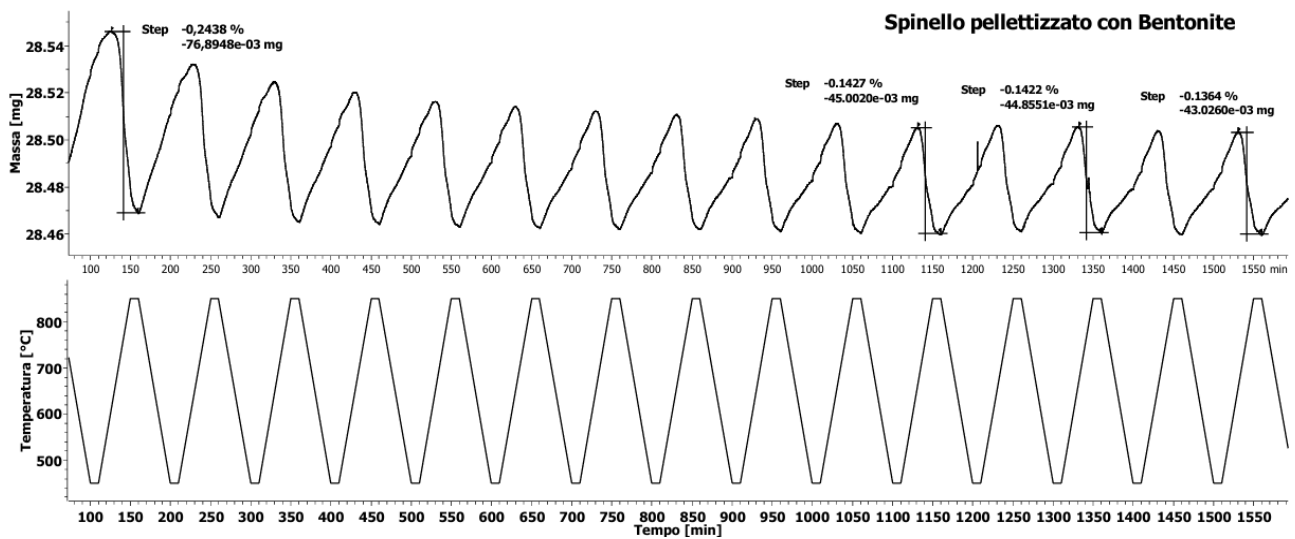


Figura 10 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, **Pellet P3**, a Temp. 450°-850°C

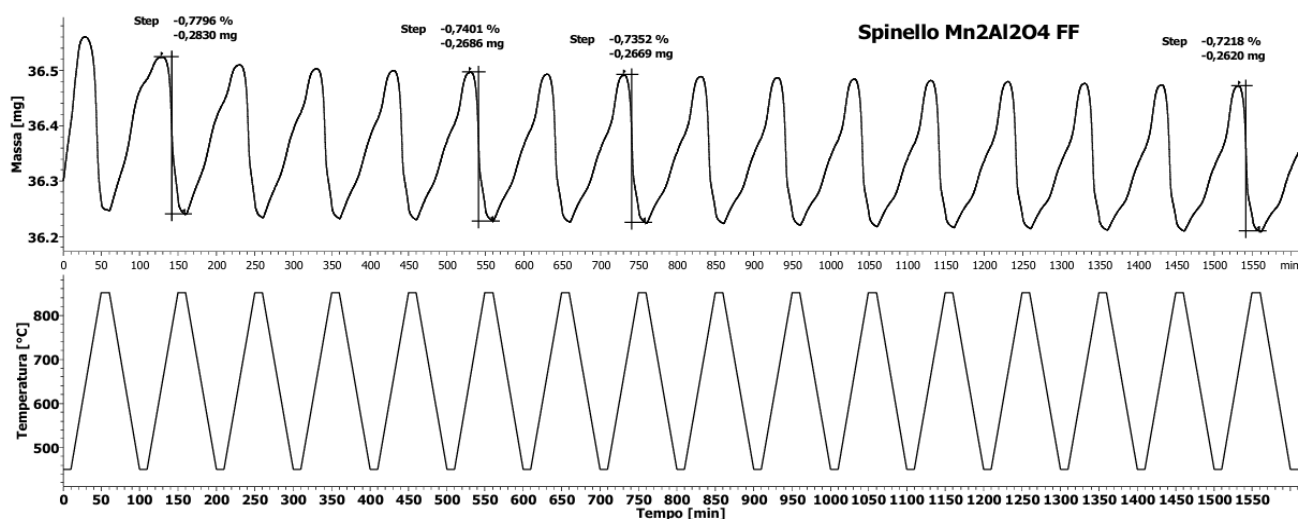


Figura 11 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, **Spinello Mn₂Al₂O₄ FF** a Temp. 450°- 850°C

Dalle analisi termogravimetriche in TGA sui cicli, si evidenzia la differenza di comportamento dei vari campioni. È possibile osservare che il campione P3 conserva un comportamento simile allo Spinello non supportato. Differentemente, P1 e P2 mostrano un'attività bassa e un immediato deterioramento.

Pertanto, per le ulteriori analisi atte a confrontare e valutare le proprietà delle polveri pellettizzate, si è tenuto conto solo dello spinello di manganese alluminato non pellettizzato e del campione P3.

A seguito dei risultati di stabilità ottenuti, per completare il confronto e lo studio in esame è risultato opportuno tener conto anche di un'altra procedura di pellettizzazione (P5), presentata e descritta nel precedente triennio del PTR 2019-2021¹, che aveva portato a polvere di spinello di manganese pellettizzata con dimensioni idonee per essere utilizzata in sistemi a letto fluidizzato. Il campione P5 è stato quindi sintetizzato con polvere di Allumina, opportunamente setacciata per una corretta granulometria (150-250 µm), e Manganese Acetato, e calcinato a 1000 °C per 10 h.

È stata quindi effettuata l'analisi del calore di reazione per i campioni selezionati P3 e P5, confrontati poi con la polvere di spinello non supportata. Nello specifico i vari materiali sono stati sottoposti a cicli di riscaldamento e raffreddamento ad una velocità di 20 °C/min per poter osservare il picco endotermico di riduzione, con step da 300 °C a 800 °C e plateau da 10 min sia a 300 °C che a 800 °C in flusso di Aria 40mL/min. Il risultato, che viene elaborato con il sistema di integrazione dello strumento, è un valor medio nell'intervallo di temperatura in cui è calcolato.

Il profilo termogravimetrico della TGA di Figura 12 è stato scelto come esempio e indica una stima quantitativa del calore di reazione rispetto al valore di peso del campione analizzato prima della riduzione. Il sistema nel caso dello spinello non supportato risulta avere un'entalpia di reazione di circa 32 J/g.

¹ Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati. A. Spadoni, S. Sau, A. Tizzoni, M. Lanchi, N. Corsaro, L. Turchetti, A. De Girolamo Del Mauro, F. Varsano, E. Mansi, T. Delise, C. Frittella. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Dicembre 2019

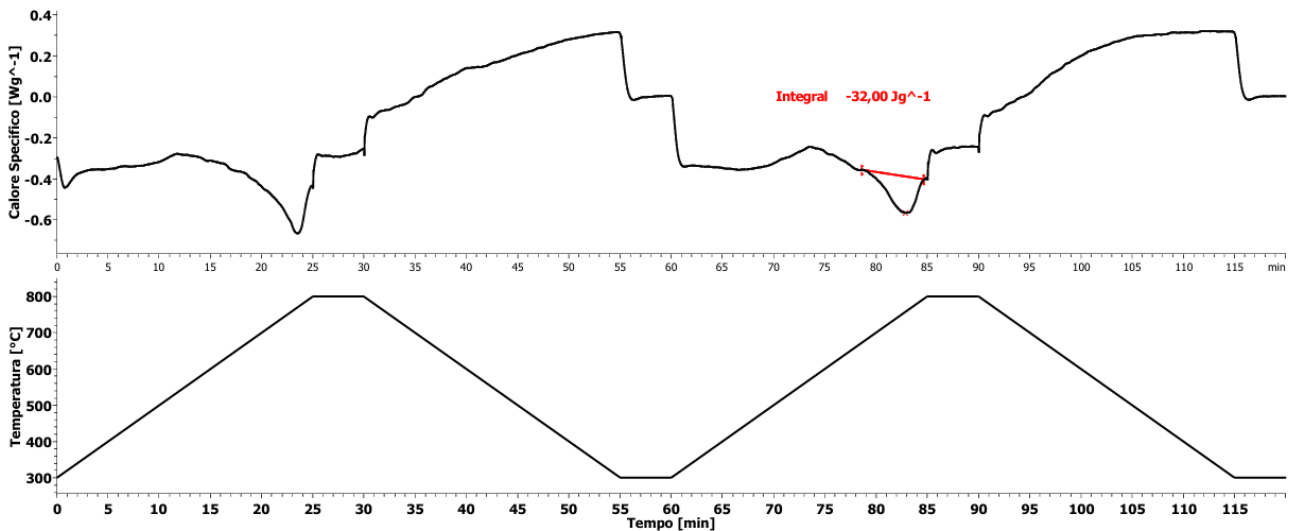


Figura 12 - Analisi TGA dello **Spinello Mn₂Al₂O₄ FF** non supportato per la stima del calore di reazione.

Nel caso P3, il valore di $Q_{red} = 9.41 \text{ J/g}$ mostra un netto peggioramento rispetto alla polvere non supportata. Il risultato è comunque correlato alla quantità di spinello presente: la vera frazione in peso di MnAl_2O_4 presente in P3 è pari solo a 20.1%, contro il 50% nominale usato nella preparazione, come rilevato da analisi MP-AES che rivela una concentrazione di Mn in peso pari a 6.38%. Tenendo in considerazione questo aspetto, l'entalpia di reazione per quantità di spinello presente si aggirerebbe intorno ai $45 \text{ J/g}_{\text{MnAl}_2\text{O}_4}$, dimostrando, ciò nonostante, l'efficacia della pellettizzazione.

In Tabella 2 sono riportati i risultati più significativi, quali il δ ottenuto a stabilità raggiunta e la corrispondente entalpia di reazione. Il δ è stato calcolato secondo l'Eq. 2:

$$\delta = \frac{\left(\frac{\Delta m}{16}\right)}{\left(\frac{m_{\text{spinello}}}{PM_{\text{spinello}}}\right)} \quad \text{Eq. 2}$$

dove Δm è la perdita in peso misurata durante la riduzione in TGA in mg, 16 è il peso molecolare in mg/mmol dell'ossigeno atomico, m è la massa dello spinello presente nel campione ossidato (prima della riduzione) in mg.

Tabella 2 - Confronto caratteristiche e proprietà dello Spinello non supportato, del Campione P3 e del Campione P5

	Frazione MnAl_2O_4 in peso [%]	TGA δ [-]	Entalpia [J/g]
Spinello Mn₂Al₂O₄ FF	100	0.057	32
P3	20.1	0.145	9.41

P5	-	0.040 (*)	133 (*)
-----------	---	-----------	---------

(*) dati riportati da PTR 2019-2021²

A dimostrazione di quanto precedentemente affermato riguardo P3, il valore maggiore di δ corrisponde a tale campione. Questo risultato, infatti, è un'ulteriore prova di un aumento della cinetica di reazione essendo δ definito rispetto alla quantità di $MnAl_2O_4$ contenuta nel pellet: lo spinello supportato reagisce maggiormente, nonostante la minore frazione di spinello nel pellet rispetto alla polvere pura (100%). Tale affermazione è comunque vera anche per P5 che, sottoposto ad un metodo di pellettizzazione differente a P3, dimostra un valore di entalpia di un ordine di grandezza più alto rispetto agli altri composti a confronto.

7.3 Pre-Caratterizzazione: Microscopia Elettronica (SEM-EDS), Diffattometria (XRD), Analisi Superficiale (BET).

I campioni precedentemente selezionati sono stati anche caratterizzati dal punto di vista strutturale e morfologico prima dello studio all'interno del reattore a letto fluidizzato (Figura 13 - Figura 15).

Le analisi XRD dimostrano i risultati attesi. In particolare, si osserva:

- la presenza dello Spinello $Mn_2Al_2O_4$ calcinato tramite metodologia FF supportato dalla miscela legante che dimostra la corretta riuscita della pellettizzazione;
- la copresenza di una fase spinello, ossido di manganese e allumina come già descritto nel precedente PTR 2019-2021².

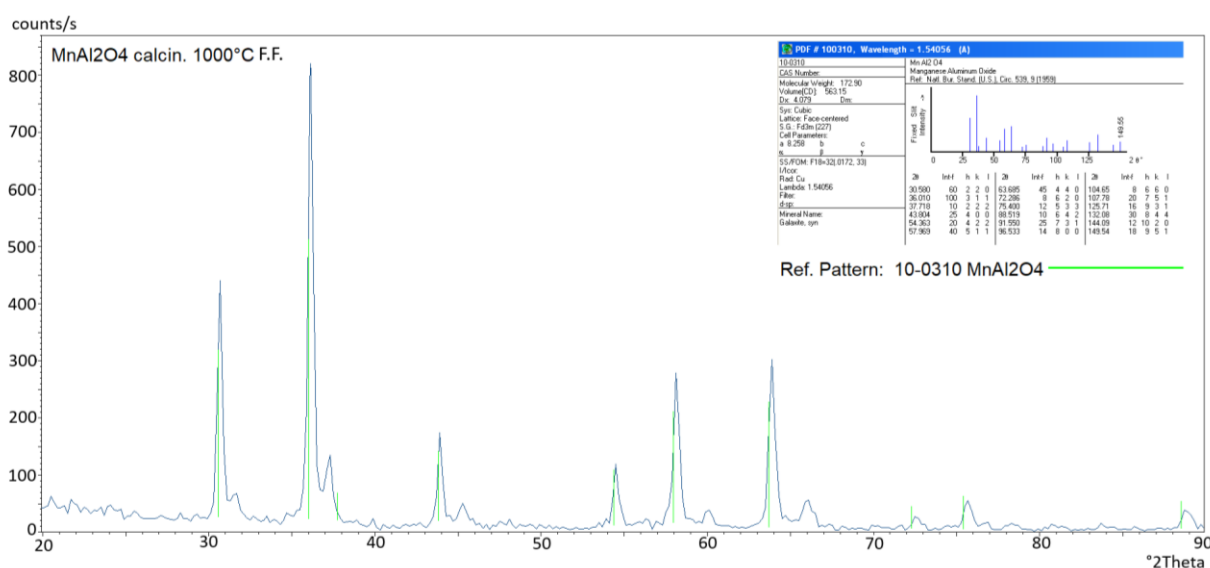


Figura 13 - Pre-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, **Spinello Mn₂Al₂O₄** calcinato tramite metodologia FF

² Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati. A. Spadoni, S. Sau, A. Tizzoni, M. Lanchi, N. Corsaro, L. Turchetti, A. De Girolamo Del Mauro, F. Varsano, E. Mansi, T. Delise, C. Frittella. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Dicembre 2019

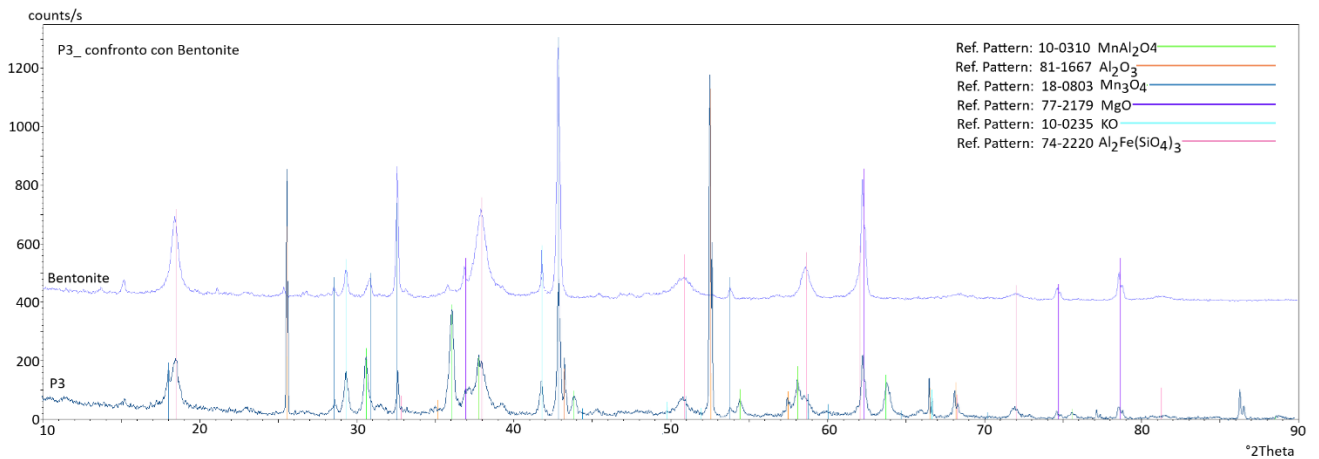


Figura 14 - Pre-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, **Campione P3** (spettro blu) e **Miscela Ossidi** (spettro viola)

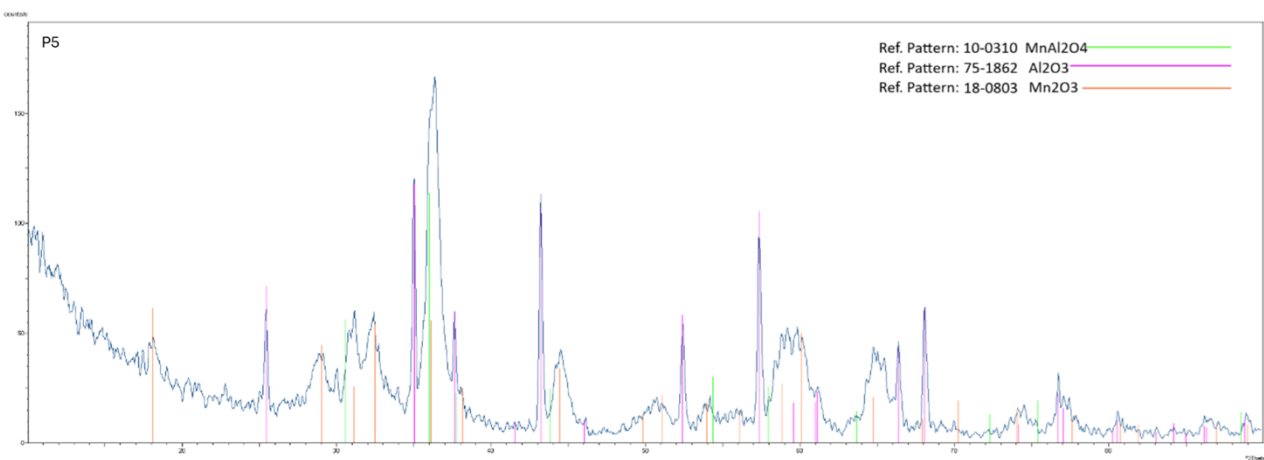


Figura 15 - Pre-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, **Campione P5**

Le polveri dopo le analisi diffrattometriche sono state caratterizzate al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS). Si può osservare come la granulometria dei campioni P3 e P5 (Figura 16), rientri nelle dimensioni richieste (150-250 μm) per le applicazioni in un reattore a letto fluidizzato, per evitare eventuali impaccamenti e garantire il corretto funzionamento del sistema. È importante, comunque, specificare che il Campione P3 presenta delle dimensioni più vicine al limite inferiore consentite rispetto al Campione P5 che ha invece una tendenza opposta.

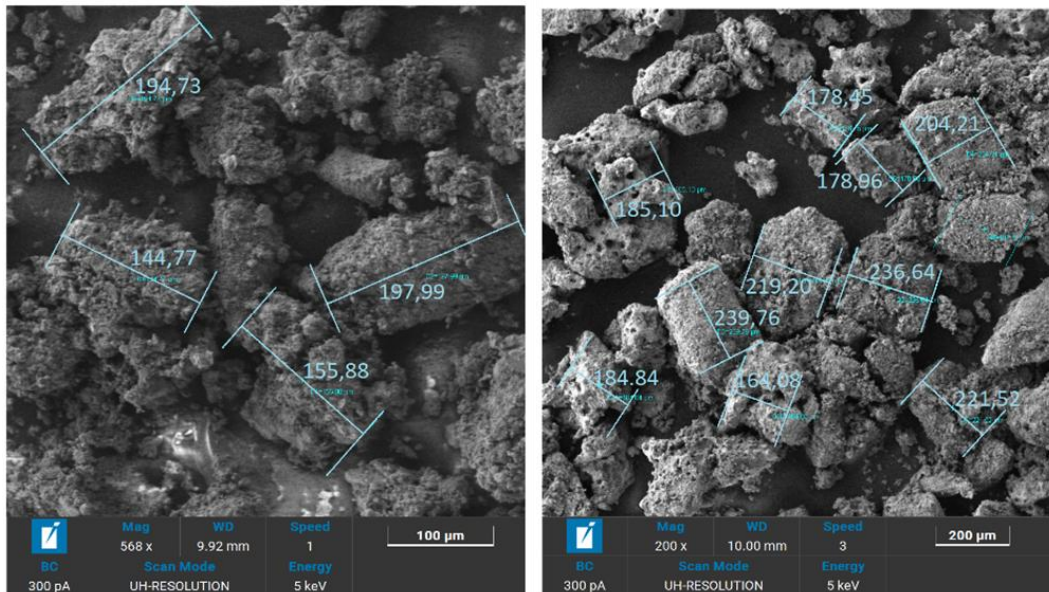


Figura 16 - Analisi SEM del Campione P3 (sx, Magnitudo 568X) e del Campione P5 (dx, Magnitudo 200X) dopo sintesi

Tramite lo stesso strumento è stato possibile effettuare anche una spettroscopia EDS che permette di caratterizzare qualitativamente le sostanze solide e di effettuare un'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce. I risultati ottenuti confermano quanto rilevato dall'analisi XRD ma forniscono al contempo ulteriori informazioni riguardo la distribuzione dei vari composti/elementi coerenti con le differenti procedure di pelletizzazione eseguite. Nello specifico:

- il Campione P3 presenta un'alta concentrazione di Mg ma non di Mn come già precedentemente rilevato da analisi MPAES e confermato sia dalla scansione lineare (Figura 17) che in mappa (Figura 18).
- Dall'analisi EDS si può osservare inoltre come le particelle siano composte principalmente dalla miscela legante usata come supporto, mentre lo spinello $MnAl_2O_4$ risiede solo in alcune zone definite da una maggiore concentrazione di Mn e Al.
- nel Campione P5, a differenza del Campione P3, la concentrazione di Mn è più elevata come rilevato dalla scansione lineare in cui si individua il picco corrispondente (Figura 19). Dall'analisi in mappa, si osserva una distribuzione omogenea di Mn, Al e O, indice che le particelle sono principalmente composte da ossido di manganese e spinello $MnAl_2O_4$ (Figura 20). Si individuano comunque anche delle aree in cui si ha una forte concentrazione di Al corrispondente probabilmente alla presenza di Al_2O_3 , usata come supporto durante la fase di sintesi.

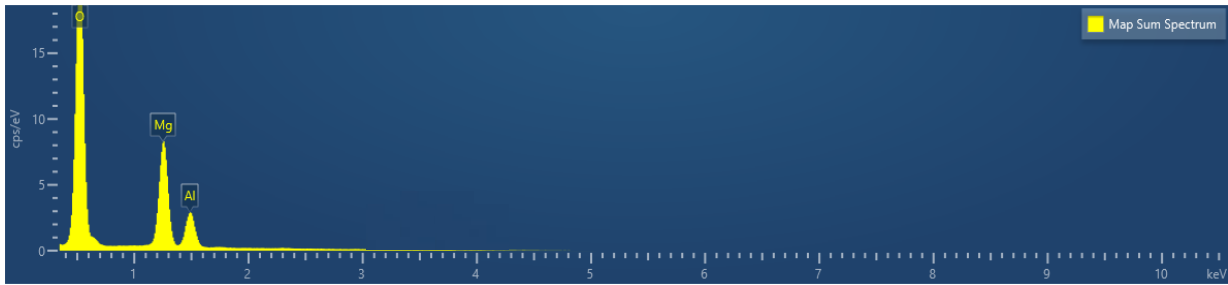


Figura 17 - Analisi EDS su Campione P3 in scansione lineare dopo sintesi

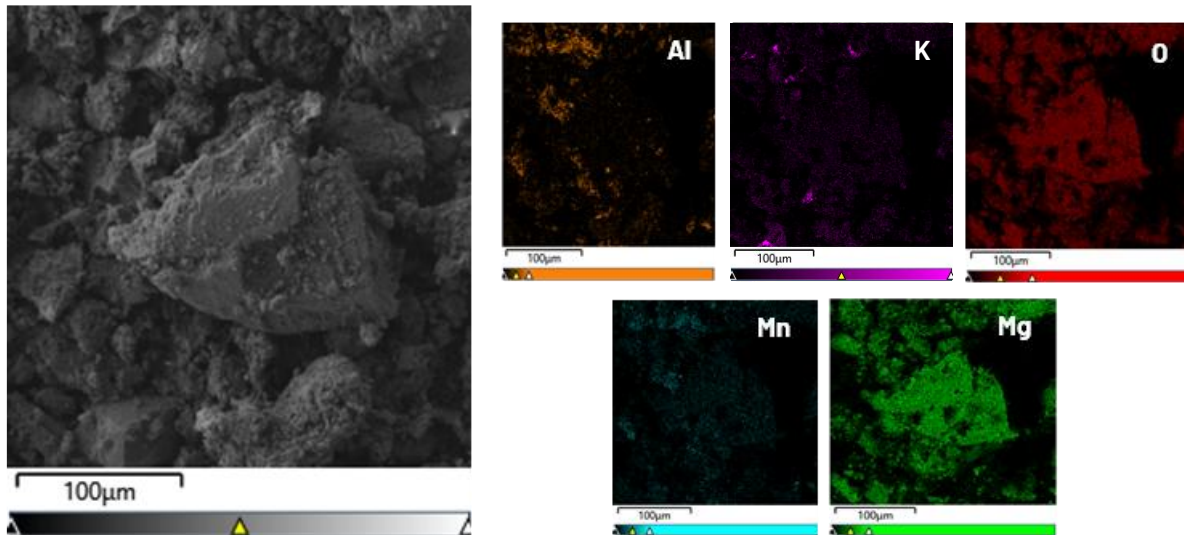


Figura 18- Analisi EDS su Campione P3 in mappa dopo sintesi

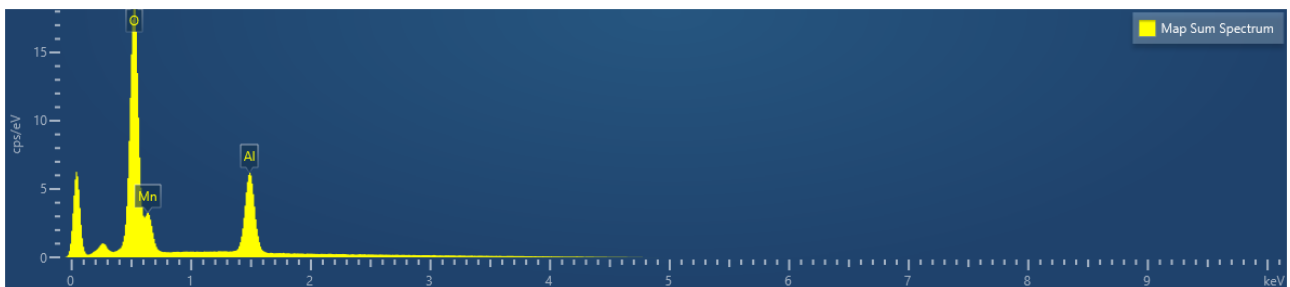


Figura 19 - Analisi EDS su Campione P5 in scansione lineare dopo sintesi

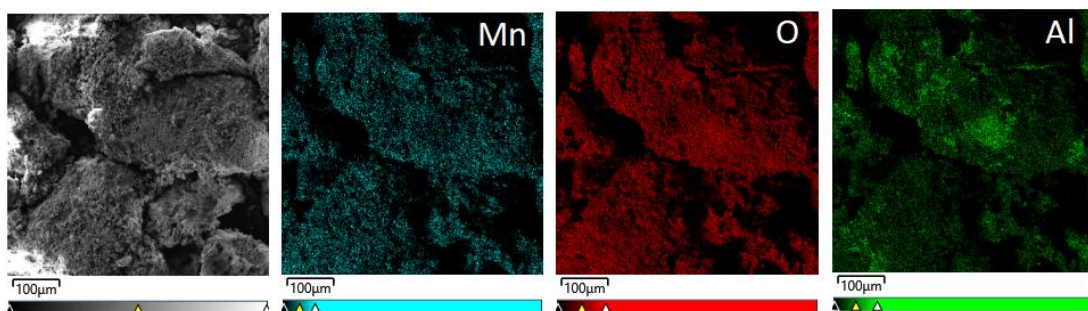


Figura 20 - Analisi EDS su Campione P5 in mappa dopo sintesi

Come ultimo studio, è stato effettuato un'analisi superficiale tramite metodo BET. I valori presi di "volume poroso" e "diametro medio pori" si riferiscono alla fase di desorbimento in quanto descrive un comportamento più realistico, in cui l'adsorbente presenta una superficie non completamente libera ma parzialmente legata. Sono stati riportati i principali risultati in Tabella 3.

Tabella 3 – Confronto analisi BET tra i campioni P3, P5 e la polvere di spinello di manganese sintetizzata.

	<i>BET Area Superficiale</i> [m ² /g]	<i>Volume Poroso</i> [cm ³ /g]	<i>Diametro Medio Pori</i> [nm]
Spinello MnAl₂O₄ FF	82.43	0.141	4.95
Campione P3	15.18	0.0347	6.22
Campione P5	4.114	0.005	9.57

Osservando i dati, non si può non notare immediatamente la netta differenza tra lo spinello in polvere e i relativi pellet. Il forte scostamento dei dati deve possibilmente ricercarsi nella diversa morfologia dei tre campioni: la polvere nanometrica dello Spinello MnAl₂O₄ FF presenta un'area superficiale maggiore rispetto ai granelli compatti del Campione P3 ma soprattutto di P5, ancor più grandi. In particolare, in quest'ultimo caso nonostante la presenza di pori, visibili anche in Figura 16, l'area superficiale risulta estremamente bassa a causa della metodologia di preparazione che non ne aumenta la porosità.

Considerando i risultati delle numerose caratterizzazioni condotte e tenendo conto della densità energetica, della stabilità termica, strutturale e morfologica, il campione P5 è comunque risultato la scelta migliore ed è stato selezionato per le prove sperimentali nell'impianto condotte da ENEA nella LA4.8

7.4 Post-Caratterizzazione: Microscopia Elettronica (SEM), Diffrattometro (XRD), Analisi Superficie Specifica (BET)

A conclusione della LA 4.8, il materiale selezionato è stato prelevato dal reattore a letto fluido e riconsegnato per effettuare la post caratterizzazione dal punto di vista strutturale e morfologico.

Come prima analisi si è scelto di procedere con uno studio strutturale tramite XRD per poter osservare eventuali cambiamenti nella composizione del campione ricevuto, mettendolo a confronto con il diffrattogramma ottenuto durante la pre-caratterizzazione (Figura 21), si nota immediatamente una variazione di struttura e in particolare si osserva:

- la presenza di ossido di Fe, dovuto alla corrosione di varie parti del reattore, come il filtro, costruiti con un diverso tipo di Inconel meno compatibile con il processo.
- Picchi più definiti, indice di una maggiore omogeneità del campione. Le alte temperature durante i test condotti nel reattore hanno permesso al materiale di proseguire la sua conversione a spinello, diminuendo la concentrazione di ossidi di manganese.

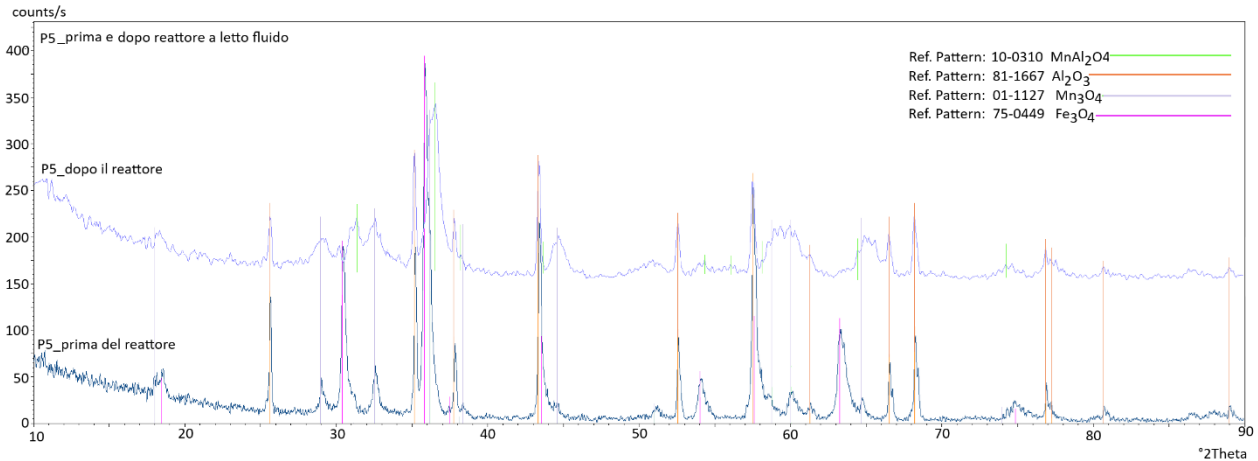


Figura 21 – Post-caratterizzazione strutturale tramite XRD analisi, **Campione P5 post** (spettro nero) e **pre** (spettro blu) ciclaggio.

Il campione P5 è stato quindi sottoposto nuovamente a 11 cicli di carica/scarica secondo il metodo descritto nel paragrafo 7.2. Dopo la ciclazione, il materiale presenta comunque le caratteristiche e proprietà descritte nel PTR 2019-2021³, dimostrando inoltre la stabilità di P5 anche dopo prove termogravimetriche (TGA), come illustrato in Figura 22.

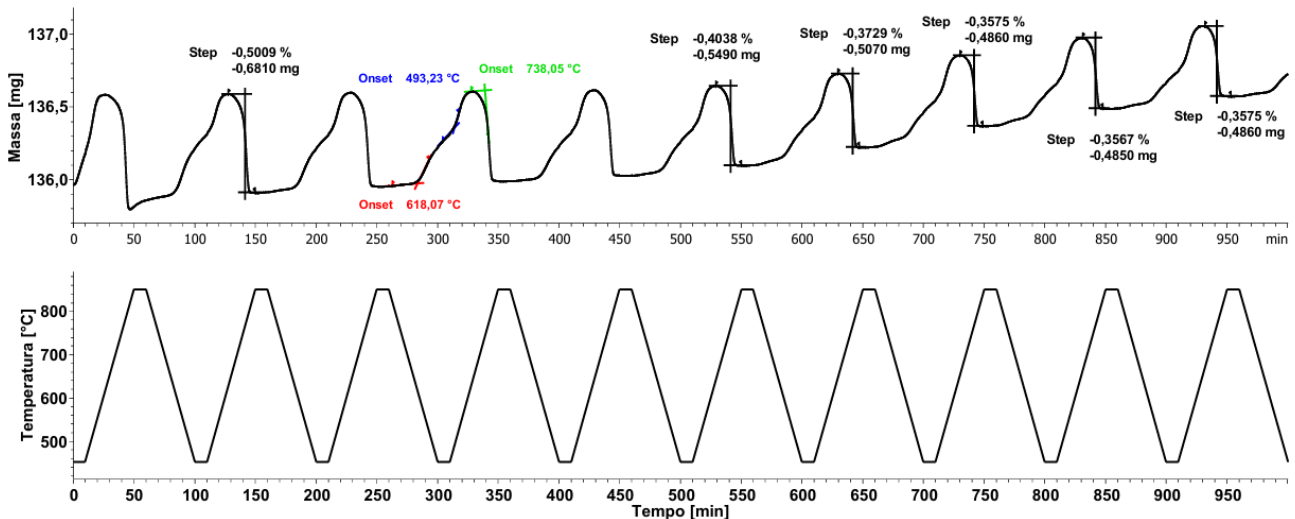


Figura 22 – Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, **Pellet P5 dopo Reattore a letto fluido**, a Temp. 450°-850°C

Dal punto di vista morfologico, tramite analisi SEM si osserva la formazione di agglomerati con dimensioni maggiori ai 250 μm ma anche la presenza di particelle nanometriche molto inferiori ai 150 μm . Il risultato conferma quanto riportato nella LA4.8 a seguito del setacciatura del materiale. Un importante caratteristica, comunque, da evidenziare è la presenza di una maggiore porosità ben visibile dalle immagini SEM di Figura 23, dovuta probabilmente ad un parziale sgretolamento del materiale, che ne aumenterebbe l'area superficiale.

³ Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati. A. Spadoni, S. Sau, A. Tizzoni, M. Lanchi, N. Corsaro, L. Turchetti, A. De Girolamo Del Mauro, F. Varsano, E. Mansi, T. Delise, C. Frittella. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Dicembre 2019

Le scansioni lineari e in mappa EDS, rispettivamente in Figura 24 e Figura 25, confermano quanto riportato nel paragrafo 7.3.

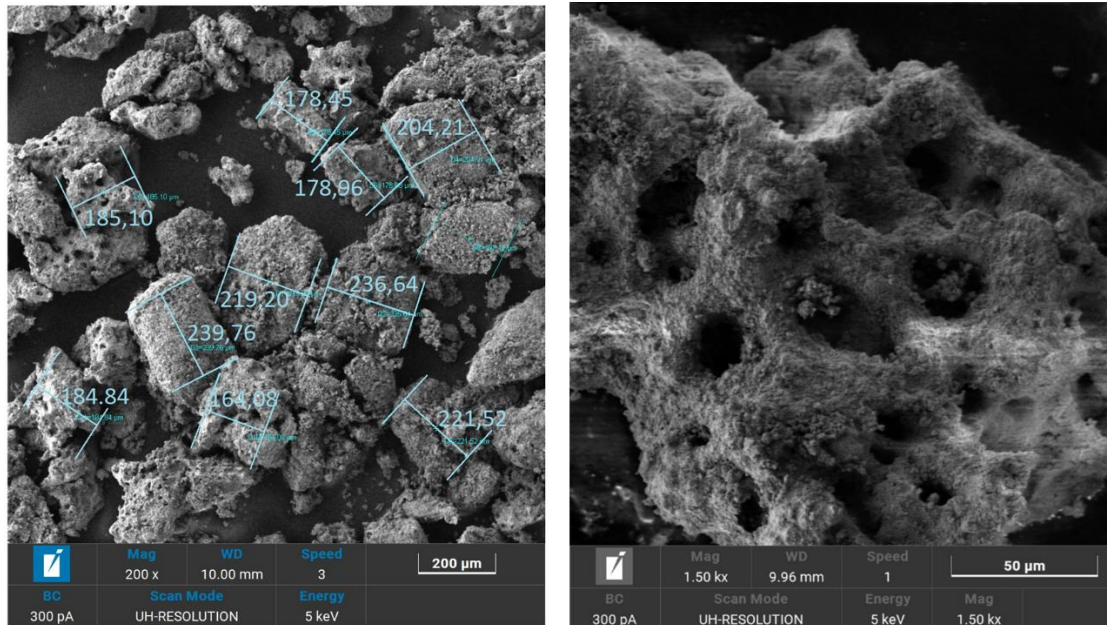


Figura 23 - Analisi SEM del Campione P5 post Reattore a letto fluido con particolare a destra (Magnitudo 1.5KX)

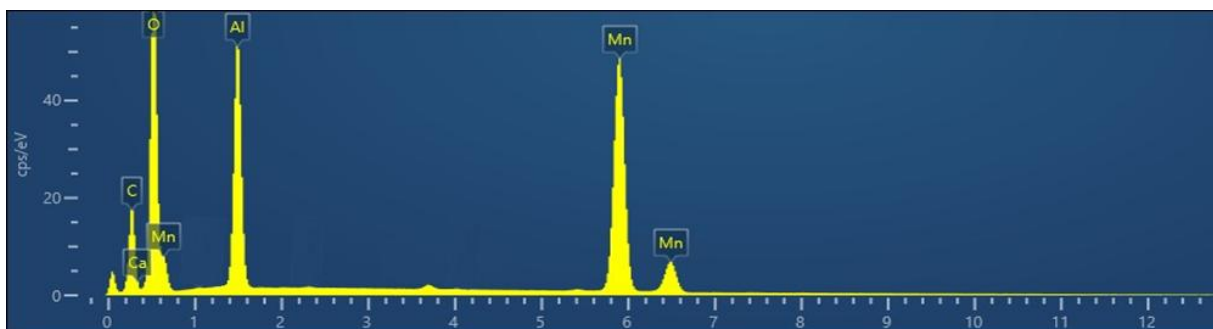


Figura 24 - Analisi EDS su Campione P5 in scansione lineare dopo Reattore a Letto Fluido

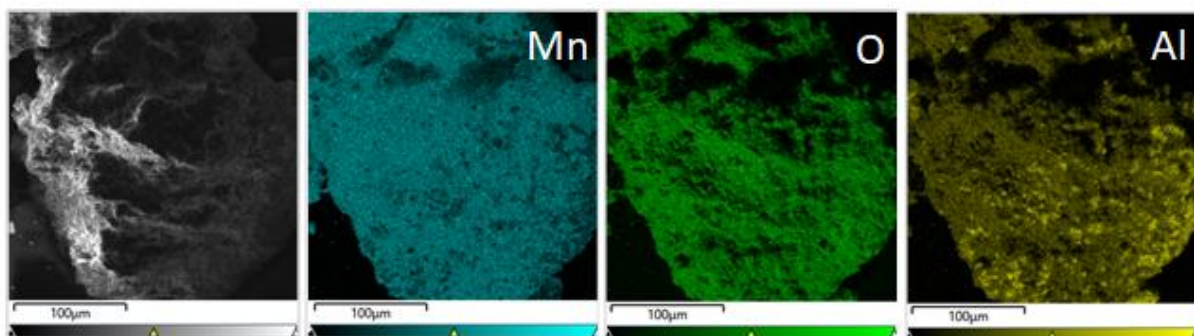


Figura 25 - Analisi EDS su Campione P5 in mappa dopo Reattore a Letto Fluido

Anche in questo caso, come ultimo studio, è stata effettuata un'analisi superficiale tramite metodo BET. I principali risultati sono stati riportati in Tabella 4 mettendoli a confronto con la pre-caratterizzazione precedentemente svolta.

L'aumento notevole in termini di area superficiale è legato principalmente a due fattori, già citati, e osservabili dalle analisi SEM: la presenza di una frazione di polvere di dimensione nanometrica e un aumento della porosità dei pellet.

Tabella 4 - Confronto analisi BET tra i campioni P5 pre e post reattore a letto fluidizzato.

	<i>BET Area Superficiale [m²/g]</i>	<i>Volume Poroso [cm³/g]</i>	<i>Diametro Medio Pori [nm]</i>
P5	4.114	0.005	9.57
P5 Post Reattore	90.9	0.140	4.75

7.5 Conclusioni

A seguito dei risultati ottenuti si può concludere che:

- È necessario individuare una metodologia di sintesi o un materiale alternativo, quali ad esempio i composti a struttura perovskitica, che possano aumentare l'entalpia di reazione sotto studio e quindi rendere il sistema competitivo rispetto alle altre realtà di accumulo termochimico.
- Oltre l'entalpia bassa, è necessario anche migliorare il metodo di pellettizzazione sfruttando substrati inerti caratterizzati da una maggiore resistenza meccanica tale da evitare la distruzione e il deterioramento del pellet. I piccoli risultati promettenti ottenuti grazie alla pellettizzazione di MnAl₂O₄ sono comunque prova di un aumento della cinetica di reazione e quindi delle performance del sistema studiato da non sottovalutare.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

9 Pubblicazioni scientifiche

10 Eventi di disseminazione

- Hybrid Energy Storage and Application-oriented Solutions in Europe, 2° StoRIES Summer School 2024, 3-6 June 2024, Rome, Italy.

(**POSTER:** *Materials for high-temperature thermochemical energy storage*, Battaglia M.¹, Tizzoni A.C.², Spadoni A.², Corsaro N.², Sau S.², Roshan N.³, D'Ottavi C.¹, Licoccia S.¹; *Sulfur as high-temperature thermochemical energy storage material*, Roshan N.², Tizzoni A.C.¹, Spadoni A.¹, Corsaro N.¹, Sau S.¹, Battaglia M.³, Turchetti L.², Murmura M.A.²).

- **NanoInnovation 2024**, Conference & Exhibition, 13/09/2024 Rome, Sapienza.

(**ORAL**: *Optimization of spinel synthesis method for thermal energy storage applications* M. Battaglia³, G. S. Sau¹, A.C. Tizzoni¹, A. Spadoni¹, N. Corsaro¹, N. Roshan², C. D'Ottavi³, S. Licoccia³)

11 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

Lo **storage termochimico** rappresenta una delle strategie più promettenti per l'accumulo di energia termica, in particolare in applicazioni legate all'efficienza energetica e all'integrazione delle fonti rinnovabili. Questo approccio si basa su reazioni chimiche reversibili in grado di immagazzinare e rilasciare calore sotto forma di energia chimica, garantendo alta densità energetica, assenza di perdite termiche nel tempo e possibilità di trasporto dell'energia accumulata.

In questo contesto, gli **ossidi misti** rivestono un ruolo chiave grazie alla loro stabilità termica, alle elevate capacità di scambio termico e alla possibilità di modulare le proprietà chimico-fisiche attraverso la composizione e la struttura cristallina. In particolare, sistemi a struttura spinello si sono dimostrati idonei per applicazioni cicliche ad alta temperatura, grazie alla loro reversibilità e alla compatibilità ambientale dei precursori impiegati. L'ottimizzazione dei processi di sintesi e calcinazione di tali materiali è fondamentale per migliorarne l'efficienza e la durabilità nei cicli di carica/scarica.

Il presente studio si colloca all'interno di questo ambito di ricerca: in particolare, è stata sviluppata una procedura di sintesi termochimica per la preparazione di ossidi misti con struttura spinello, aventi formula generale $MnAl_2O_4$, in forma polverulenta. La metodologia impiegata si è basata su processi di sintesi a basso impatto ambientale, con l'obiettivo di ottimizzare le rese operative e ridurre i costi di esercizio e di produzione. Tali obiettivi sono stati perseguiti mediante l'introduzione di una tecnica innovativa, applicata per la prima volta alla sintesi e calcinazione di tale spinello.

L'adozione di tale strategia si è dimostrata cruciale per la stabilizzazione della fase spinello, in quanto ha permesso di evitare i fenomeni di decomposizione osservati a seguito di raffreddamenti lenti post-calcinazione. Inoltre, l'elevata efficienza energetica del processo rappresenta un ulteriore vantaggio, rendendo la metodologia proposta potenzialmente applicabile anche ad altri sistemi materiali.

Per migliorare ulteriormente la stabilità termica e meccanica del materiale, la polvere di spinello è stata successivamente **pellettizzata mediante l'aggiunta di materiali ceramici inerti**, con lo scopo di rafforzarne l'integrità strutturale durante i cicli termici ripetuti. Questa strategia consente di ridurre i fenomeni di sinterizzazione e degrado del materiale attivo, garantendo una maggiore durabilità del sistema di accumulo nelle condizioni operative.