



Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

SCENARIO DI RIFERIMENTO

La richiesta di sistemi di accumulo nelle reti elettriche cresce di pari passo con l'evoluzione tecnica ed economica del sistema di generazione, distribuzione e usi finali dell'energia elettrica. La necessità di garantire un maggiore controllo delle fasi di produzione, con l'introduzione massiva di fonti energetiche rinnovabili per loro natura intermittenti e, in diversi casi, non programmabili, e soddisfare la domanda di energia, anche nell'ottica di un mercato aperto e libero dell'energia elettrica, rendono le tecnologie del-

l'accumulo sempre più indispensabili per migliorare il rendimento, la gestione, la qualità e ridurre i costi dell'energia elettrica prodotta e utilizzata.

I sistemi di accumulo per applicazioni alla generazione distribuita e alle smart grid, con prevalenza per l'accumulo elettrochimico (con sistemi a base di litio ma anche con sistemi redox a flusso e ad alta temperatura) e per quello dell'idrogeno, rivestono particolare interesse per le nuove possibilità applicative.

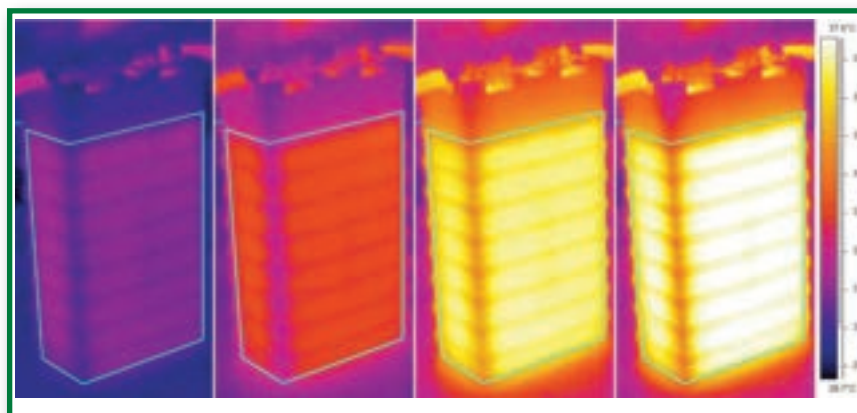
I sistemi di accumulo presentano numerosi vantaggi in relazione alle molteplici funzioni che sono in grado di svolgere nell'intero sistema elettrico, giacché possono essere utilmente collocati a livello del sistema di generazione (impianti multiMW) e della rete di trasmissione e distribuzione fino agli usi finali, con un posizionamento economicamente ed energeticamente conveniente da ambo i lati del "contatore".

Nel caso specifico della crescente integrazione delle fonti rinnovabili nelle reti elettriche, l'uso dei sistemi di accumulo può significativamente migliorare le prestazioni tecniche ed economiche delle smart grids

in cui tali sistemi sono inseriti. In tal caso, ci sono altre funzioni, aggiuntive a quelle già note (power quality, peak shaving, regolazioni di tensione o frequenza ecc.), che i sistemi di accumulo possono svolgere per rendere ancora più favorevole l'utilizzo delle fonti rinnovabili, in linea con quanto previsto dal

Piano Triennale della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale.

Sono di particolare interesse quindi le attività di studio su sistemi di accumulo, alternativi a quelli convenzionali (quale ad esempio il pom-



paggio d'acqua), di tipo elettrochimico (batterie al litio, redox a flusso e metallo – aria) per meglio sostenere i programmi di sviluppo della rete e dell'industria associata, per taglie di potenza inferiori a quelle oggi utilizzate (superiori a 50 MW). Infine una specifica attenzione è posta sulle attività di ricerca relative agli aspetti ambientali e di sicurezza, cercando di intervenire e di proporre soluzioni migliorative all'intera filiera: dalla produzione alle fasi di utilizzo e riciclo finale dei vari sistemi di accumulo. Nella fase di ricerca e produzione le attività si orienteranno sempre più su materiali con ridotto o nullo impatto ambientale e di larga disponibilità. Inoltre l'ottimizzazione dei costi riguarderà anche quelli operativi con l'estensione delle attività sperimentali per verificare una "seconda vita applicativa nelle reti" (second life) alle batterie usate nei veicoli elettrici. L'ENEA è da oltre 20 anni impegnata nella ricerca e nello sviluppo di batterie al litio e relative applicazioni ai veicoli elettrici. Nell'ultimo decennio l'ENEA ha coordinato e svolto due programmi nazionali, con il Ministero della Ricerca Scientifica, per

la ricerca e lo sviluppo di batterie al litio per applicazioni mobili nei veicoli elettrici e nell'elettronica di consumo. Inoltre, l'ENEA è da anni impegnata in progetti europei (tra gli altri, ASTOR, ILLIBATT, HELIOS, HCV, GreenLion, Mars-EV) per la ricerca, lo sviluppo e la caratterizzazione di batterie al litio per applicazioni prevalentemente mobili. L'ENEA rappresenta l'Italia nell'alleanza europea EERA e partecipa a iniziative dell'AEI (Agenzia Internazionale dell'Energia).

OBIETTIVI

L'obiettivo generale di questo progetto è la ricerca, la realizzazione e la verifica sperimentale, di sistemi di

accumulo elettrico con prevalenza per quelli di tipo elettrochimico basati sul litio e quelli ad alta temperatura e redox a flusso, integrati con le fonti rinnovabili. Il raggiungimento dell'obiettivo si basa su un approccio sistemico che consenta di sviluppare i sistemi di accumulo, più adatti a favorire un notevole incremento delle fonti rinnovabili non programmabili.

Infine, la ricerca di nuovi materiali e sistemi per l'accumulo include l'analisi degli aspetti ambientali, cercando di proporre soluzioni migliorative all'intera filiera con la scelta di materiali con ridotto impatto ambientale e costo, e la verifica sperimentale dell'uso delle batterie al litio, già usate nei veicoli elettrici, in una "second life" nelle reti elettriche.



Evaporatore a bombardamento elettronico per la preparazione di anodi con ossido di silicio di celle al litio



Polveri di preparazione di elettrodi per celle al litio. A sinistra: immagine del materiale catodico a base di litio ferro fosfato. A destra immagine della grafite MCMB-G25 per il materiale anodico

RISULTATI

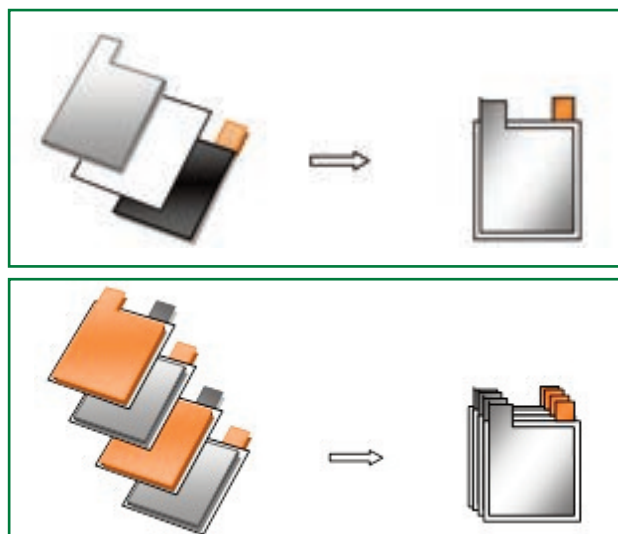
Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

L'attività riguarda la scelta e l'ottimizzazione dei materiali anodici (ossidi di titanio o di silicio) e catodici (litio ferro fosfato e fosfati di manganese) più innovativi e dei relativi processi di fabbricazione, e loro completa caratterizzazione chimica, fisica ed elettrochimica in celle in scala da laboratorio per la verifica delle prestazioni secondo la procedura sviluppata dal Gruppo di Coordinamento CNR-ENEA-RSE. In parallelo è svolta la verifica delle effettive potenzialità applicative in sistemi di accumulo, lo studio preliminare di materiali anodici a base di grafene che, pur con interessanti prospettive di sviluppi futuri, richiedono ancora attività di ricerca fondamentale. I materiali scelti sono prodotti in quantità adeguate alla realizzazione e caratterizzazione di campioni di elettrodi e di celle da laboratorio (a tre elettrodi o celle bottone). Per gli elettrodi della batteria è svolta attività di ricerca su materiali anodici (grafiti e ossidi di titanio) e catodici (a base di litio ferro fosfato) per la progettazione, realizzazione e prova di celle complete da circa 100 mAh da caratterizzare in laboratorio. Le celle complete sono state fatte nelle due tipologie, di alta energia e di alta potenza, previste dal progetto.

Ricerca e sviluppo di batterie redox a flusso

L'interesse nelle batterie redox a flusso è molto aumentato negli ultimi anni specialmente per l'uso in applicazioni stazionarie. L'unica batteria a flusso che ha raggiunto lo stadio di commercializzazione è la batteria Vanadio/Vanadio. Il principale problema delle celle Vanadio/Vanadio è quello relativo alla concentrazione dei materiali attivi e il fatto che si opera in soluzioni acquose. L'energia specifica della cella è limitata dalle concentrazioni dei materiali attivi. Il potenziale massimo, sia per la Vanadio/Vanadio, che per altre coppie redox proposte, è limitato entro l'intervallo di stabilità elettrochimica dell'acqua.

Per approfondire e superare questi problemi si è provveduto ad allestire un banco di prova completo di pompe, cella elettrochimica, sistemi di gestione elettrochimica e sistemi di acquisizione dati. Tramite tale banco sono stati provati vari elettrodi per valutare l'efficienza energetica e faradica.



In alto: Preparazione di un elemento di batteria al litio ottenuto ponendo tra un elettrodo catodico e uno anodico un foglio di separatore. In basso: schema di preparazione di una batteria ad alto regime di scarica che utilizza quattro celle elementari collegate in parallelo



Componenti della cella redox a flusso Vanadio/Vanadio dopo prove di caratterizzazione

Analisi sperimentali, di identificazione di cicli rappresentativi e di sicurezza di sistemi di accumulo elettrochimico

L'utilizzazione dei sistemi di accumulo elettrochimico nelle reti elettriche richiede una continua e attenta analisi delle effettive modalità operative per ottimizzarne l'uso, le dimensioni e il costo (questi ultimi da ridurre assolutamente) e degli eventuali aspetti di sicurezza durante le varie fasi di acquisizione, trasporto, e utilizzo.

Per proseguire l'acquisizione di dati di funzionalità di sistemi di accumulo commerciali, è stata fatta la progettazione preliminare di un sistema di accumulo stazionario a supporto di una metropolitana leggera, come quella della città di Bergamo composta da tram. L'attività ha permesso di individuare i micro-cicli di funzionamento da utilizzare per prove di laboratorio con profili di potenza ed energia richiesti alla rete

elettrica di alimentazione della metro, che hanno poi consentito di stimare, mediante simulazioni, i vantaggi energetici ed economici ottenibili dall'introduzione di un accumulatore.

Sono state eseguite infine le prove di celle al litio, parzialmente usate, per la valutazione sperimentale della "second life" e del comportamento termico, utilizzando cicli sviluppati per le applicazioni in reti elettriche.

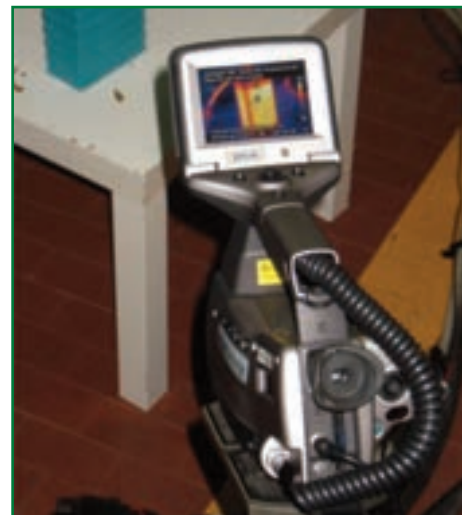
È inoltre stata estesa l'attività sull'analisi della sicurezza nelle varie condizioni di produzione e uso di batterie diverse da quelle al litio, quali le batterie ad alta temperatura.

Recupero di materiali da batterie al litio a fine vita

Il numero sempre crescente di batterie al litio, dovuto alle loro caratteristiche di alta densità energetica, leggerezza e lunga durata di utilizzo, rende il riciclo di tali dispositivi una necessità legata sia agli aspetti ambientali sia a quelli economici per l'alto valore dei materiali utilizzati. Inoltre la direttiva Europea 2006/66/CE sancisce che le pile e gli accumulatori devono essere raccolti e successivamente riciclati. In particolare entro il 2016 si deve raggiungere il 45% di raccolta dell'immesso sul mercato con un target di efficienza del 50% del processo di recupero.

Tuttavia il riciclo delle batterie al litio è un processo complesso costituito da diverse fasi che vanno dall'apertura in sicurezza delle batterie, alla separazione dei diversi componenti, e al recupero dei materiali, in cui sono da valutare e gestire rischi chimici differenti, quali la presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, di vapori tossici e di litio metallico anche in forma libera, che può essere causa di incendi ed esplosioni se non adeguatamente gestito.

L'attività di ricerca svolta ha avuto l'obiettivo di progettare e sviluppare due processi alternativi (chimico-fisico e idrometallurgico) di separazione e recupero ecosostenibile dei materiali attivi ottenuti da batterie al litio esauste, anche mediante lo sviluppo di soluzioni innovative. La separazione dei materiali attivi dai relativi supporti metallici e/o plastici è effettuata mediante progettazione di opportune miscele ecologiche di solventi organici studiate ad hoc per le diverse tipologie di materiali attivi, e mediante utilizzo di processi fisici, o tramite un processo chimico di



Analisi termografica di una cella al litio durante le prove di "second life"

solvatazione; tutti processi ecosostenibili. La separazione è una fase critica del processo di riciclo: da essa può dipendere la quantità, la purezza e la struttura del materiale recuperato.

Altra criticità è rappresentata dallo sviluppo di processi eco-innovativi per il recupero selettivo di metalli a elevato valore aggiunto. L'idrometallurgia, che è stata analizzata, rappresenta una soluzione tecnologica innovativa a basso impatto ambientale per il recupero di metalli a elevati livelli di purezza.

Partecipazione a gruppi di lavoro internazionali

ENEA partecipa a diverse iniziative internazionali, fonte continua di scambio e di orientamento dei programmi e delle attività nazionali sui sistemi di accumulo in batterie per applicazioni mobili e stazionarie. È proseguita la partecipazione alle attività dell'International Energy Agency (IEA) su "Energy Conservation through Energy Storage". Si è intensificata la partecipazione all'alleanza europea EERA (European Energy Research Alliance), contribuendo principalmente al tema "Energy storage" e marginalmente a quello sulle "Smart Grids". Infine, si è partecipato alle collaborazioni scientifiche e tecnologiche sull'accumulo, promosse dal circuito COST (Cooperazione Scientifica e Tecnologica a livello europeo) con l'azione MP1004 "Hybrid Energy Storage Devices and Systems for Mobile and Stationary Applications".

Area di ricerca: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico nazionale

Progetto A.4: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Referente: M. Conte, mario.conte@enea.it