



Accordo di Programma MSE-ENEA



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto 1.2.2

Sistemi avanzati di accumulo di energia

Mario Conte

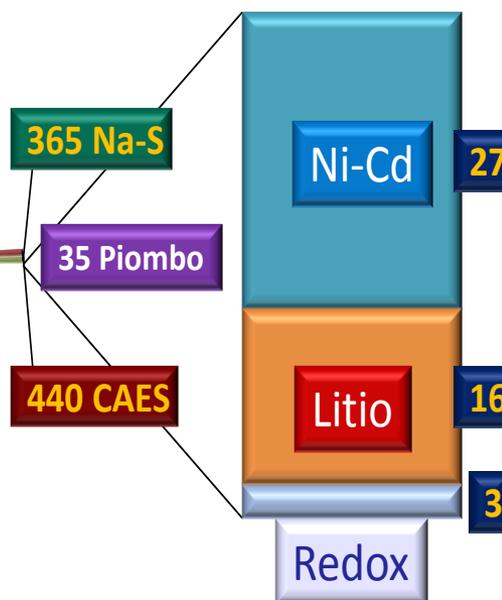
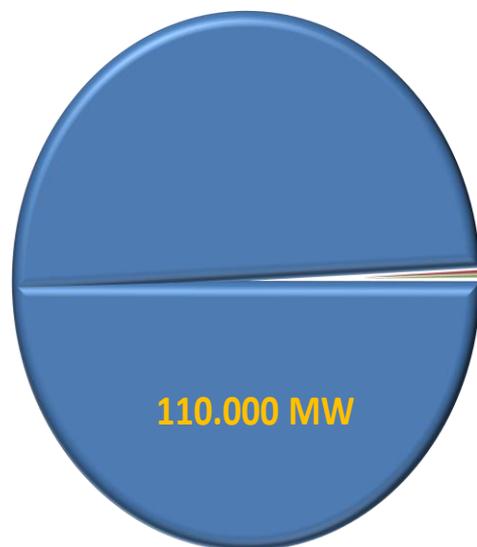
Unità Tecnica "Tecnologie Avanzate per l'Energia e l'Industria"

Coordinamento "Sistemi di Accumulo di Energia"

Roma, 29 novembre 2012

I sistemi di accumulo per le reti elettriche: oggi!

Pompaggio acqua 99%



- Pompaggio d'acqua
- CAES (440 MW)
- Batteria Sodio-zolfo (365)
- Batteria al piombo (35)
- Batteria Nichel-cadmio (27)
- Batteria Litio-ione (16)
- Batteria Redox a flusso (3)

Fonte Fraunhofer Institute

I sistemi di accumulo per le reti elettriche: funzioni, dimensioni e metodi



Fonte EPRI

Le batterie al litio per le reti elettriche:

la ricerca di nuovi materiali per sistemi di accumulo ad ampio spettro: **alta potenza e/o alta energia con la stessa tecnologia ma con chimiche diverse**



- 1 La batterie al litio presentano in prospettiva le **migliori caratteristiche tecniche** tra tutti i sistemi di accumulo elettrochimico.
- 2 I programmi di ricerca e sviluppo insieme alla molteplicità delle applicazioni lasciano prevedere ulteriori miglioramenti e sostanziali riduzioni di costo delle batterie al litio, rispetto agli altri sistemi.

Progetto 1.2.2 SISTEMI AVANZATI DI ACCUMULO DI ENERGIA

Obiettivi generali e collaborazioni



- ◆ L'obiettivo generale del programma di attività è la ricerca, la realizzazione e la verifica sperimentale, di **sistemi di accumulo elettrochimico a base di litio** in applicazioni stazionarie, adeguatamente individuate, con particolare attenzione all'integrazione delle fonti rinnovabili.
- ◆ Realizzazione e prova di tecnologie di integrazione ed interfaccia con la rete, nell'ottica di un notevole incremento delle fonti rinnovabili intermittenti, ed, eventualmente, dell'introduzione di una crescente flotta di veicoli a trazione elettrica.
- ◆ Completare le attività sperimentali sulla **"casa attiva"**, un sistema intelligente presso l'utente finale con accumulo termico ed elettrico e lo studio **alla "seconda vita"** delle batterie già usate in applicazioni veicolari
- ◆ Fornire alla PA il supporto necessario per la definizione di programmi di sviluppo nel settore e per un'efficace partecipazione alle collaborazioni internazionali

Collaborazioni:



UNIVERSITÀ
DI BOLOGNA

Università degli Studi di Bologna, Dipartimento di Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI CAMERINO

Università degli Studi di Camerino, Dipartimento Scienze Chimiche



UNIVERSITÀ DI ROMA
"LA SAPIENZA"

Università degli Studi di Roma, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali Ambiente



Dipartimento di Ingegneria Elettrica,
Elettronica e delle Telecomunicazioni
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Università di Palermo, Dipartimento di Ingegneria Elettrica, Elettronica e delle Telecomunicazioni



Università di Pisa
Dipartimento di Ingegneria
dell'Energia e dei Sistemi

Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria dell'Energia e dei Sistemi

- | | | |
|----------|---|--|
| A | Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate | L i t i o |
| B | Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate | |
| C | Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio | |
| D | Realizzazione e prova di tecnologie di controllo ed interfaccia del sistema di accumulo in batterie al litio con la rete e con utenze particolari | E I |
| E | Verifiche sperimentali sull'interazione accumulo-rete | D e m o |
| F | Indagine tecnologiche e valutazioni di impatto dei sistemi di accumulo | |
| G | Partecipazione a gruppi di lavoro internazionali | |

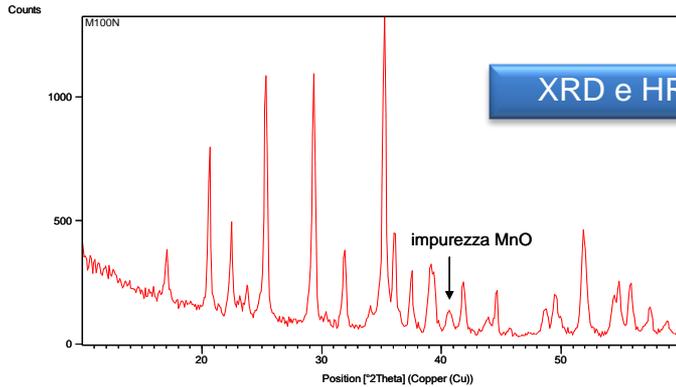
Ricerca

- R&S di materiali avanzati per batterie al litio (**molti più alternative del previsto**)
- Progettazione realizzazione e prova di **(2)** sistemi di interfaccia di gestione e controllo

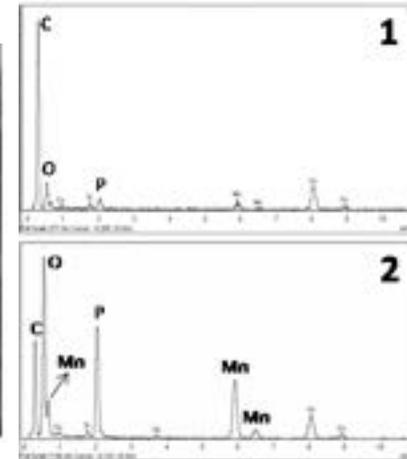
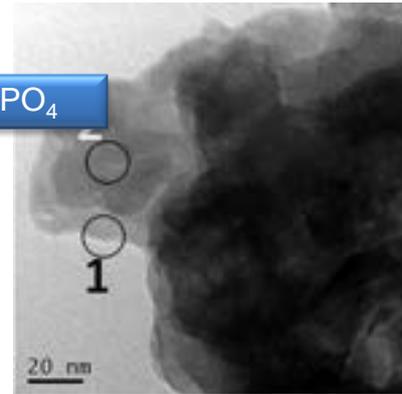
Dimostrazioni ed analisi

- Sperimentazione Casa attiva
- Studio "Second life" (profili e prove preliminari)
- **Indagine su opportunità applicative nazionali di sistemi di accumulo alternativi a quello elettrochimico (pompaggio – CAES)**

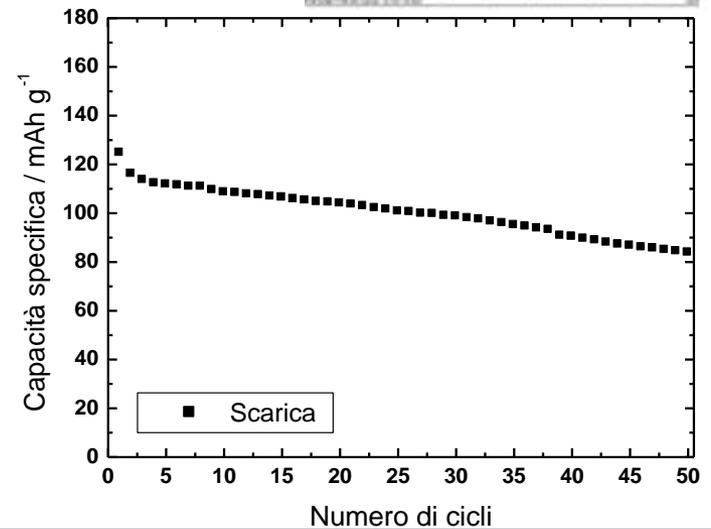
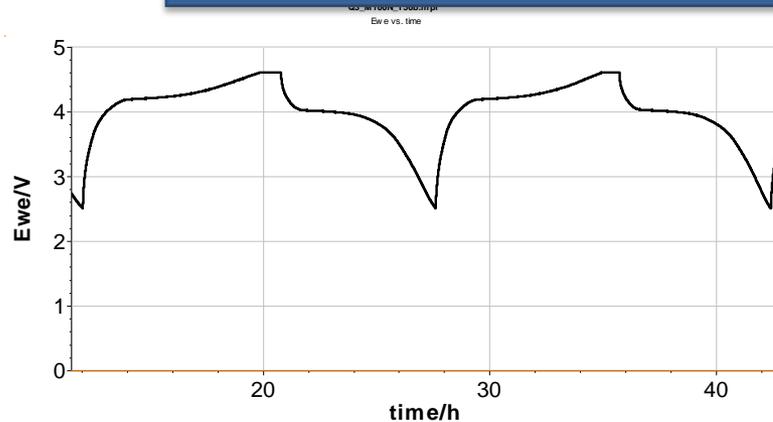
- Ottimizzazione di materiali innovativi a base di LiMnPO_4 e di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ (polveri dei campioni ricoperte di carbone)
- Caratterizzazione completa dei materiali selezionati



XRD e HRTEM di LiMnPO_4



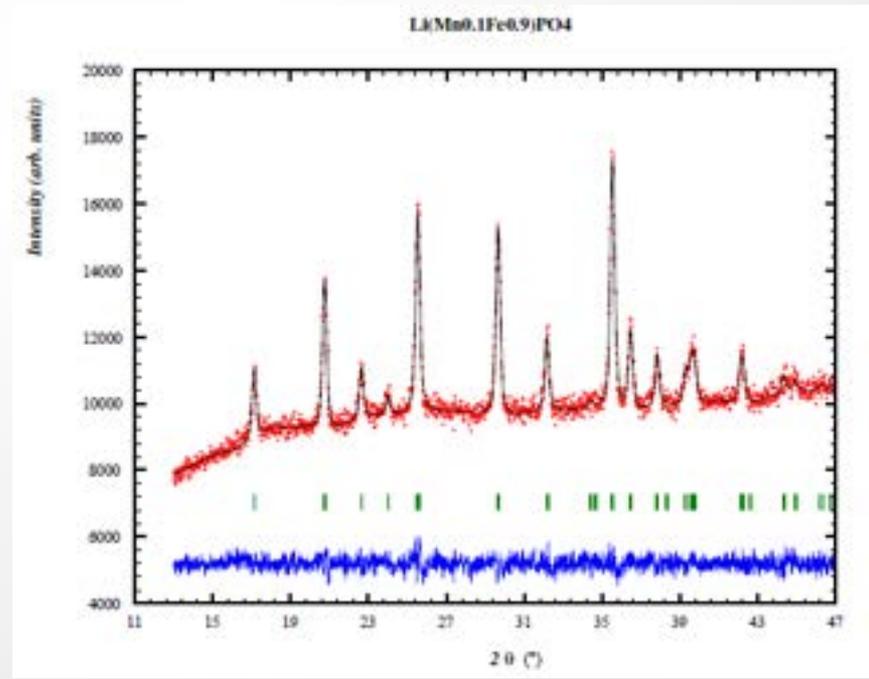
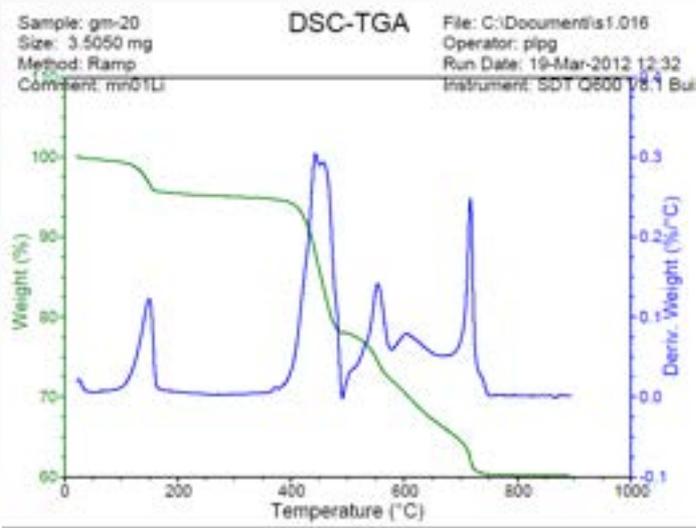
Profili di potenziale e cicli di scarica celle LiMnPO_4 /Li metallo



A . Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate
Scelta e completa caratterizzazione chimica, fisica ed elettrochimica di materiali catodici, catodi e processi di preparazione. Le attività dell'Università di Roma

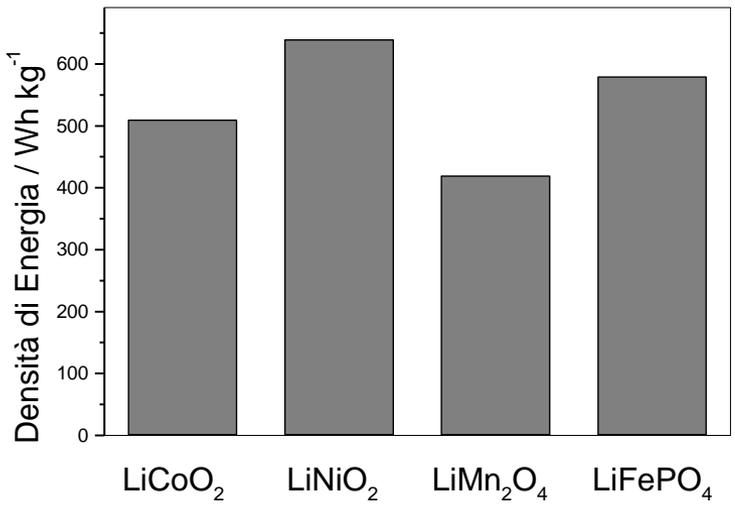
- Sintesi innovativa ad alta temperatura di materiali catodici nanostrutturati a base di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$
- Caratterizzazione completa dei materiali selezionati

TGA della miscela
 $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Li_2

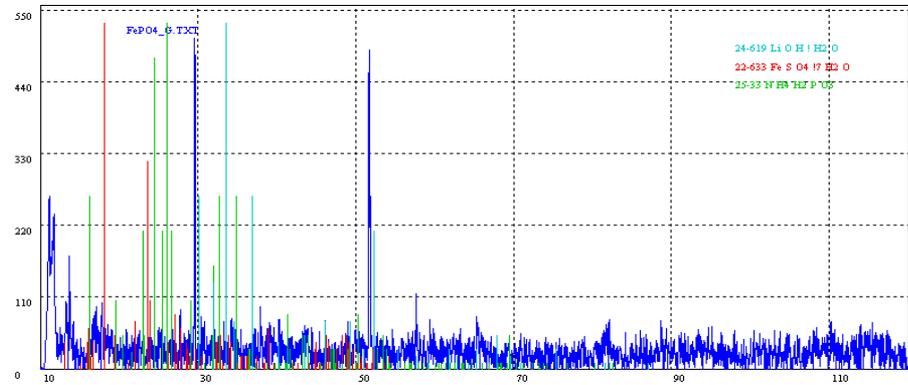


Analisi XRD di vari campioni

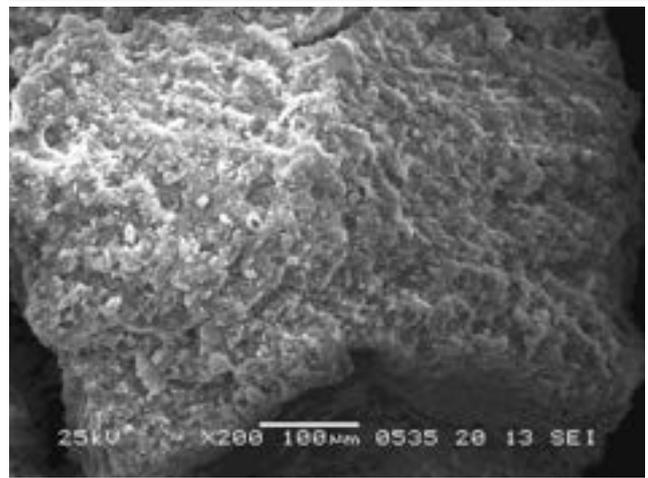
- *Processi più semplici ed economici per LiFePO₄*
- *Caratterizzazione completa dei materiali selezionati*



Confronto tra vari materiali catodici



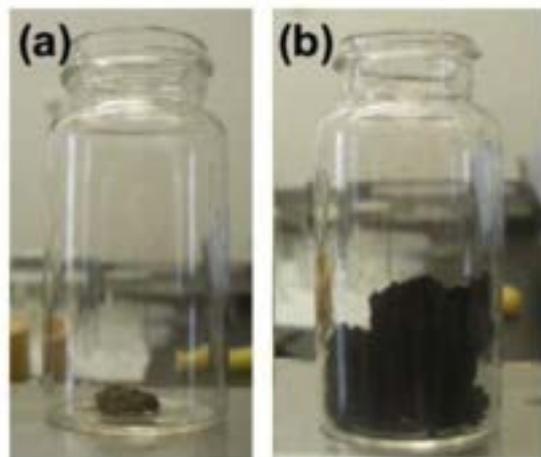
Analisi struttura campioni



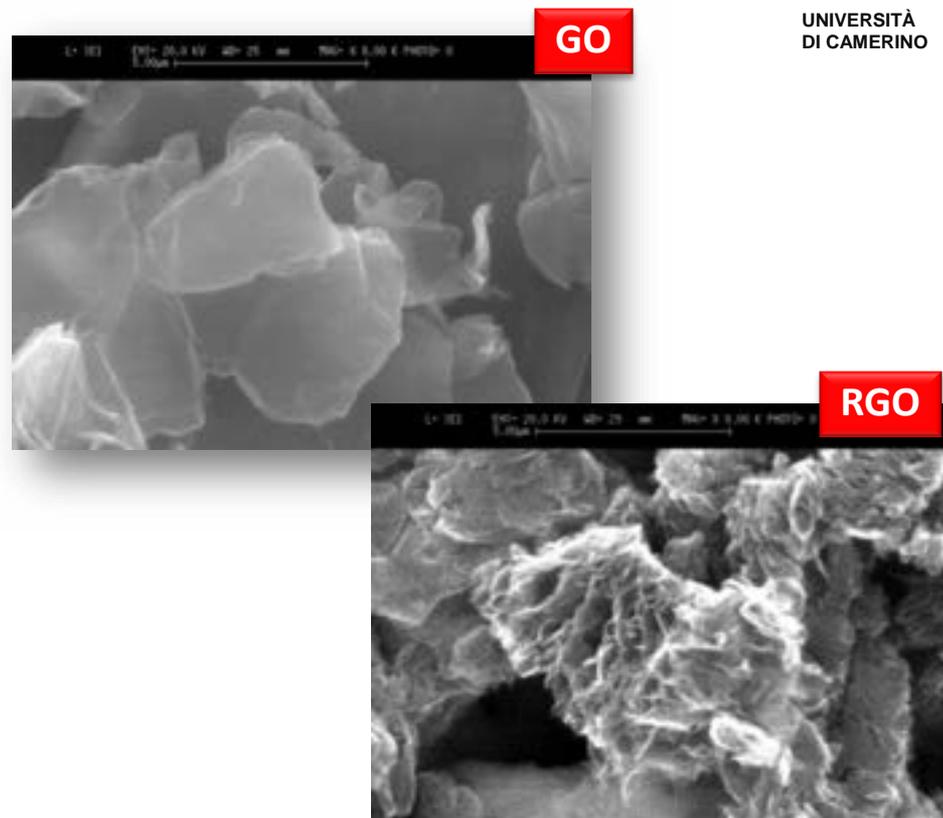
- *Studio di materiali di nuova generazione a base di grafene e metalli*
- *Caratterizzazione completa dei materiali selezionati*



UNIVERSITÀ
DI CAMERINO



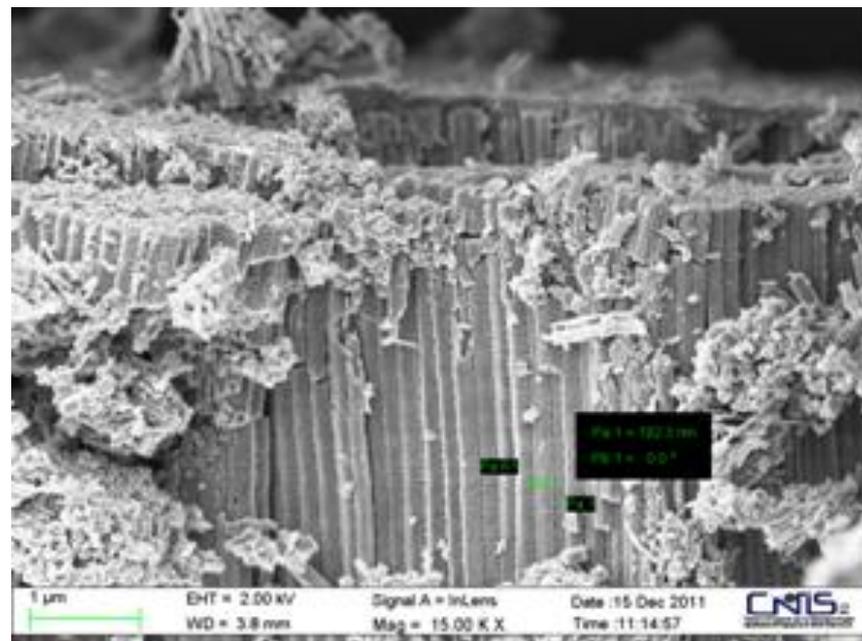
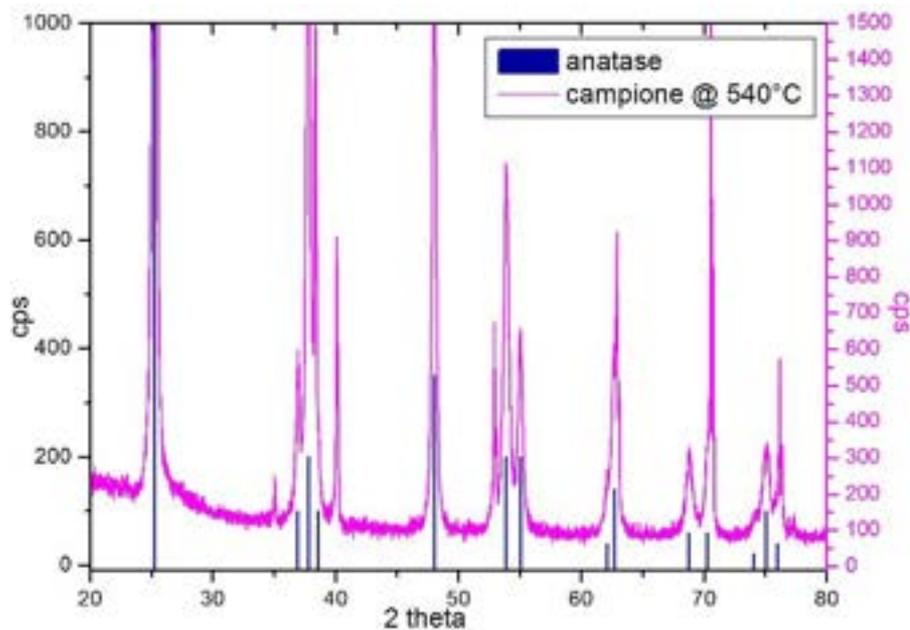
Campioni di GO (a) e RGO (b)



SEM di GO e RGO

➤ **Ottimizzazione del processo di produzione bulk di nanotubi di TiO_2 .**

Analisi campioni di TiO_2



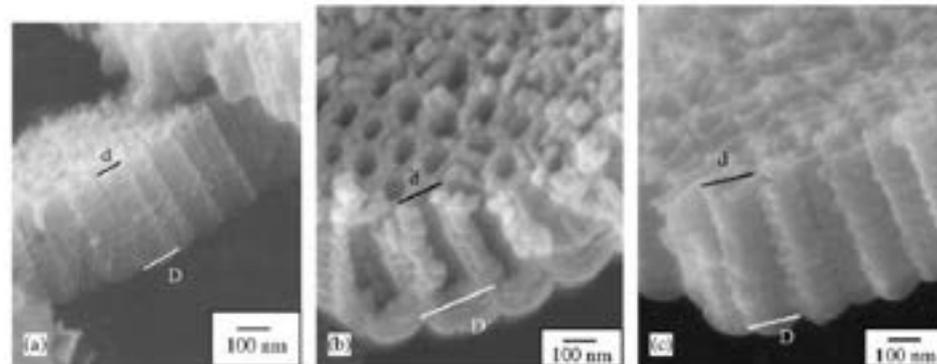
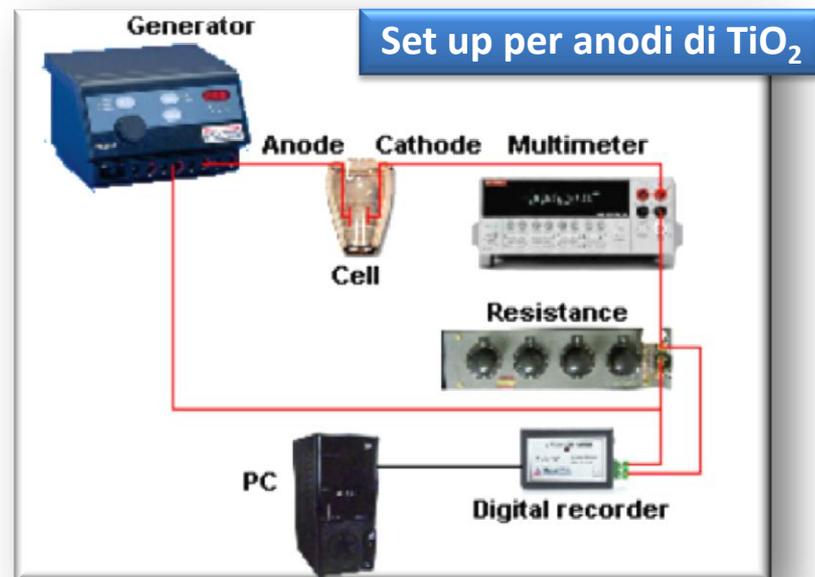
SEM di nanotubi di TiO_2

- Sintesi elettrochimica di TiO_2
- Confronto con analisi TiO_2 preparato mediante pirolisi laser nei laboratori ENEA, UTMAT-SUP e con TiO_2 commerciale
- Caratterizzazione completa dei campioni



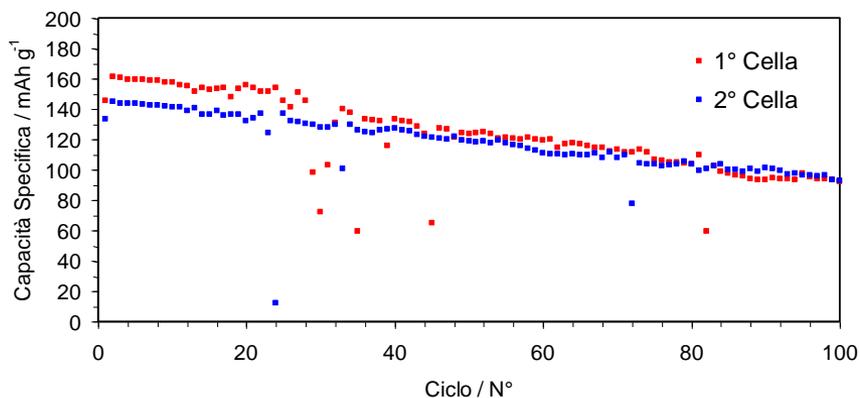
*Nastro anodico composto TiO_2 -
carbone-PTFE*

SEM di campioni TiO_2 preparati per via
elettrochimica

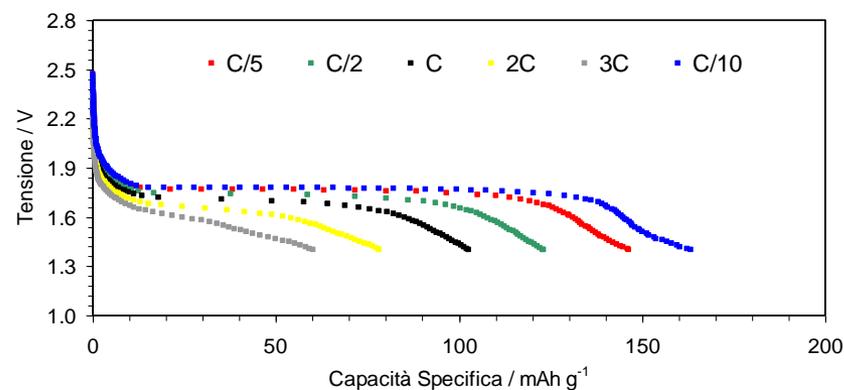


- Caratterizzazione completa dei campioni

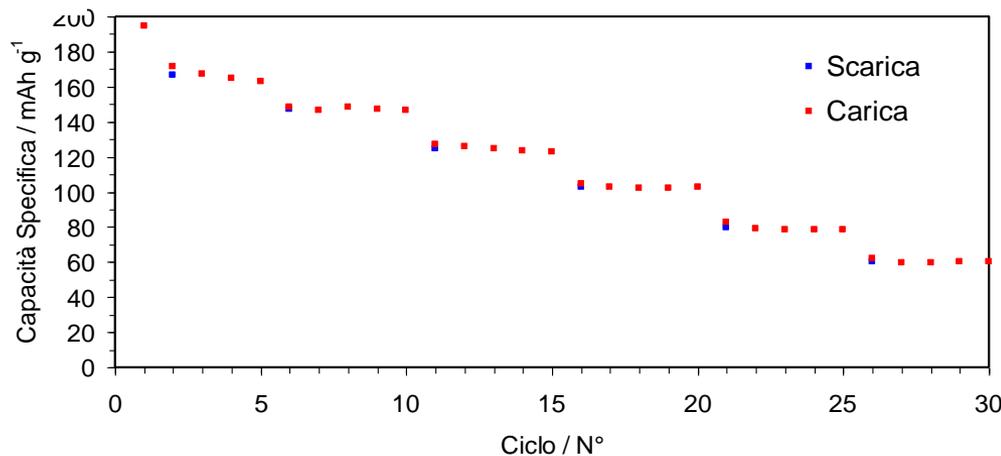
Profili di capacità specifica - numero cicli per celle Li/LiPF₆-EC-DEC/TiO₂



Capacità di anodi di TiO₂



numero cicli a differenti regimi di corrente per celle Li/LiPF₆-EC-DEC/TiO₂

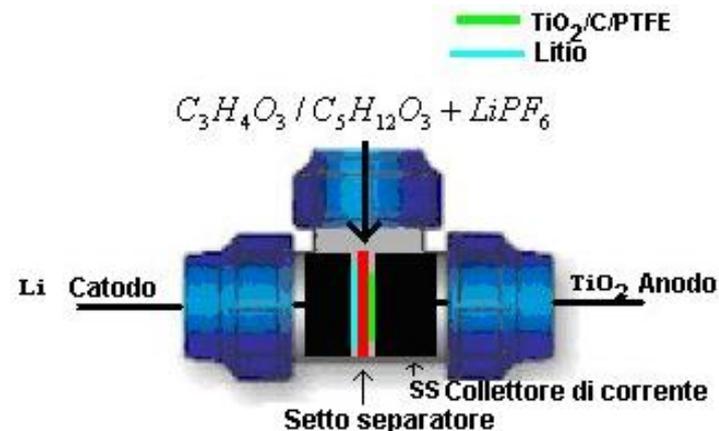


Definizione design cella ottimale (scala di laboratorio)

- celle denominate «T» (simili a raccordi idraulici) in grado di alloggiare portacorrenti cilindrici in acciaio
- celle realizzate in materiale inerte (PoliPropilene, Teflon)
- possibilità di introdurre un elettrodo di riferimento
- facilità assemblaggio dei componenti
- elevata tenuta (evitare fuoriuscita liquido e/o ingresso aria)
- non necessitano di elettrodi aventi notevoli dimensioni (area elettrodica: 1 cm²)
- riproducibilità misure
- ingombro non elevato



Celle realizzate in ambienti ad umidità controllata



C. Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio

Progettazione realizzazione e prova di celle da laboratorio al litio.

La procedura di prova



Test elettrochimici consistenti in:

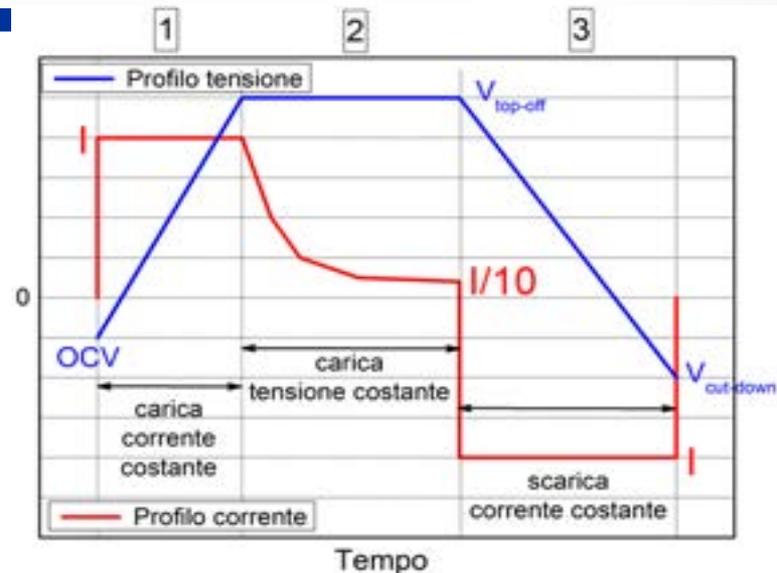
- cicli galvanostatici/potenziostatici di carica/scarica
- misure di impedenza complessa
- temperature esercizio ($^{\circ}\text{C} \pm 2$): 0, 30, 50

Schema profilo ciclo carica/scarica cella completa:

step 1: carica (corrente costante I) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$

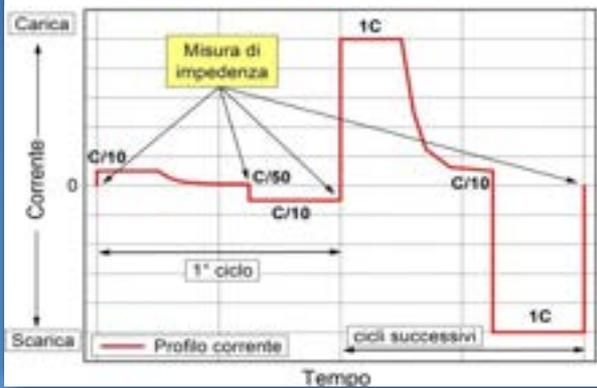
step 2: carica (tensione costante $V_{\text{top-off}}$) sino corrente $I/10$

step 3: scarica (corrente costante I) da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$

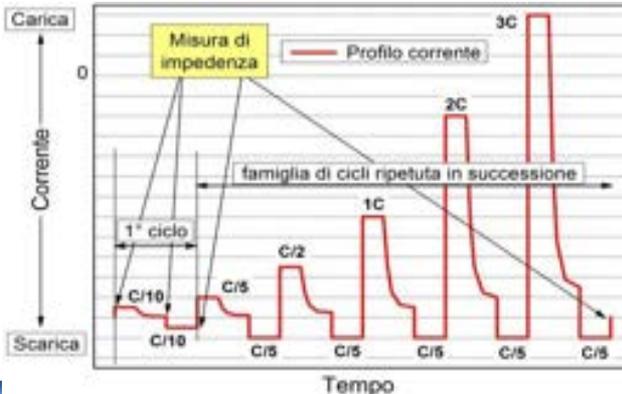


Tre differenti protocolli applicati

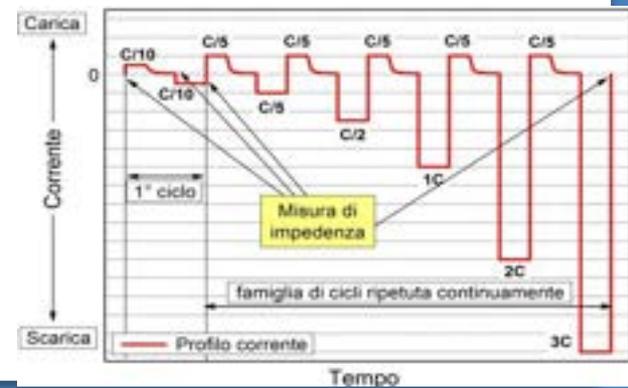
Protocollo A
ciclazioni 1C



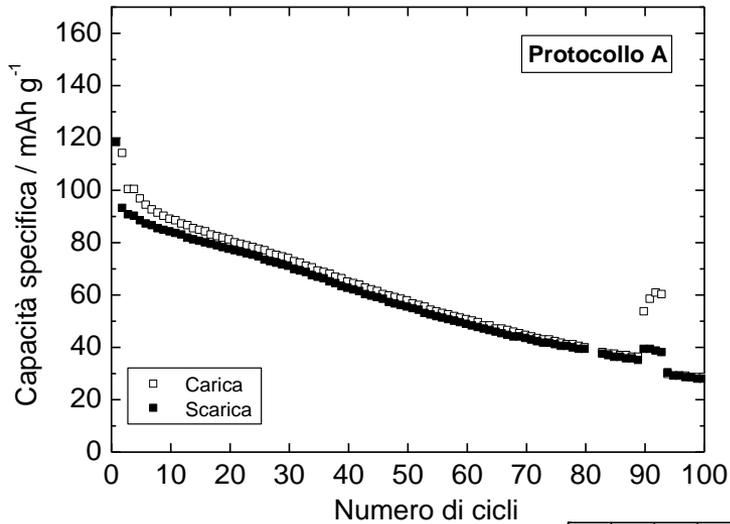
Protocollo B
ciclazioni a differenti rate carica



Protocollo C
ciclazioni a differenti rate scarica

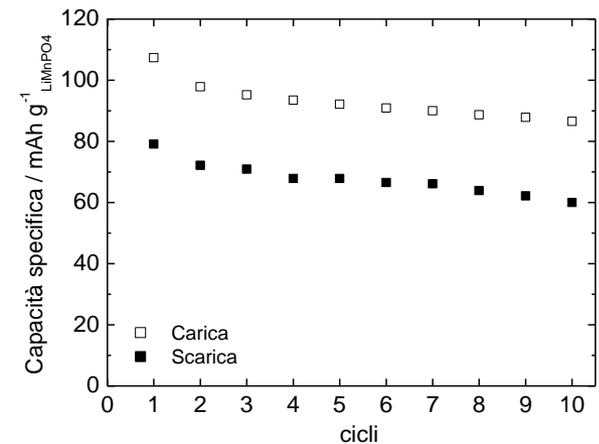
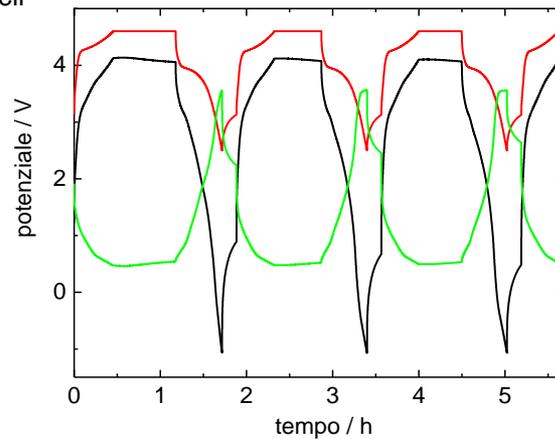


Test elettrochimici su celle di composizione diversa
anche con anodi dell'Università di Camerino



Capacità specifica (riferita a LiMnPO₄) della cella

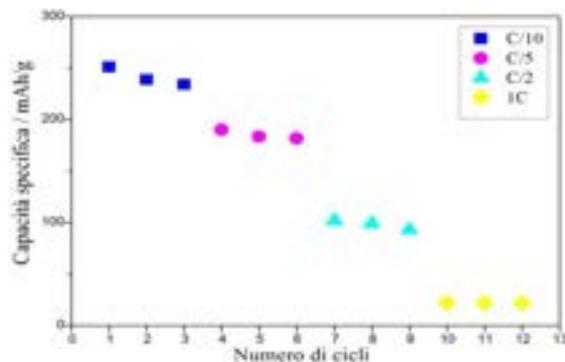
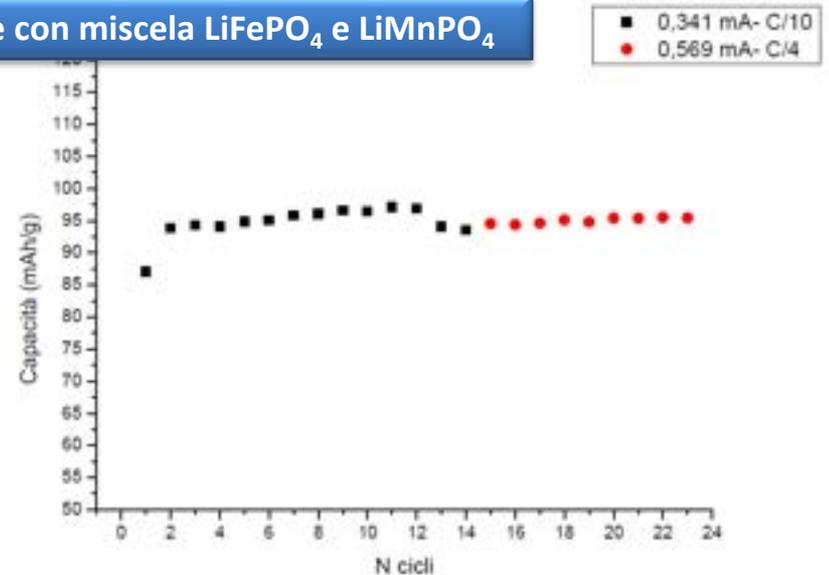
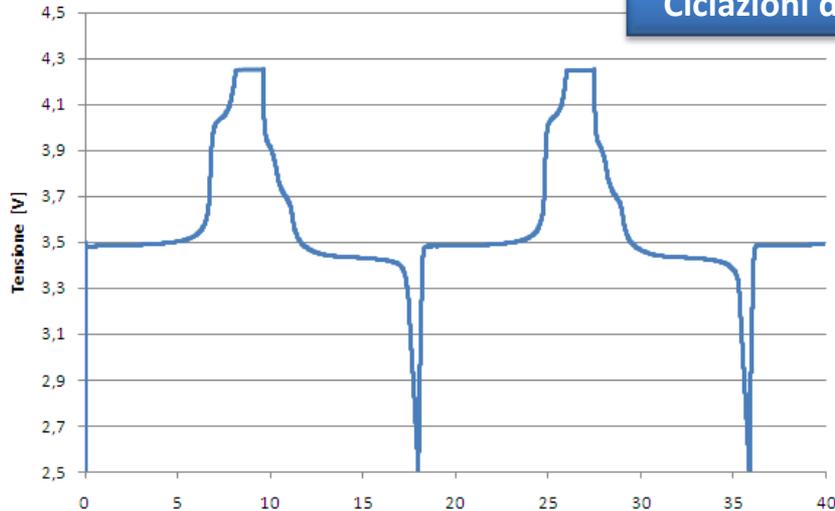
Voltammetria ciclica su cella con
anodi di UCam



Test elettrochimici su celle complete

LiFe_{0.9}Mn_{0.1}O₄

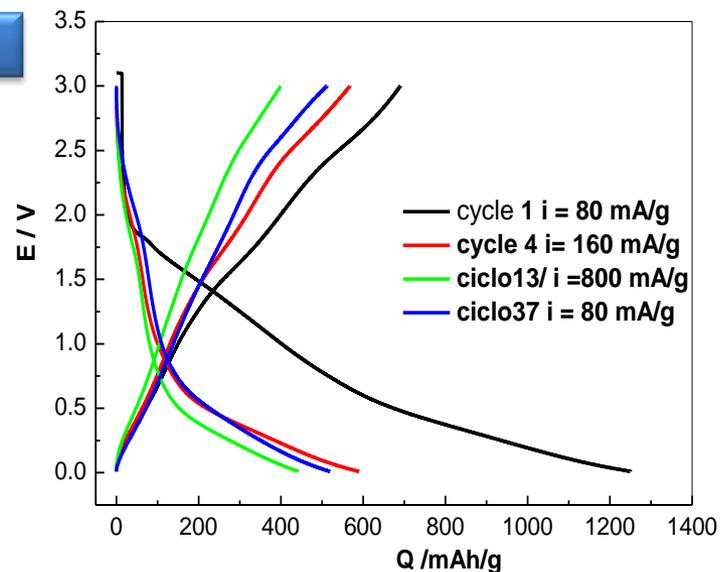
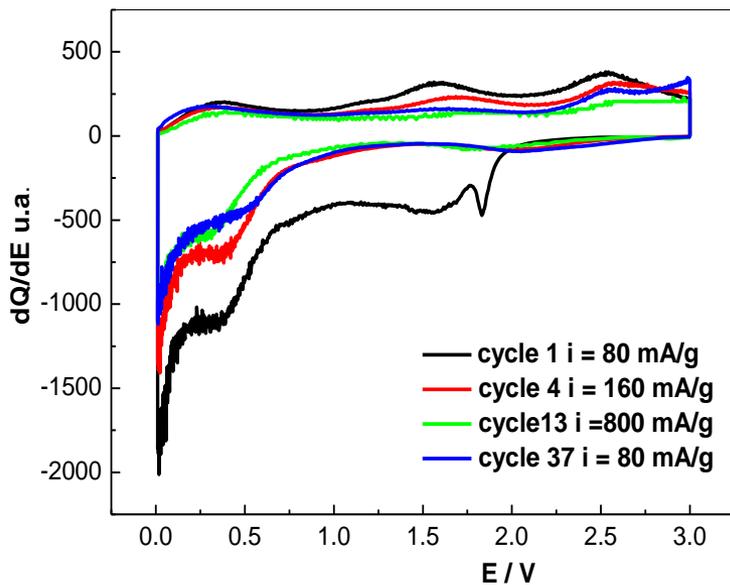
Ciclazioni di celle con miscela LiFePO₄ e LiMnPO₄



Ciclazioni di celle con miscela LiTiO₂

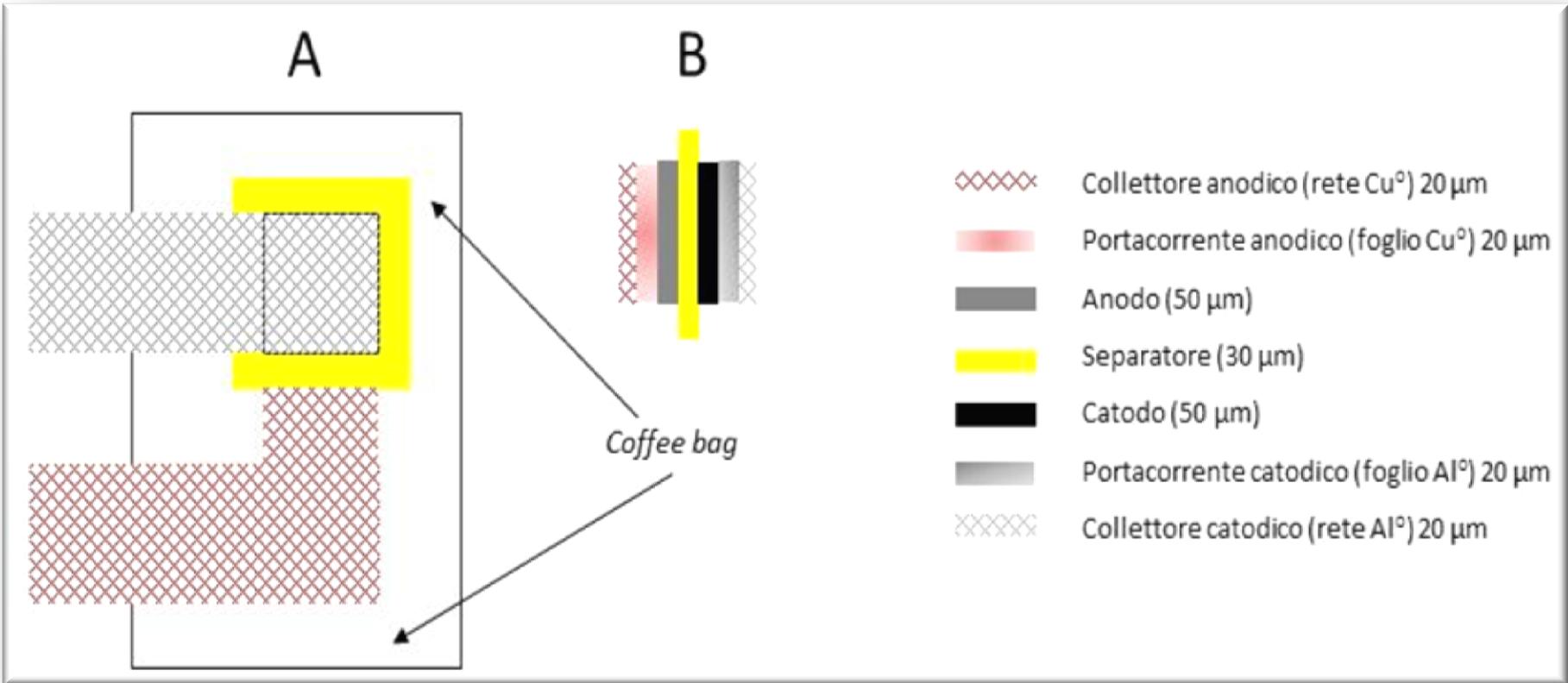
Test elettrochimici su celle complete

Ciclazioni galvanostatiche di celle con Si/RGO



Curve di capacità differenziale calcolate dai cicli galvanostatici

Design di cella per celle laminate



Test elettrochimici su celle complete

Preparazione di miscele elettrolitiche miste a base di liquidi ionici

Cella laminata sotto vuoto

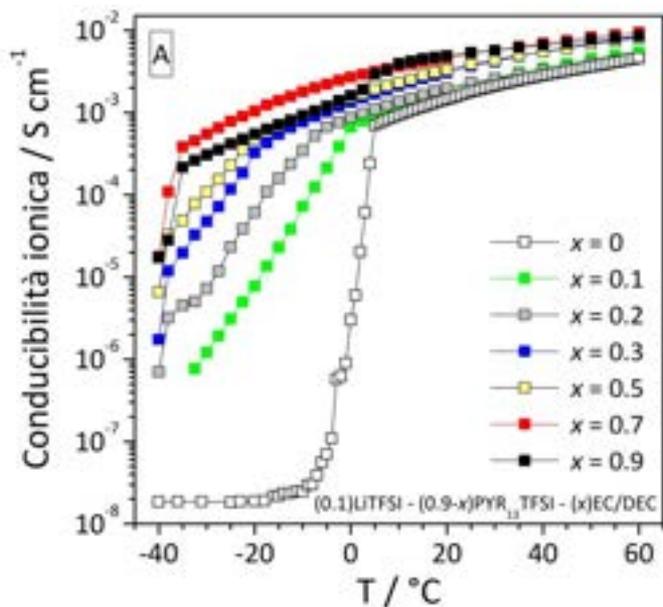


Miscele elettrolitiche miste

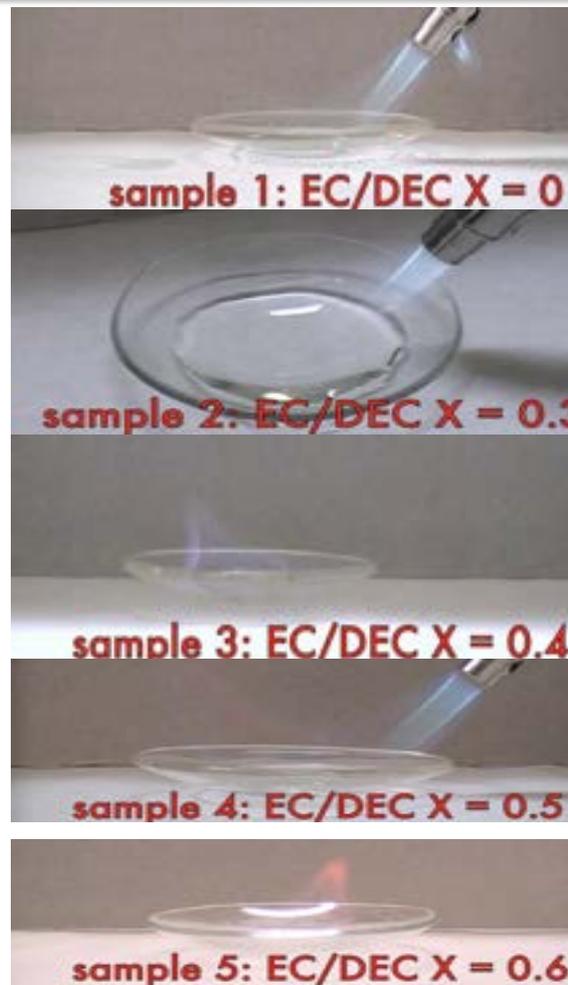
| Elettrolita misto | Frazione molare dei singoli componenti | | |
|-------------------|--|------------------------|--------|
| | LiTFSI | PYR ₁₃ TFSI | EC/DEC |
| Set A | | | |
| A1 | 0.1 | 0.9 | ---- |
| A2 | 0.2 | 0.8 | ---- |
| A3 | 0.3 | 0.7 | ---- |
| Set B | | | |
| B1 | 0.1 | 0.8 | 0.1 |
| B2 | 0.1 | 0.7 | 0.2 |
| B3 | 0.1 | 0.6 | 0.3 |
| B4 | 0.1 | 0.4 | 0.5 |
| B5 | 0.1 | 0.2 | 0.7 |
| B6 | 0.1 | ---- | 0.9 |
| Set C | | | |
| C1 | 0.05 | 0.317 | 0.633 |
| C2 | 0.02 | 0.327 | 0.653 |
| C3 | 0.01 | 0.330 | 0.660 |
| C4 | 0.005 | 0.332 | 0.663 |

Test elettrochimici su celle complete

Conducibilità ionica miscele elettrolitiche miste

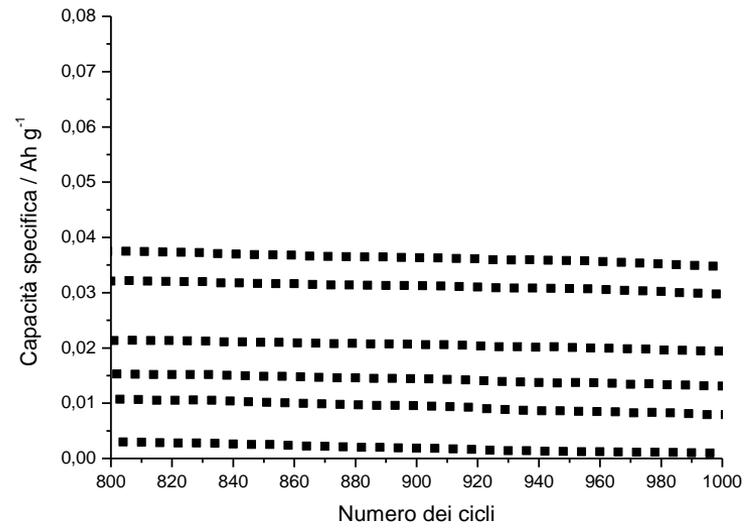
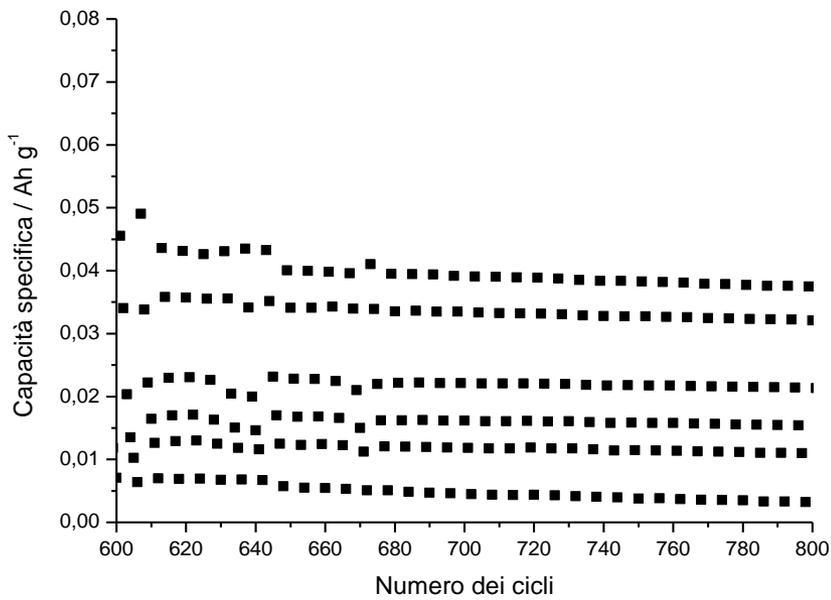


Prove di sicurezza: infiammabilità



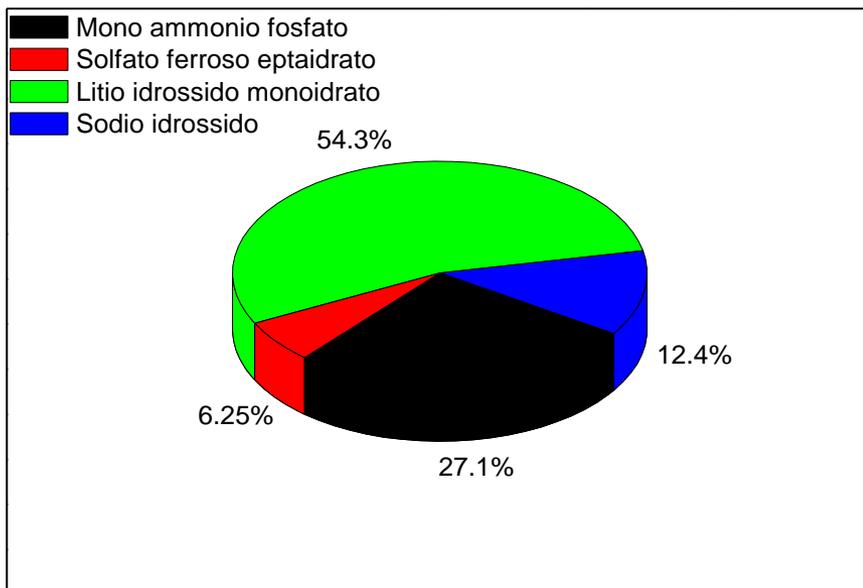
Test elettrochimici su celle complete

Capacità vs cicli a vari regimi di corrente



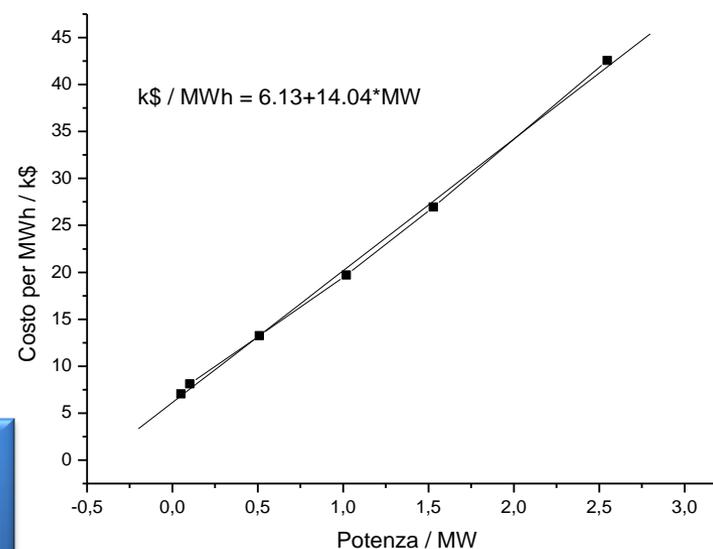
Costi delle materie prime per preparare una tonnellata di LiPO_4

| Nome | Costo Dollari/ton min-max | MW | Rapporto molare | Peso/ton | Costo totale min-max |
|---------------------------------------|------------------------------|-----|--------------------|----------|-------------------------|
| Mono ammonio fosfato | 700-840 | 115 | 1 | 0,73 | 510-610 |
| Solfato ferroso eptaidrato | 50-80 | 278 | 1 | 1,76 | 80-140 |
| Litio idrossido monoidrato | 3800-4600 | 42 | 1 | 0,266 | 1000-1200 |
| Sodio idrossido | 400-550 | 40 | 2 | 0,506 | 200-280 |



Percentuale ripartita dei costi dei vari elementi necessari per la sintesi del materiale catodico con un metodo predefinito **per una tonnellata di LiPO_4**

Costo per MWh di energia elettrica accumulata in funzione della potenza erogata



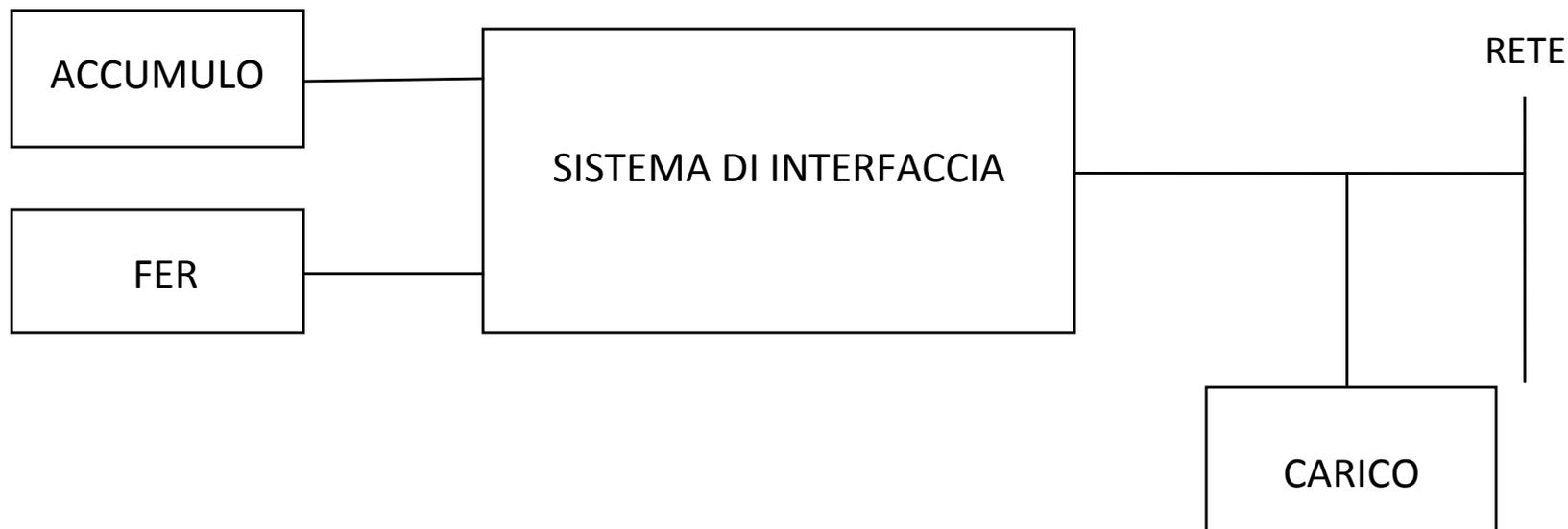


Dipartimento di Ingegneria Elettrica,
Elettronica e delle Telecomunicazioni
UNIVERSITA' DEGLI STUDI di Palermo



Università di Pisa
Dipartimento di Ingegneria
dell'Energia e dei Sistemi

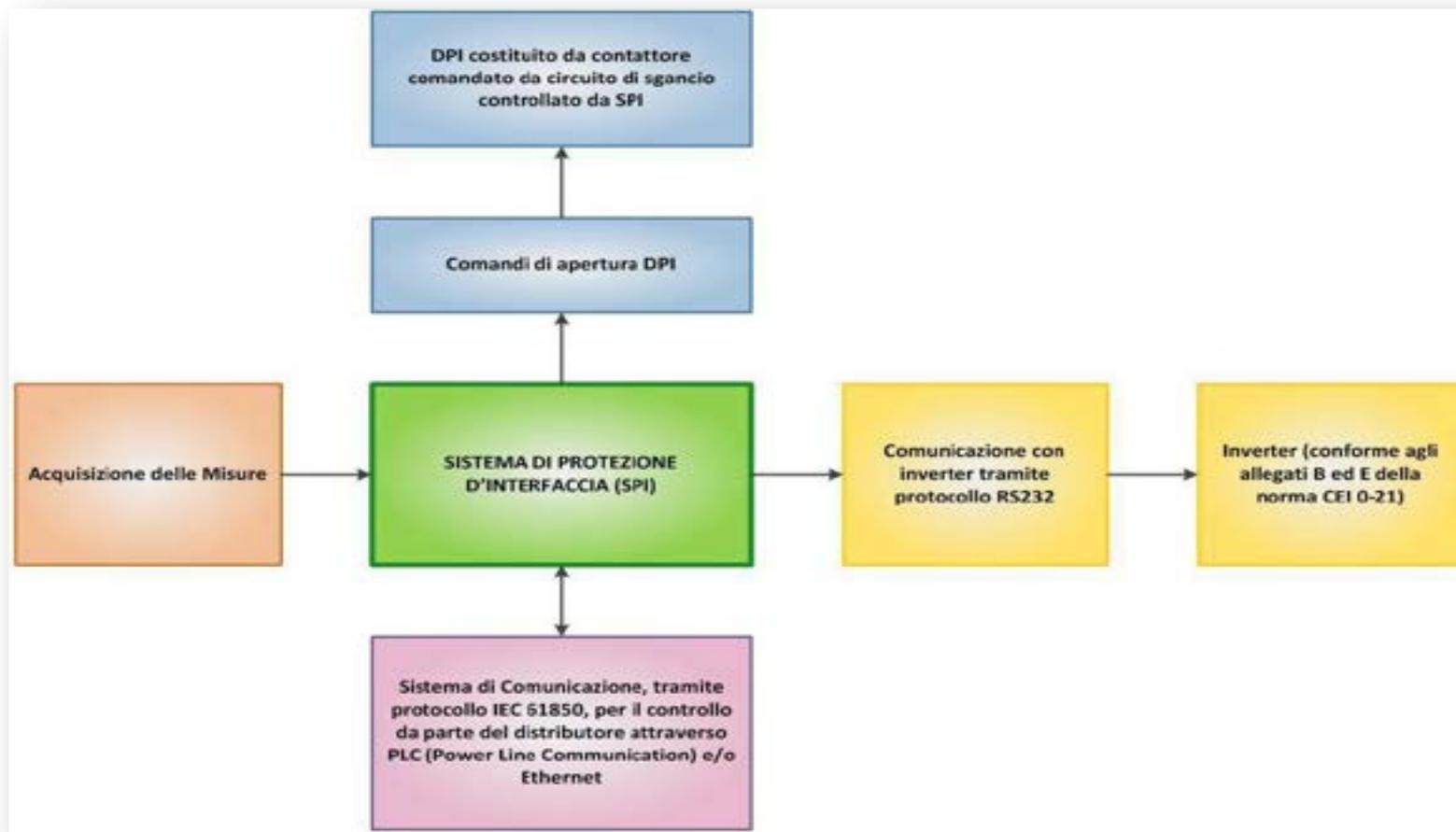
Schema a blocchi dell'impianto di riferimento. Sistema di interfaccia da 20 kW



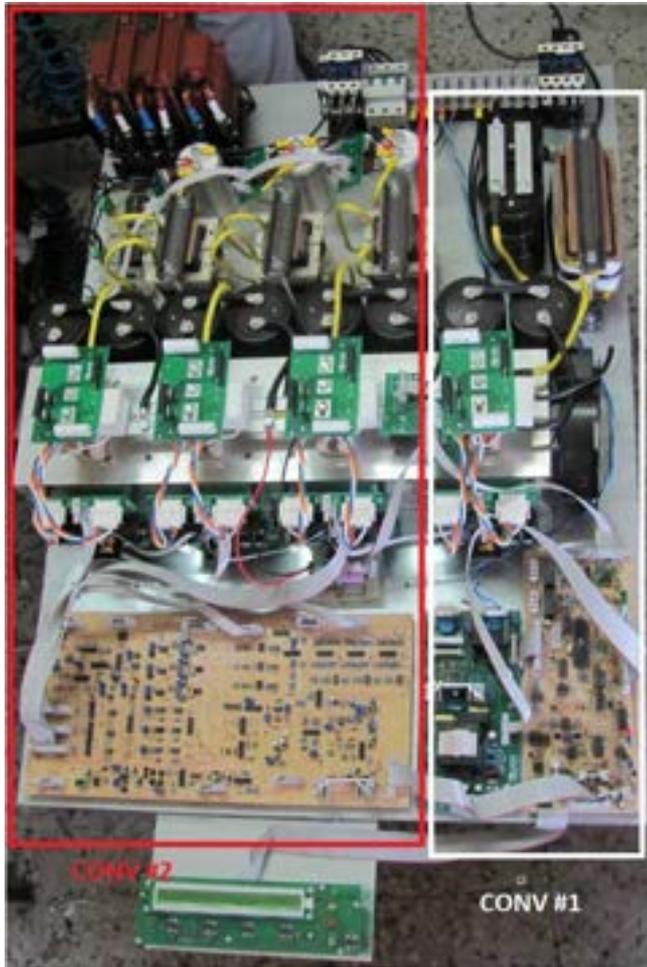
Schema a blocchi dell'interfaccia di comunicazione DDI/SMART GRID



Dipartimento di Ingegneria Elettrica,
Elettronica e delle Telecomunicazioni
UNIVERSITA' DEGLI STUDI di Palermo



Blocco di potenza



Dipartimento di Ingegneria Elettrica,
Elettronica e delle Telecomunicazioni
UNIVERSITA' DEGLI STUDI di Palermo

Demo kit Board - Sezione Metrologica



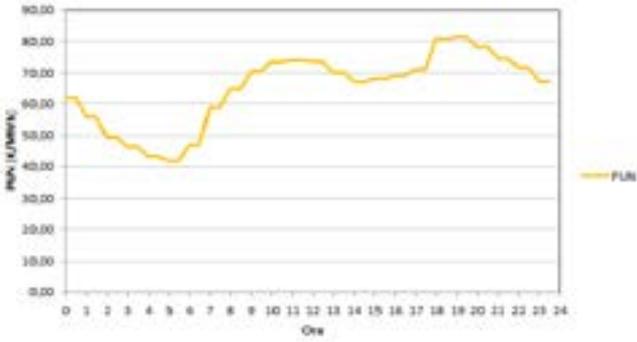
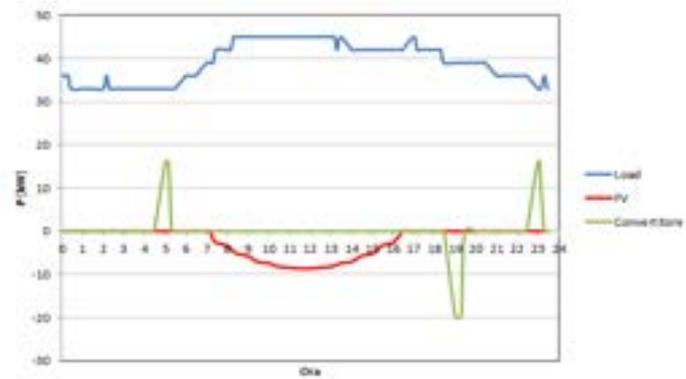
SPI - Sistema di Protezione d'interfaccia



Collegate dal BUS di comunicazione
SPI (Serial Peripheral Interface)
usando un connettore standard DIL

Componenti hardware realizzati

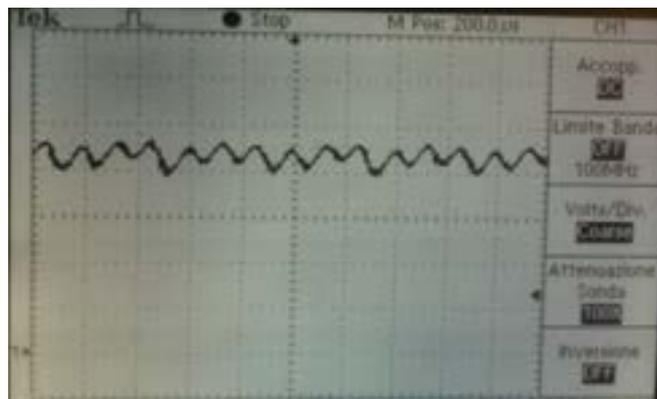
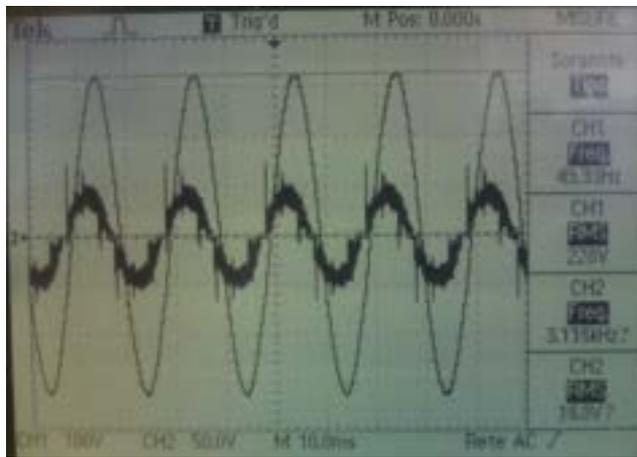
Analisi del carico dell'utenza



Campo fotovoltaico e batteria al Pb per collaudo

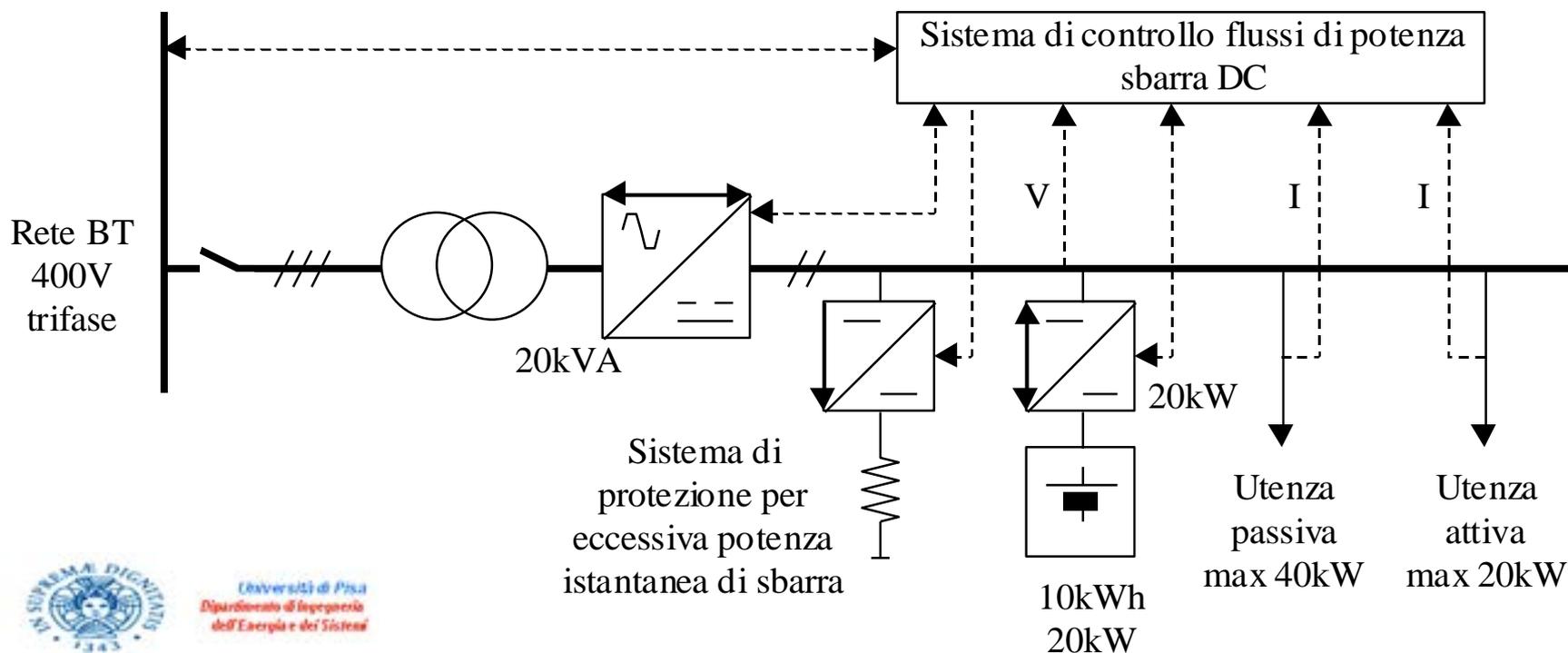


Esempi di misura per collaudo e prova dispositivo

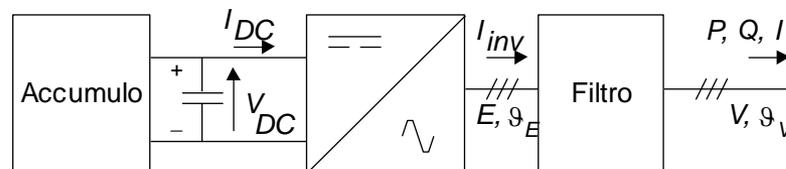


Specifica di un compensatore statico di collegamento tra una rete in corrente alternata in bassa tensione

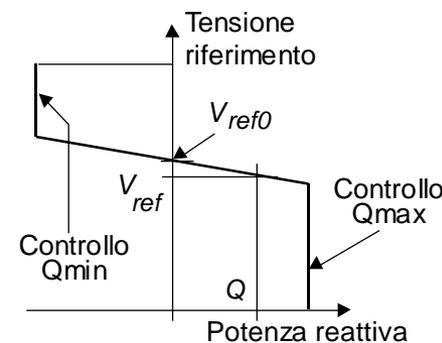
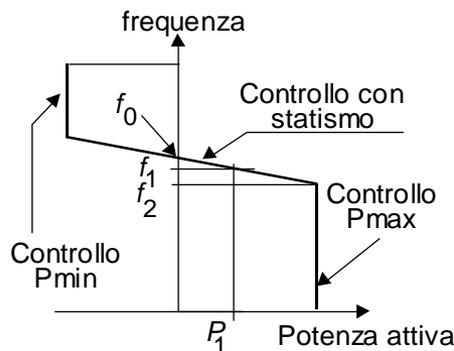
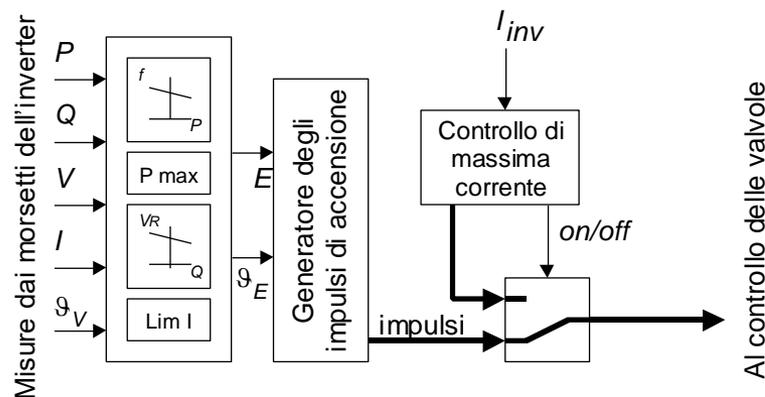
Schema elettrico di massima e collegamenti sistema di controllo



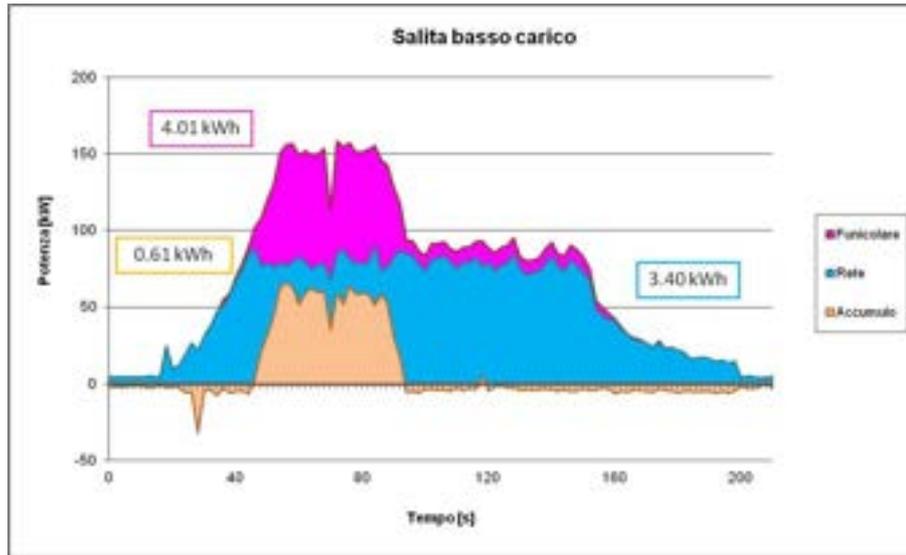
Specifica di un compensatore statico di collegamento tra una rete in corrente alternata in bassa tensione per Progetto 3.1.



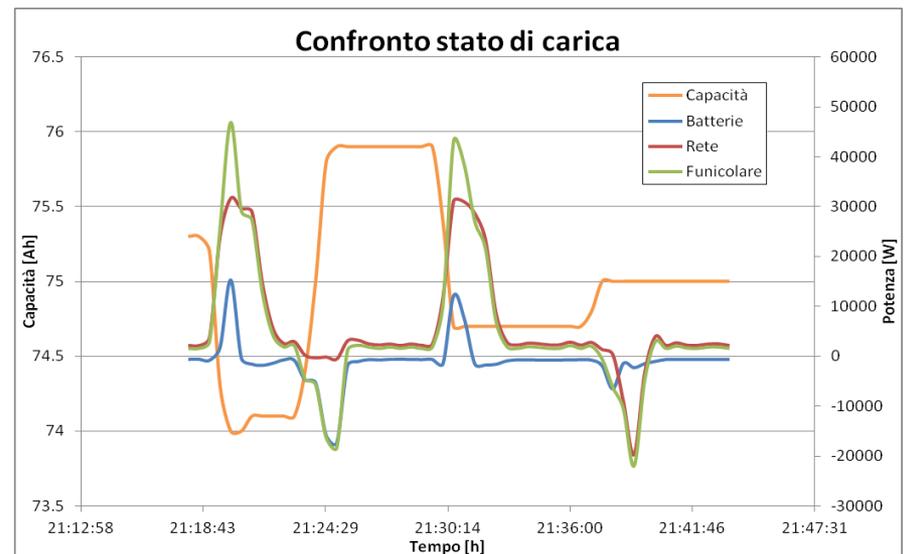
Schema di principio del sistema di regolazione con statismo



Comportamento di un sistema di compensazione della potenza attiva e reattiva con accumulo di un impianto per l'alimentazione di un sistema di trasporto o con fonti rinnovabili



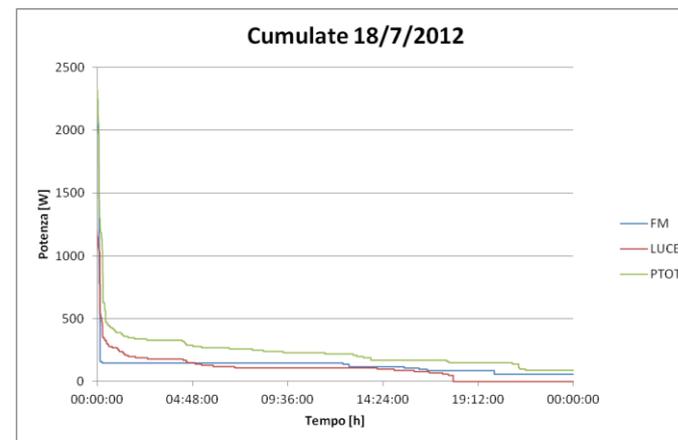
Prove di funzionalità nella Funicolare di Bergamo di un sistema di regolazione con statismo simile a quello progettato



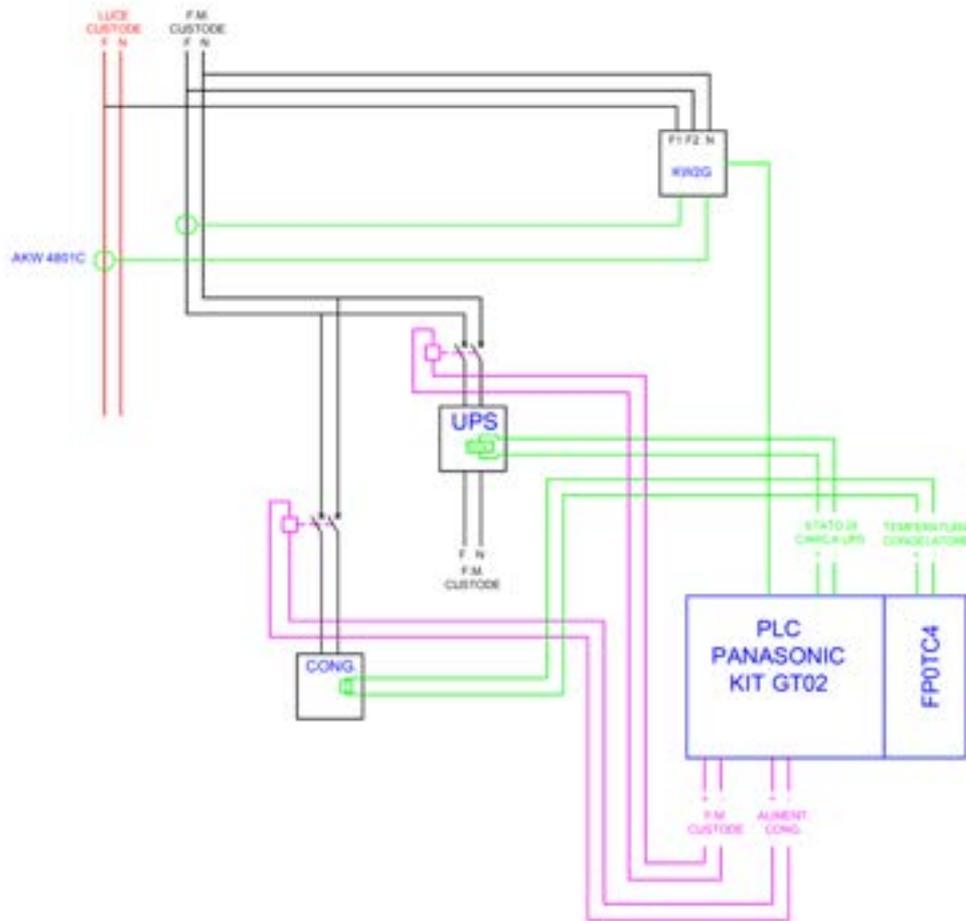
Analisi, modellazione e prova del carico di un'abitazione civile con accumulo elettrico e termico.

| Giorno | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Energia F.M. [Wh] | 3127 | 3207 | 3150 | 2843 | 4126 | 3006 | 3160 |
| Energia Luce [Wh] | 2534 | 2689 | 4228 | 2586 | 5196 | 2701 | 2737 |
| Energia Totale [Wh] | 5661 | 5896 | 7378 | 5429 | 9322 | 5707 | 5897 |

Analisi dei carichi giornalieri



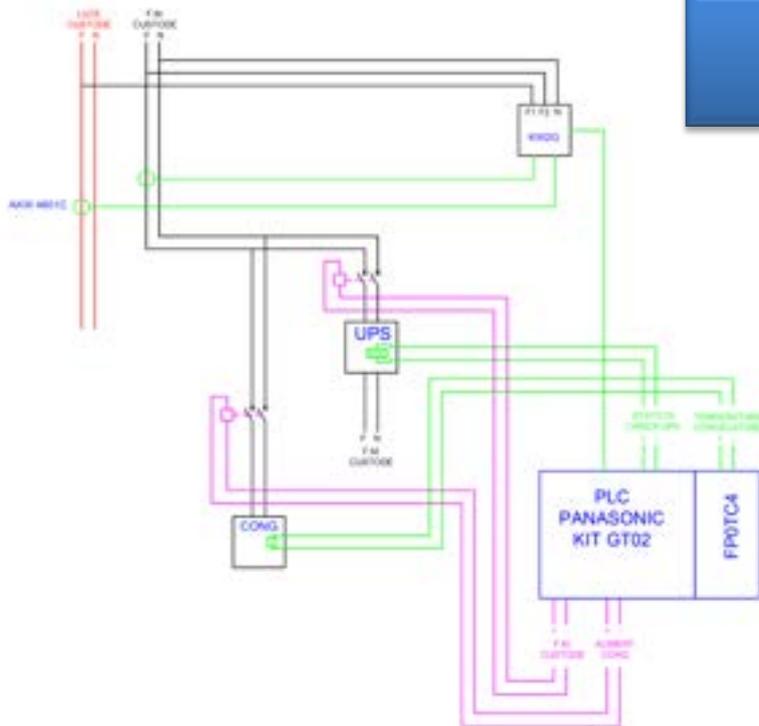
Analisi, modellazione e prova del carico di un'abitazione civile con accumulo elettrico e termico



Schema elettrico
dell'impianto sviluppato

Analisi, modellazione e prova del carico di un'abitazione civile con accumulo elettrico e termico.

Schema elettrico dell'impianto sviluppato

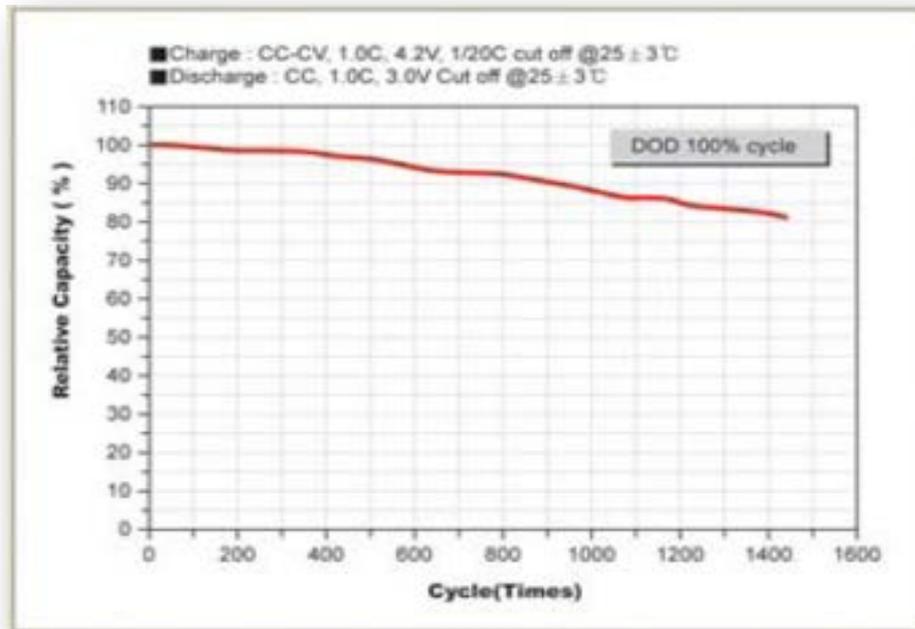


Congelatore utilizzato



Realizzata e provata un'installazione presso un'utenza domestica che permette di ridurre la potenza massima assorbita dalla rete elettrica di alimentazione in bassa tensione a 1,5 kW rispetto ai 3 kW contrattuali

“Second life” di batterie al litio

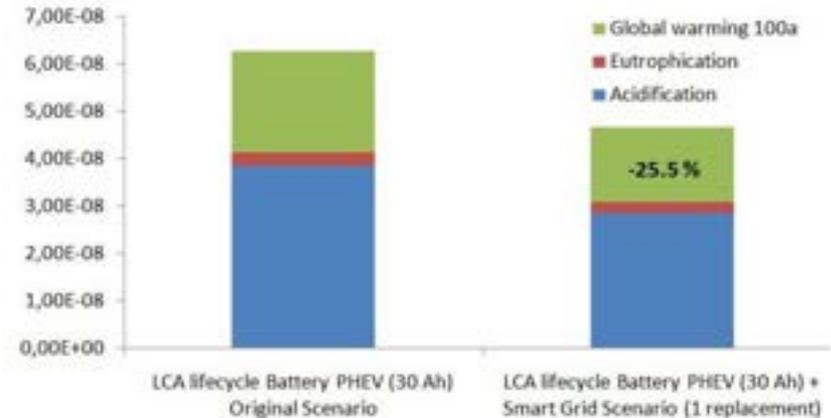
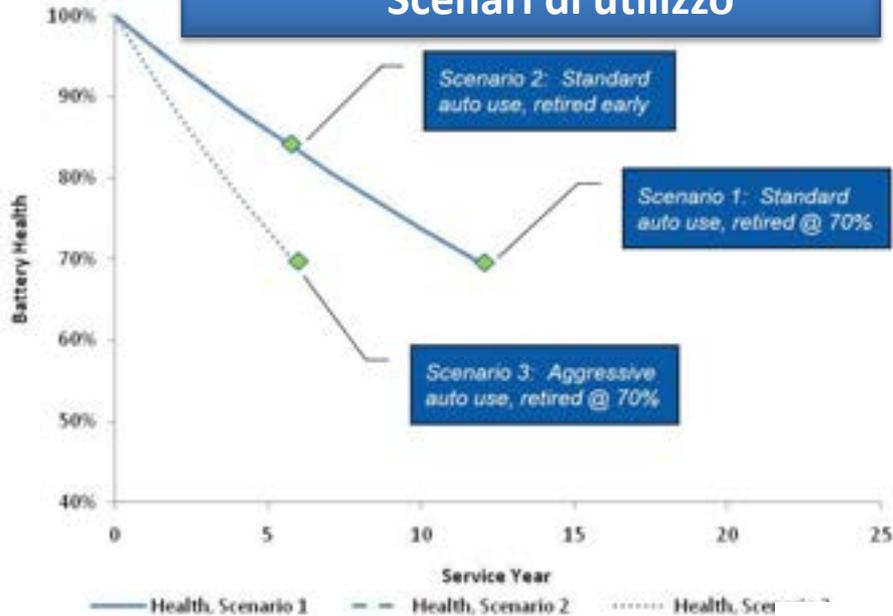


Università di Pisa
Dipartimento di Ingegneria
dell'Energia e dei Sistemi

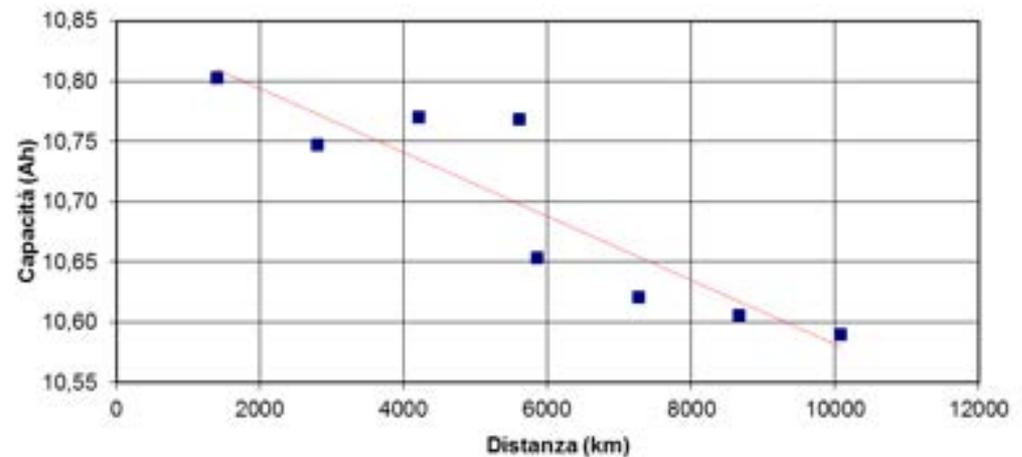
Degrado delle batterie
con cicli di carica e
scarica

1. *Ricondizionamento delle celle usate nei veicoli elettrici*
2. *Verifica sperimentale delle prestazioni residue in diverse funzioni nella rete elettrica*
3. *Analisi del valore residuo delle celle “second life”*

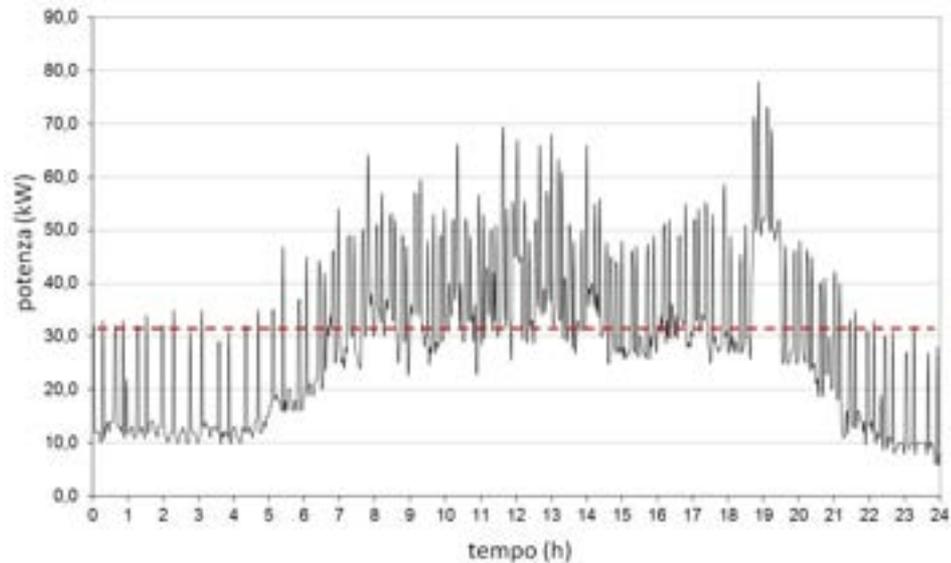
Scenari di utilizzo



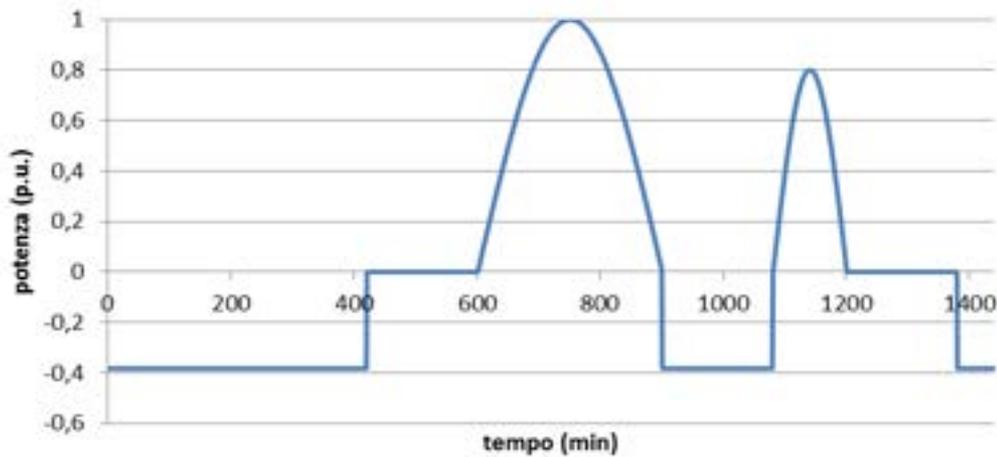
LCA impatti



Test di invecchiamento



**Diagramma di carico
(aggregato)**



Ciclo di lavoro a doppio picco

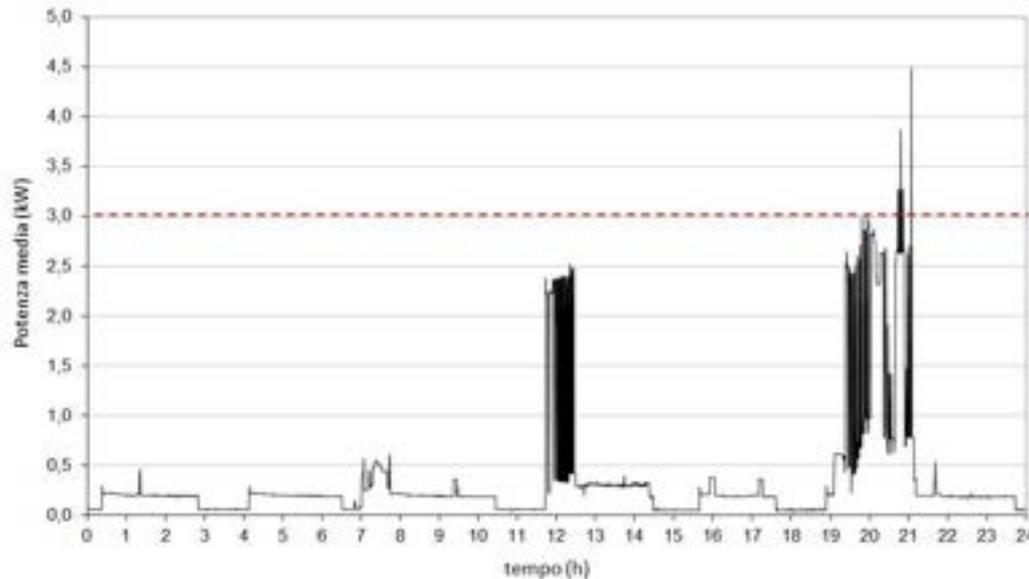


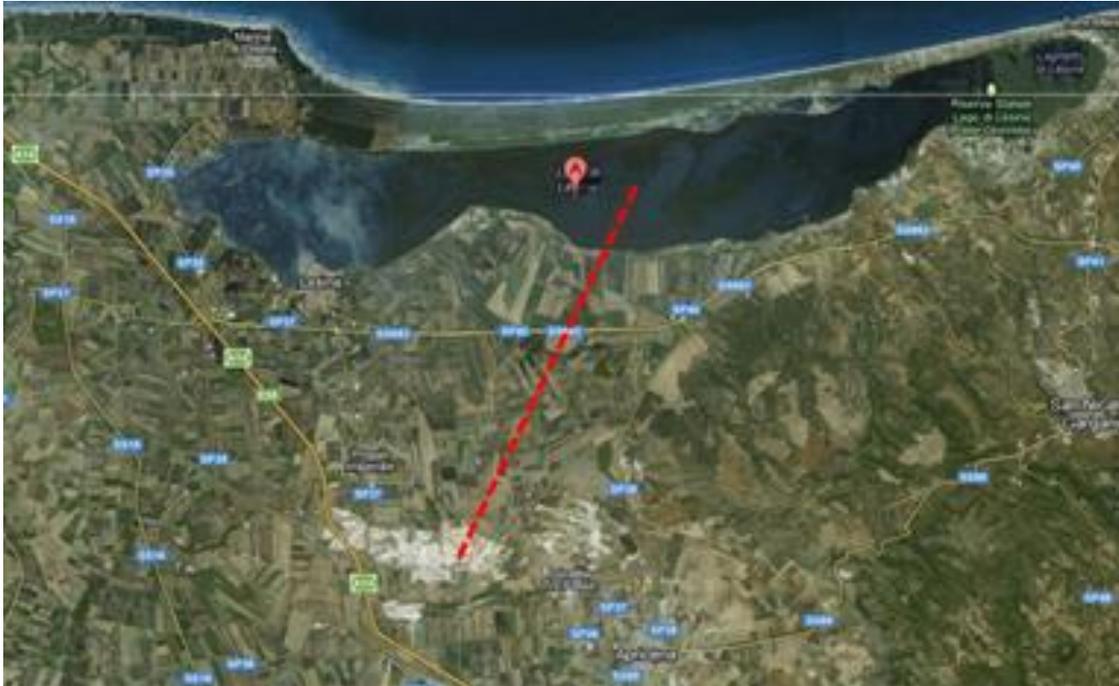
Diagramma di carico domestico



Cella «Second life»



Nuovi sistemi di pompaggio



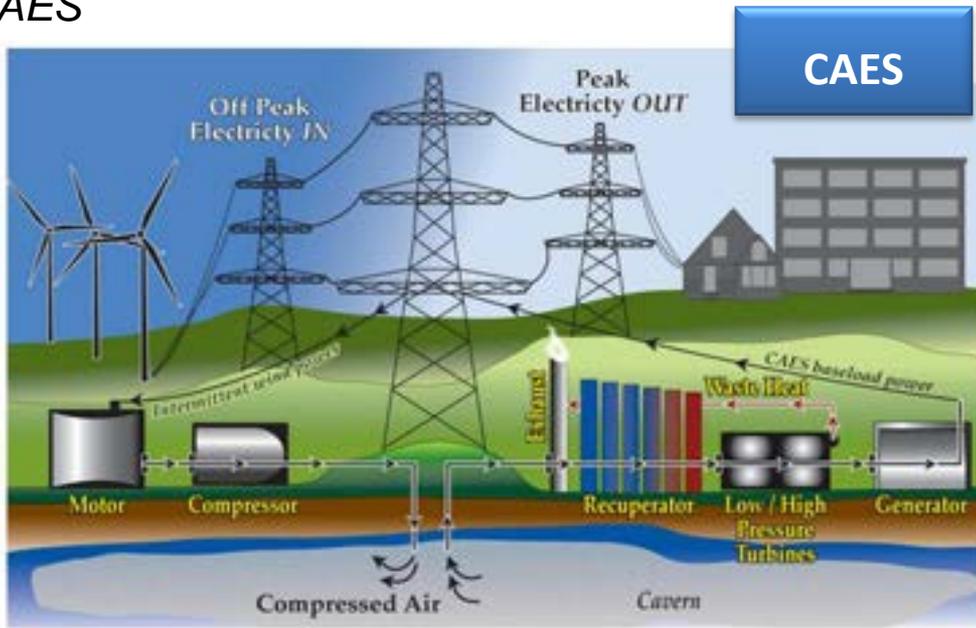
- Pompaggio di acqua**
- 1. impianto di innevamento artificiale**
 - 2. cava a cielo aperto esaurita**
 - 3. sistema antincendio**

Cave di pietra da costruzione di grandi dimensioni



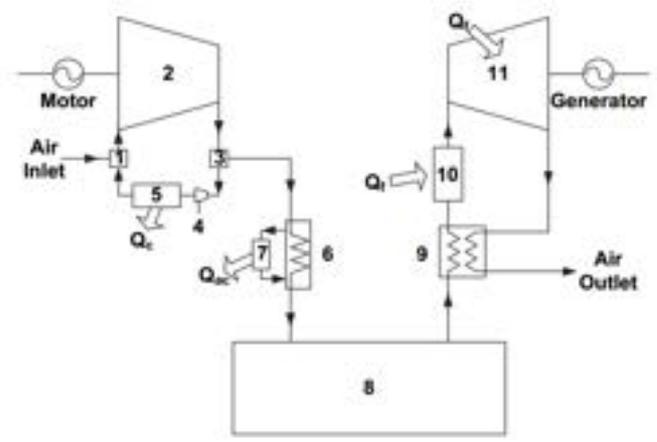
Università di Pisa
Dipartimento di Ingegneria
dell'Energia e dei Sistemi

CAES



CAES

Schema micro-CAES



In sintesi considerando sistemi reali per potenze tra i 300 e i 1500 kW con un rendimento di sistema di circa il 50%, le caratteristiche del mercato elettrico nazionale e del costo dell'energia elettrica associata rendono ancora poco conveniente ed interessanti questi sistemi.

Gruppo di Lavoro per il Coordinamento dei Progetti CNR-ENEA-RSE

Finalizzazione ed applicazione di 3 procedure di prova

1. *Procedura di prova per batterie litio-ioni*, redatta da RSE ed ENEA.
2. *Procedura di prova per supercondensatori*, redatta da RSE ed ENEA.
3. *Procedure di prova per la caratterizzazione elettrochimica di celle complete litio-ione e dei suoi componenti*, redatta da ENEA ed U. di Roma "La Sapienza" (per conto del CNR).

Le attività AIE (Agenzia Internazionale dell'Energia)

1. *Electric and Hybrid Vehicle Technologies and Programmes*
2. *Energy Conservation through Energy Storage.*

La partecipazione alle attività di gruppi di lavoro europei

1. *EERA .- Energy Storage e Smart Grids*
2. *COST Action "MP1004: Hybrid-ES – Hybrid Energy Storage Devices and Systems for Mobile and Stationary Applications.*
3. *EVI – Electric Vehicle Initiative of the CEM (Clean Energy Ministerial) su richiesta di MSE*

Eventi di diffusione

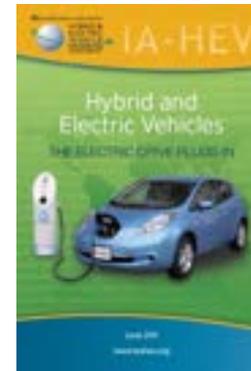
1. *Workshop: H2 Roma*, Novembre 2011
2. *Presentazioni a vari Convegni nazionali*

21 Rapporti tecnici

3 Articoli peer reviewed

1 Pubblicazione in rivista nazionale

6 Pubblicazioni e presentazioni a convegni nazionali ed internazionali





Ringrazio per la cortese attenzione!!!

mario.conte@enea.it