



Ricerca di Sistema elettrico

1.

# Documento Congiunto di Coordinamento “Accumulo di energia elettrica”

C. L. Bossi, E. Micolano, M. Conte

DOCUMENTO CONGIUNTO DI COORDINAMENTO “ACCUMULO DI ENERGIA ELETTRICA”

C. L. Bossi, E. Micolano (RSE), M. Conte (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Generazione distribuita, reti attive e sistemi di accumulo

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Aspetti operativi di coordinamento con RSE e CNR su “Sistemi di Accumulo”

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



## Indice

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO.....                                                             | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....                                                       | 5  |
| 2 LE ATTIVITÀ ENEA E RSE NEL PROGETTO ACCUMULO DI ENERGIA ELETTRICA ..... | 5  |
| 2.1 OBIETTIVI DEL PROGETTO TRIENNALE (2012-2014) .....                    | 5  |
| 2.1.1 RSE .....                                                           | 5  |
| 2.1.2 ENEA.....                                                           | 6  |
| 2.2 DESCRIZIONE ATTIVITÀ PAR 2013 .....                                   | 6  |
| 2.2.1 RSE .....                                                           | 6  |
| 2.2.2 ENEA.....                                                           | 7  |
| 2.3 DESCRIZIONE ATTIVITÀ PAR 2014 .....                                   | 9  |
| 2.3.1 RSE .....                                                           | 9  |
| 2.3.2 ENEA.....                                                           | 10 |
| 2.4 COLLABORAZIONI CON UNIVERSITÀ E INDUSTRIA 2013-2014 .....             | 10 |
| 2.5 PRODOTTI SIGNIFICATIVI PREVISTI ALLA FINE DEL TRIENNIO.....           | 11 |
| 2.5.1 RSE .....                                                           | 11 |
| 2.5.2 ENEA.....                                                           | 11 |
| 3 AZIONI DI COORDINAMENTO E PROGRAMMAZIONE DELLE ATTIVITÀ' .....          | 12 |
| 3.1 INDIVIDUAZIONE DEGLI OBIETTIVI COMUNI .....                           | 12 |
| 3.2 AZIONI DI COORDINAMENTO SUGLI OBIETTIVI COMUNI .....                  | 12 |
| 3.3 PROGRAMMAZIONE DELLE ATTIVITÀ DI COORDINAMENTO.....                   | 13 |
| 4 ORGANIGRAMMA DEL GRUPPO DI LAVORO.....                                  | 14 |
| 4.1 RSE.....                                                              | 14 |
| 4.2 ENEA.....                                                             | 14 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....                                         | 15 |
| 5.1 RSE.....                                                              | 15 |
| 5.2 ENEA.....                                                             | 15 |

## Sommario

Nel Piano triennale della Ricerca di Sistema Elettrico 2009-2011, viene chiaramente rappresentata l'esigenza per le attività di tipo "a", ovvero quelle interamente finanziate dal fondo, sulla base dell'esperienza pregressa, di adottare strumenti per garantire il coordinamento, tra i soggetti affidatari, delle attività svolte sulla stessa tematica o su tematiche affini.

A tale scopo il Ministero dello Sviluppo Economico, accogliendo anche le indicazioni presentate dai comitati di sorveglianza degli Accordi di Programma (AdP), ha ritenuto opportuno disporre la costituzione di gruppi di lavoro che abbiano lo scopo di garantire quanto previsto nel Piano triennale, ovvero coordinare le attività comuni ed affini tra i vari soggetti affidatari con lo scopo di evitare inutili sovrapposizioni.

Conseguentemente, nella riunione presso MSE del 15 giugno 2010, alla presenza dei rappresentanti del MSE e dei tre soggetti affidatari coinvolti (CNR, ENEA, RSE), si è proceduto alla costituzione del gruppo di lavoro per il coordinamento (di seguito Gruppo di Coordinamento) delle attività sul progetto:

- **Ricerche su reti attive, generazione distribuita e sistemi di accumulo di energia elettrica**

Questo documento riassume le attività e le possibili collaborazioni concordate tra RSE (Ricerca Sistema Energetico) ed ENEA relativamente all'aggiornamento delle attività di coordinamento aggiornate nell'ultimo anno di attività.

Il coinvolgimento del CNR non è stato reso possibile dal sostanziale disallineamento e sfasamento tra le attività ed i Piani Annuali approvati e svolti dal CNR, rispetto a quelli di RSE ed ENEA.

## 1 Introduzione

Nel corso del 2010 il Ministero dello Sviluppo Economico, accogliendo anche le indicazioni presentate dai comitati di sorveglianza degli Accordi di Programma (AdP), ha ritenuto opportuno disporre la costituzione di gruppi di lavoro con lo scopo di coordinare le attività comuni ed affini tra i soggetti affidatari, al fine di evitare le sovrapposizioni e di favorire sinergie volte al conseguimento di obiettivi comuni per massimizzare i risultati.

Conseguentemente si è proceduto alla costituzione del gruppo di Coordinamento per il coordinamento delle attività sul progetto “Ricerche su Reti Attive, Generazione Distribuita e Sistemi di Accumulo”.

Il Gruppo di Coordinamento ha predisposto una Proposta Operativa di Coordinamento (POC), RSE prot. 11000225.

Si evidenzia che nel PAR 2012 sono state pubblicate delle procedure di prova congiunte per batterie litio-ioni e super-condensatori per garantire una base comune di confronto dei risultati sperimentali dei differenti laboratori (RSE Prot. 12001429 e Prot. 12001428, ENEA RdS/2013/243 e RdS/2013/243).

Le procedure vengono aggiornate congiuntamente per considerare nuovi cicli di prova per differenti applicazioni.

A valle della riunione per l’ammissibilità dei PAR 2013 di ENEA e di RSE, tenutasi a Roma lo scorso 13 giugno, si è accolta la raccomandazione della Commissione di predisporre un documento congiunto, che evidenzi il contributo dei due affidatari ai temi relativi allo sviluppo delle batterie Redox e litio-ioni.

Il presente documento intende definire le attività di coordinamento, facendo riferimento alle attività previste dai rispettivi Piani Annuali di Realizzazione (PAR) per il 2013 e il 2014.

Nel corso del 2013 sono stati informalmente discussi, con contatti bilaterali o mediante l’esame dei rapporti tecnici e dei rispettivi PAR, alcuni aspetti delle ricerche proposte sull’accumulo (batterie avanzate al Litio, Na-beta e Redox) in modo da rendere complementari le attività di ricerca.

Inoltre, la collaborazione tra ENEA e RSE avviene anche in ambito EERA (European Energy Research Alliance) attraverso il coordinamento dei programmi congiunti (JP) su «Smart Grids» e «Energy Storage» e nella preparazione di proposte di progetti europei (per esempio nel 2013 è stata presentata la proposta EESTORIGA- European Electrochemical STORage Research Integration for Grid Applications, valutata positivamente ma non finanziata per mancanza di disponibilità finanziarie). Inoltre, lo scorso 18 Giugno in occasione della giornata di studio organizzata dall’AEIT: “Smart Storage: il ruolo dell’accumulo nelle reti attive MT/BT”, ENEA ed RSE hanno presentato alcune attività sviluppate nella Ricerca di Sistema. Nel capitolo 2 si riportano, per i due enti, gli obiettivi triennali, una sintesi delle attività previste nei PAR, le collaborazioni con università e industria, e i prodotti significativi del triennio 2012-2014. Nel capitolo 3 si definiscono le azioni e la programmazione delle attività coordinamento.

## 2 Le attività ENEA e RSE nel Progetto Accumulo di energia elettrica

### 2.1 Obiettivi del progetto triennale (2012-2014)

#### 2.1.1 RSE

L’obiettivo principale del Progetto è lo sviluppo di tecnologie di accumulo elettrochimico ad alta temperatura e la sperimentazione di sistemi di accumulo di energia elettrica di piccola taglia, finalizzate allo sviluppo di modelli d’invecchiamento, diagnostici e di procedure di gestione delle batterie. Nel Piano Operativo Annuale 2012, peraltro, la tematica era inserita nel più ampio ambito del progetto “Rete attiva, generazione distribuita ed accumulo”.

Gli obiettivi specifici possono essere così sintetizzati:

- messa a punto di una nuova configurazione planare per le batterie ad alta temperatura sodio-beta per migliorare le prestazioni della batteria in termini di potenza e anche di compattezza della struttura;

- individuazione di attività di sviluppo tecnologico nel settore delle batterie a flusso di elettrolita;
- caratterizzazione di laboratorio di diverse tipologie di batterie commerciali con profili di utilizzo tipici di time shift, power quality, integrazione rinnovabili non programmabili;
- elaborazione di una procedura di gestione ottimale delle batterie;
- analisi dei benefici ottenibili dall'utilizzo di supercondensatori accoppiati ad un sistema di accumulo elettrochimico;
- sviluppo di una procedura di prova per la valutazione dell'invecchiamento delle batterie;
- sviluppo di modelli di invecchiamento finalizzati alla realizzazione di un sistema di diagnostica per batterie.

### 2.1.2 ENEA

L'obiettivo generale del 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, ma anche ad alta temperatura e redox a flusso. Inoltre verranno portate avanti attività relative agli aspetti ambientali e di sicurezza, cercando di intervenire e di proporre soluzioni migliorative all'intera filiera: dalla produzione alle fasi di utilizzazione e riciclaggio finale dei vari sistemi di accumulo. Per migliorare l'accettazione e ridurre l'impatto ambientale ed anche economico delle batterie verranno studiati e sviluppati processi ecocompatibili di recupero dei materiali contenuti nelle batterie di maggiore interesse applicativo.

## 2.2 Descrizione attività PAR 2013

### 2.2.1 RSE

#### Sottolinea 1

- **Sperimentazione di un sistema ibrido batteria-supercondensatori**

Nel precedente periodo di ricerca era stato sviluppato un dispositivo costituito da convertitori c.c/c.c. e da un interfaccia utente in grado di integrare batterie e supercondensatori secondo differenti configurazioni (serie e/o parallelo) con lo scopo di migliorare le prestazioni del sistema di accumulo e la vita utile della batteria, rispetto ad un sistema costituito dalla sola batteria. Nel PAR 2013 è proseguita l'attività sviluppando il sistema di gestione e supervisione del sistema di accumulo ibrido. Sono stati avviati i primi cicli di prova per verificarne le prestazioni. Sono state avviate le prove d'invecchiamento per la batteria nelle seguenti tre configurazioni: a) sistema costituito dalla sola batteria e un convertitore c.c/c.c., b) sistema ibrido batteria-supercondensatori dove i due accumuli sono connessi mediante due convertitori c.c/c.c. in parallelo, c) batteria senza convertitore c.c/c.c., cioè connessa direttamente al carico in continua.

- **Sviluppo di una postazione di test e prove di vita per la diagnostica delle batterie litio-ioni**

I sistemi di accumulo sono utilizzati da tempo in applicazioni stazionarie come sistemi di *back-up*, ma le nuove applicazioni che saranno tenute a svolgere, come l'accoppiamento con le rinnovabili o la regolazione primaria di frequenza, impongono alle batterie condizioni di lavoro molto diverse, e generalmente più stressanti, rispetto alle applicazioni tradizionali. In questo scenario è molto importante la messa a punto di sistemi diagnostici, che siano in grado di monitorare l'invecchiamento delle batterie con tecniche di analisi non invasive, in modo da permettere di programmare la sostituzione degli elementi guasti senza la necessità di lunghe interruzioni del servizio.

E' stato definito il modello elettrico di una cella litio-ioni. I diversi parametri costituenti il modello sono stati identificati attraverso una campagna di prove condotta in laboratorio.

La procedura di prova sviluppata ha permesso la costruzione del modello di cella in funzione dello stato di carica (SOC) e della temperatura.

Inoltre, è stata realizzata una postazione di prova che permetterà l'esecuzione di prove per verificare l'invecchiamento di celle litio-ioni e quindi per misurare lo stato di salute della cella (SOH).

Questa attività è propedeutica alla messa a punto nel PAR 2014 di modelli di invecchiamento finalizzati alla stima dello stato di salute di batterie litio-ioni, all'analisi della correlazione tra i parametri diagnostici e lo stato di salute medesimo.

▪ **Valutazione del livello attuale e dello sviluppo futuro delle batterie a flusso di elettrolita**

La famiglia delle batterie Redox a flusso di elettrolita è composta da diverse tipologie di batterie, che si differenziano principalmente per la coppia elettrochimica adottata, ed è in buona parte ancora ad uno stadio di sviluppo tecnologico poco avanzato. Inoltre anche le tipologie che hanno già raggiunto un livello di sviluppo commerciale mantengono comunque molti margini di miglioramento tecnologico, economico e gestionale. Si è esaminato l'attuale livello di sviluppo delle diverse tecnologie di batterie a flusso di elettrolita, con lo scopo di individuare le maggiori criticità di carattere tecnico e di valutare le prospettive future di questi sistemi di accumulo in applicazioni di supporto al sistema elettrico. Si continua il monitoraggio delle attività normative e pre-normative a livello internazionale sulle batterie a flusso (CENELEC CLC/WS05, IEC, ecc.). Si cercherà infine in collaborazione con ENEA, tramite la partecipazione a gruppi di lavoro e a convegni del settore, di stabilire collaborazioni che possano permettere di formulare proposte congiunte per progetti di ricerca nazionali (anche nell'ambito della Ricerca di Sistema per i bandi di tipo b) e internazionali.

## Sottolinea 2

▪ **Sviluppo di una configurazione di cella planare per batterie ad alta temperatura di tecnologia Na-beta**

Questa attività viene svolta in collaborazione con FIAMM, che è interessata alla nuova geometria planare e che consentirebbe di realizzare una batteria più compatta e con una densità di potenza più elevata. Sono state studiate e provate soluzioni innovative per la tenuta metallo-ceramica tra l'elettrolita solido di beta allumina e il corpo della cella della batteria ad alta temperatura, che deve garantire non solo la tenuta meccanica ma anche l'isolamento elettrico tra i due comparti anodico e catodico.

Le attività svolte in passato hanno messo in evidenza problemi di corrosione dovuti al sodio allo stato liquido in fase di reazione ossido-riduttiva e hanno portato ad individuare nuove tipologie di tenuta planare, costituite da anelli metallici in inconel (lega nichel/cromo altamente resistente alla corrosione) e rivestimenti ceramici che fungono da isolanti elettrici, che sono stati provati nel PAR 2013. Sono state provate alcune tipologie di rivestimenti e di tecniche di stesura, sia meccaniche che con laser. La tenuta migliore è stata provata con una cella prototipale a conformazione planare sia in cicli termici di lunga durata sia con cicli di carica e scarica.

### 2.2.2 ENEA

Le attività ENEA sono suddivise in 5 obiettivi che sono poi ulteriormente suddivisi in sotto-obiettivi (o Task).

a. **Ricerca e sviluppo di batterie al litio per le reti elettriche**

L'attività prevede la prosecuzione delle attività di ricerca per il consolidamento dei risultati più promettenti ottenuti nell'anno precedente, su due percorsi alternativi: 1) il completamento della scelta ed 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. Inoltre verrà proseguito, per la verifica delle effettive potenzialità applicative in sistemi di accumulo, lo studio di materiali anodici a base di grafene, svolto principalmente presso l'Università di Camerino con le verifiche sperimentali, condotto anche da ENEA e dall'Università di Bologna, che, pur aprendo interessanti prospettive di sviluppi futuri, richiede ancora attività di ricerca. I materiali scelti saranno prodotti in quantità adeguate alla realizzazione e caratterizzazione di decine di campioni di elettrodi e di piccole celle da laboratorio (in versione a tre elettrodi e celle bottone); 2) l'ottimizzazione di componenti elettrodici con i migliori materiali anodici (grafiti e ossidi di titanio) e catodici (a base di litio ferro fosfato) per la progettazione, realizzazione e prova di celle complete in taglia significativa (fino a circa 100 mAh) da sottoporre a caratterizzazione elettrica (capacità, energia e potenza specifica e vita ciclica) ed elettrochimica.

**b. Ricerca e sviluppo di batterie redox a flusso**

L'interesse nelle batterie redox a flusso è notevolmente aumentato negli ultimi anni specialmente per quanto riguarda l'uso in applicazioni stazionarie. L'unica batteria a flusso che ha raggiunto lo stadio di commercializzazione è la batteria Vanadio/Vanadio. Studi preliminari sui principali problemi della tecnologia e sulla formulazione di un modello di funzionamento per ottimizzarne la gestione sono stati condotti nell'anno precedente. Il principale problema delle celle Vanadio/Vanadio è quello relativo alla concentrazione dei materiali attivi ed il fatto che si opera in soluzioni acquose. L'energia specifica della cella è limitata dalle concentrazioni dei materiali attivi che, per problemi di solubilità è attualmente nell'intorno di 1,5-2 M. Il potenziale massimo, sia per la Vanadio/Vanadio, che per altre coppie redox proposte, è limitato entro l'intervallo di stabilità elettrochimica dell'acqua. Altro problema è il costo e la selettività delle membrane. Le attività sono di carattere prevalentemente scientifico su celle da laboratorio di piccola taglia.

**c. 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 ed attenta analisi delle effettive modalità operative (per ottimizzarne l'uso, le dimensioni ed il costo), dei costi ad essi associati, che devono essere assolutamente ridotti ed ottimizzati, e degli eventuali aspetti di sicurezza durante le varie fasi di acquisizione, trasporto, ed utilizzo (in questo obiettivo non vengono considerate le possibilità di smaltimento e riciclo dei materiali, previste nell'obiettivo successivo d).

Per proseguire l'acquisizione di dati di effettiva funzionalità e di cicli di funzionamento di sistemi di accumulo commerciali, si prevede di effettuare lo studio e la progettazione preliminare dell'introduzione di un sistema di accumulo stazionario in una metropolitana di superficie, tipo quella sviluppata per la città di Bergamo ed effettuata con tram. L'obiettivo è quello di sviluppare i micro-cicli di funzionamento, già individuati mediante modello, nell'anno precedente, per poter poi essere in grado di valutare sperimentalmente con prove di laboratorio su celle commerciali i profili di potenza ed energia richiesti alla rete elettrica di alimentazione della metro ed individuare un punto soggetto a notevoli variazioni di potenza, dovute alle fasi di accelerazione e di frenatura dei mezzi, dove maggiore è ritenuto il vantaggio ottenibile dall'introduzione di un accumulo, sostenendone anche la scelta ed il dimensionamento (batterie o supercondensatori).

Saranno infine eseguite le prove di celle al litio per la valutazione sperimentale della "second life" e del comportamento termico, utilizzando campioni parzialmente usati (già individuati ed in fase di fornitura) sulla base dei profili caratteristici in alcune applicazioni tipiche per le reti elettriche, individuati nel precedente anno di attività.

È inoltre prevista l'estensione delle attività sull'analisi della sicurezza nelle varie condizioni di produzione ed uso delle batterie.



#### d. **Recupero di materiali da batterie al litio a fine vita**

L'attività di ricerca si pone l'obiettivo di progettare e sviluppare processi di separazione e recupero ecosostenibile dei materiali attivi (catodo e anodo) ottenuti da batterie al litio esauste, anche mediante lo sviluppo di soluzioni innovative, già studiate preliminarmente nell'anno precedente. La separazione dei materiali attivi dai relativi supporti metallici e/o plastici verrà 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 solvatazione, 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 ad elevato valore aggiunto. L'idrometallurgia rappresenta una soluzione tecnologica innovativa a basso impatto ambientale per il recupero di metalli ad elevati livelli di purezza.

L'obiettivo finale di questo anno di attività è la progettazione preliminare di un impianto pilota, eventualmente da progettare e realizzare nel prossimo anno, in funzione delle risorse disponibili.

### 2.3 *Descrizione attività PAR 2014*

#### 2.3.1 RSE

##### Sottolinea 1

- ***Sperimentazione di un sistema ibrido batteria-supercondensatori***

Nel PAR 2014 proseguiranno le prove d'invecchiamento che consentiranno di verificare i miglioramenti attesi dall'impiego del sistema di accumulo ibrido per incrementare la vita operativa della batteria.

- ***Sviluppo di una postazione di test e prove di vita per la diagnostica delle batterie litio-ioni***

Nel PAR 2014 si intende proseguire l'attività, mettendo a punto insieme ad ENEA, una procedura di prova di invecchiamento. Saranno condotte prove di invecchiamento su tre celle sottoposte a diverse condizioni di lavoro. Si utilizzeranno i risultati ottenuti per definire la modalità di gestione, che massimizza la vita utile delle batterie litio-ioni, e per verificare la dipendenza dei parametri del modello, definito nel PAR 2013, in funzione dello stato di salute.

Il modello così ottenuto consentirà di sviluppare un sistema per la stima dello stato di carica e dello stato di salute senza richiedere il fuori servizio della batteria (la misura viene quindi effettuata on-line).

- ***Attività sperimentale e normativa sulle batterie a flusso di elettrolita***

Nel Par 2013 è stata avviata una collaborazione con Sumitomo con un'attività sperimentale congiunta da programmare sulla batteria VRB da 45 kW x 2h di RSE. I dati della sperimentazione della VRB saranno utilizzati per la validazione del modello matematico della batteria sviluppato in collaborazione con il Politecnico di Milano. In campo normativo si continuerà a seguire attivamente gli sviluppi del lavoro svolto in ambito IEC, mantenendo stretti contatti con il responsabile giapponese Dr. Shiga (Sumitomo). RSE si è candidata ad ospitare a Milano, con la collaborazione del CEI, una delle riunioni del gruppo di lavoro normativo che saranno programmate nel 2015.

## Sottolinea 2

- **Sviluppo di una configurazione di cella planare per batterie ad alta temperatura di tecnologia Na-beta**

L'attività prevede di adottare le soluzioni di tenuta provate nel precedente anno. La soluzione più promettente prevede un componente ceramico, da incollare sull'elettrolita e sul corpo cella, utilizzando un materiale a base allumina. La monocella sarà inizialmente montata con il sistema di tenuta individuato e saranno svolte prove in temperatura con sodio liquido e nichel cloruro, realizzando cicli termici tipici del comportamento della batteria. Una volta verificata la tenuta e l'assenza di trafiletti di reagenti, verranno condotte prove di carica e scarica della cella per la caratterizzazione, dei parametri elettrochimici, utilizzando la miscela di reagenti messi a punto da FIAMM. Inoltre nel corso dell'anno si effettueranno studi di sinterizzazione di materiali ceramici, a base  $\beta''$  allumina, e preparazione di campioni con nuove formulazioni che verranno caratterizzati per via cristallografica.

### 2.3.2 ENEA

Le attività ENEA per il PAR 2014 non sono state ancora definite, ma saranno allineate a quanto previsto nel Piano triennale ed ai risultati ottenuti nei primi due anni, con una ulteriore ottimizzazione relativa alla complementarità e scambio con le attività svolte da RSE e, possibilmente, dal CNR.

## 2.4 Collaborazioni con Università e Industria 2013-2014

| Università/Industria                                 | Referente                     | Descrizione attività                                                                                                                             | Affidatario |
|------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <i>Spin off Università di Milano / Petroceramics</i> | <i>Dott. Massimo Valle</i>    | <i>Collaborazione per lo studio di ceramiche beta-allumine</i>                                                                                   | RSE         |
| <i>Politecnico di Torino</i>                         | <i>Prof. Monica Ferraris</i>  | <i>Scelta delle miscele vetrose, caratterizzazione dei materiali e realizzazione di giunzioni vetrose su campioni di beta allumina e acciaio</i> |             |
| <i>Politecnico di Milano Dipartimento di energia</i> | <i>Prof. Andrea Casalegno</i> | <i>Collaborazione sulle batterie a flusso di elettrolita, finalizzata allo sviluppo di un modello del sistema completo.</i>                      |             |
| <i>Università di Milano facoltà di Scienze</i>       | <i>Prof. Marco Merlini</i>    | <i>Indagine spettroscopica cristallografica beta allumina.</i>                                                                                   |             |
| <i>Politecnico di Milano DEIB</i>                    | <i>Prof. Luigi Piegari</i>    | <i>Collaborazione modello invecchiamento batterie litio ioni.</i>                                                                                |             |
| <i>FIAMM</i>                                         | <i>Ing. Nicola Zanon</i>      | <i>Fornitura di dischi di beta-allumina.</i>                                                                                                     |             |
| <i>TELECOM Italia</i>                                | <i>Ing. Claudio Bianco</i>    | <i>Scambio di informazioni sulla gestione delle batterie per applicazioni TLC e reti attive.</i>                                                 |             |
| <i>Sumitomo Electric Industries</i>                  | <i>K. Yamanishi</i>           | <i>Sperimentazione batterie Redox e attività normativa</i>                                                                                       |             |

|                                                                                        |                                                      |                                                                                                                                                                               |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <i>Università di Bologna –<br/>Dipartimento di Chimica</i>                             | Prof. Catia Arbizzani (e Prof. Marina Mastragostino) | Ricerca e sviluppo di materiali catodici a base di manganese.                                                                                                                 | ENEA |
| <i>Università di Camerino –<br/>Scuola di Scienze e<br/>Tecnologie-Sezione Chimica</i> | Prof. Roberto Marassi                                | Ricerca e sviluppo di materiali anodici a base di manganese di silicio e di grafite e di leghe di grafene.                                                                    |      |
| <i>Università di Pisa</i>                                                              | Prof. Romano Giglioli                                | Indagine sperimentale e selezione di cicli rappresentativi del funzionamento di sistemi di accumulo elettrochimico e dimensionamento di tale sistema per una tramvia leggera. |      |

## 2.5 Prodotti significativi previsti alla fine del triennio

### 2.5.1 RSE

I principali prodotti RSE sono indicativamente i seguenti:

- *Procedura di prova ENEA-RSE di batterie litio ioni: prove di base e per applicazioni specifiche (2012)*
- *Procedura di prova ENEA-RSE di supercondensatori (2012)*
- *Dati di caratterizzazione batterie litio-ioni e Na/NiCl<sub>2</sub> (2012)*
- *Modello di una cella litio ioni (2013)*
- *Procedura di gestione ottimale di batterie (2014)*
- *Procedura di prova di invecchiamento batterie (2014)*
- *Modello di invecchiamento batterie litio ioni (2014)*
- *Modello di una batteria Redox al Vanadio (2014)*
- *Dati della sperimentazione di un sistema ibrido batteria-supercondensatore (2014)*
- *Mono-cella innovativa di batteria sodio-beta ad alta temperatura con configurazione planare (2014)*
- *Dati della sperimentazione della mono-cella sodio-beta planare (2014)*

### 2.5.2 ENEA

I principali prodotti ENEA sono indicativamente i seguenti:

- *Procedura di prova ENEA-RSE di batterie litio ioni: prove di base e per applicazioni specifiche (2012)*
- *Procedura di prova ENEA-RSE di supercondensatori (2012)*
- *Realizzazione e prova di celle al litio di due tipologie (di alta energia e di alta potenza) di taglia significativa (intorno ai 100 mAh) per la verifica sperimentale delle potenzialità applicative di nuovi materiali a più alte prestazioni ed/o a più basso costo (2012- 2014)*
- *Individuazione delle condizioni ottimali di funzionamento delle batterie al litio, con analisi sperimentali e prove al banco, per il prolungamento della vita utile e dei relativi costi di esercizio, mediante lo sviluppo di dispositivi di gestione e controllo intelligenti (già completato) e di*

*opportunità di utilizzo diversificato (analisi della “second life” di batterie utilizzate nella trazione elettrica) (2012-2014)*

- *Analisi ed attività di ricerca di sistemi di accumulo alternativi alle batterie al litio. Un’analisi di fattibilità è stata già effettuata per selezionare i sistemi più interessanti, tra le batterie redox a flusso, l’accumulo dell’idrogeno e l’uso di magneti superconduttori (con l’esecuzione di una preliminare analisi di fattibilità tecnica ed economica e di dimensionamento) (2013, 2014)*
- *Ricerca di base su batterie redox a flusso per lo sviluppo di modelli di gestione e di materiali e di geometria della cella in grado di migliorare le attuali prestazioni (2012-2014)*
- *Analisi di sicurezza nelle varie fasi di produzione, utilizzazione e riciclaggio dei sistemi di accumulo elettrochimico attualmente più utilizzati (sistemi al litio ed ad alta temperatura) (2012-2014)*
- *Ricerca e sviluppo di processi ecologici per il riciclaggio di batterie al litio a fine vita con recupero dei principali materiali di maggiore valore economico ed a prevalente rischio ambientale (2012-2014)*

### 3 Azioni di coordinamento e programmazione delle attività’

#### 3.1 Individuazione degli obiettivi comuni

Di seguito si elencano gli obiettivi comuni che si intendono conseguire nell’ambito delle attività oggetto di coordinamento:

- a. Definizione di procedure di prova comuni per batterie al litio e supercondensatori con particolare attenzione allo studio dei modelli di invecchiamento;
- b. Caratterizzazione di batterie al litio differenziate per chimica, per dimensione e per applicazione in modo da rendere complementari le attività svolte;
- c. Sviluppo di sistemi di accumulo avanzati: modelli, materiali e componentistica per batterie ad alta temperatura, al Litio e Redox. Le attività saranno ulteriormente coordinate come finora fatto per evitare sovrapposizioni e duplicazioni non produttive. Per esempio per i sistemi al litio, RSE si è concentrata sui modelli per la stima dello stato di carica e dell’invecchiamento;
- d. Eventuale sviluppo di una banca dati per la raccolta e messa a disposizione dei principali risultati sperimentali delle attività di prova, con possibile valutazione congiunta;
- e. Rafforzamento della partecipazione alle attività europee ed internazionali nell’ambito dell’EERA, ma anche nella preparazione di proposte congiunte in bandi europei. Inoltre sarà valutata la possibilità di un coinvolgimento congiunto nelle attività dell’AEI (Agenzia Internazionale dell’Energia), a cui ENEA ed RSE partecipano.

#### 3.2 Azioni di coordinamento sugli obiettivi comuni

Di seguito si elencano le azioni di coordinamento attuate o da attuarsi sugli obiettivi comuni precedentemente individuati.

- a) **Definizione di procedure di prova comuni per batterie al litio e supercondensatori**  
Le procedure di prova sono state concordate in modo da rendere possibile il confronto dei risultati sperimentali per una più completa valutazione delle diverse tecnologie di accumulo. L’attività comune di definizione della procedura di prova di batterie e supercondensatori è stata avviata nel PAR 2011 e ha portato alla pubblicazione nel PAR 2012 dei seguenti due deliverable congiunti:

- Procedura di prova RSE-ENEA per supercondensatori (ENEA RdS/2013/244 e RSE Prot. 12001428)
- Procedura di prova RSE-ENEA per batterie litio-ioni (ENEA RdS/2013/243 e RSE Prot. 12001429)

A conclusione del PAR 2014 sarà pubblicata congiuntamente la procedura di prova per la *gestione ottimale delle batterie al litio e per i test d'invecchiamento*.

#### b) Prove di invecchiamento di batterie al litio e supercondensatori

Le prove di vita sono necessariamente di lunga durata ed è necessario effettuare prove in parallelo su celle diverse, sottoponendo una stessa tipologia di cella a molteplici fattori di stress e a cicli di lavoro differenti, per avere un numero sufficiente di dati da garantire una stima buona della vita attesa.

Una volta disponibili le procedure per le prove d'invecchiamento, si avvierà una campagna di prove su celle, moduli e sistemi al litio di chimica diversa, in modo da rendere complementari le prove eseguite dai due enti.

Si ritiene quindi opportuno, nel corso del PAR 2014, mettere in comune i primi risultati delle prove di vita effettuate da ciascun affidatario su batterie al litio e supercondensatori.

#### c) Sviluppo sistemi di accumulo avanzati: modelli, materiali e componentistica per batterie ad alta temperatura, al Litio e Redox.

Nel corso del PAR 2014 si potranno condividere i modelli e i primi risultati sperimentali relativi a:

- *Modello di una cella litio ioni*
- *Modello di invecchiamento batterie litio ioni*
- *Modello di una batteria Redox al Vanadio*
- *Sistema ibrido batteria-supercondensatori*
- Mono-cella Na-beta
- Analisi delle prove "second life" su batterie al litio esauste (ma non ancora a fine vita).

#### d) Prove di "second life" su celle a litio

Saranno resi disponibili i risultati delle analisi condotte da ENEA.

### 3.3 Programmazione delle attività di coordinamento

La tabella che segue riassume le specifiche azioni di coordinamento e di condivisione dei risultati previste nel documento.

| Attività di coordinamento                                                             | Azioni e condivisione dei risultati                                                                                 | Scadenza      |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| a) Definizione di procedure di prova comuni per batterie al litio e supercondensatori | Procedura di prova RSE-ENEA per supercondensatori.                                                                  | PAR 2012      |
|                                                                                       | Procedura di prova RSE-ENEA per batterie litio-ioni.                                                                | PAR 2012      |
|                                                                                       | Procedura di prova RSE-ENEA per la gestione ottimale delle batterie litio-ioni e per i test di invecchiamento.      | PAR 2014      |
| b) Prove di invecchiamento di batterie al litio e supercondensatori                   | Documento congiunto su: Campagna di prove di invecchiamento su celle, moduli e sistemi al litio di chimica diversa. | Dicembre 2015 |
|                                                                                       | Documento congiunto su: Campagna di prove di invecchiamento su supercondensatori.                                   | Dicembre 2015 |

|                                                                                                                                   |                                                                                                           |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| c) Sviluppo sistemi di accumulo avanzati: modelli, materiali e componentistica per batterie ad alta temperatura, al Litio e Redox | Mono-cella innovativa di batteria sodio-beta ad alta temperatura con configurazione planare (RSE).        | PAR 2014 |
|                                                                                                                                   | Modello di invecchiamento batterie litio ioni (RSE).                                                      | PAR 2014 |
|                                                                                                                                   | Modello di una batteria Redox al Vanadio (RSE).                                                           | PAR 2014 |
|                                                                                                                                   | Indagine su aspetti di sicurezza batterie ad alta temperatura (ENEA).                                     | PAR2013  |
|                                                                                                                                   | Indagine su aspetti di sicurezza batterie al litio (ENEA).                                                | PAR2013  |
| d) Prove di "second life" su celle a litio                                                                                        | Possibile estensione a chimiche e profili diversi sulla base delle disponibilità di celle esauste (ENEA). | PAR2014  |

## 4 Organigramma del gruppo di lavoro

### 4.1 RSE

Ing. **Claudio Bossi** e-mail: claudio.bossi@rse-web.it; tel: 02.3992.5751  
Responsabile progetto Accumulo di energia elettrica.

Ing. **Enrica Micolano**, e-mail: enrica.micolano@rse-web.it; tel: 02.39925371  
Definizione di procedure di prova comuni per sistemi di accumulo  
Caratterizzazione di batterie al litio per uso stazionario e veicolare  
Sistemi per la diagnostica delle batterie.

Ing. **Riccardo Lazzari**, e-mail: enrica.micolano@rse-web.it; tel: 02.39925807  
Sviluppo sistemi di accumulo elettrico.

Dott.ssa **Maria Broglia**, e-mail: maria.broglia@rse-web.it; tel: 02.39925708  
Sviluppo tecnologie di accumulo elettrico.

Dott. **Mariano Radaelli**, e-mail: mariano.radaelli@rse-web.it; tel: 02.39925708  
Sviluppo tecnologie di accumulo elettrico.

Dott. **Mauro Scagliotti**, e-mail: mauro.scagliotti@rse-web.it; tel: 02-3992.4771 Sviluppo tecnologia Redox.

### 4.2 ENEA

Dott. **Mario Conte**; e-mail: mario.conte@enea.it; tel: 06.3048.4829  
Responsabile progetto Accumulo di energia elettrica

Dr. **Pier Paolo Prosini** e-mail: pierpaolo.prosini@enea.it; tel: 06.30486768  
Ricerca e sviluppo di materiali avanzati per batterie al litio. Ricerca su batterie redox a flusso.

Dr. **Alfonso Pozio** e-mail: alfonso.pozio@enea.it; tel: 06.30484071  
Ricerca su batterie redox a flusso.

Dr. **Fabrizio Alessandrini** e-mail: [fabrizio.alessandrini@enea.it](mailto:fabrizio.alessandrini@enea.it); tel: 06.30483892  
Ricerca, sviluppo e realizzazione prototipale di celle al litio  
Procedure di prova in condizioni controllate di materiali, celle e moduli di sistemi di accumulo elettrochimico.

Dr.ssa **Rosa Maria Montereali** e-mail: [rosamaria.monteriali@enea.it](mailto:rosamaria.monteriali@enea.it); tel: 06.94005296 Ricerca e sviluppo di materiali avanzati anodici a base di silicio per batterie al litio.

Ing. **Francesco Vellucci** e-mail: [francesco.vellucci@enea.it](mailto:francesco.vellucci@enea.it); tel: 06.30483462 Sviluppo di procedure di prova e caratterizzazione di moduli di sistemi di accumulo elettrochimico e progettazione, realizzazione e prova di sistemi di gestione e controllo per batterie. Esecuzione di prove su celle "second life".

Ing. **Manlio Pasquali** e-mail: [manlio.pasquali@enea.it](mailto:manlio.pasquali@enea.it); tel: 06.3048.6366 Prove "second life". Sviluppo di modelli di batterie. Analisi di sistemi di accumulo per le reti elettriche.

Dr.ssa **Cinzia di Bari** e-mail: [cinzia.dibari@enea.it](mailto:cinzia.dibari@enea.it); tel: 06.3048.4545 Analisi di sicurezza di batterie al litio ed ad alta temperatura. Sviluppo di procedure di apertura di celle al litio per la messa a punto di processi di riciclaggio.

Dr. **Rita Mancini** e-mail: [rita.mancini@enea.it](mailto:rita.mancini@enea.it); tel: 06.3048.3097 Sviluppo di processi ecologici di riciclaggio di batterie al litio di tipo chimico-fisico.

Dr. **Claudia Brunori** e-mail: [claudia.brunori@enea.it](mailto:claudia.brunori@enea.it); tel: 06.3048.4252 Sviluppo di processi ecologici idrometallurgici di batterie al litio.

## 5 Riferimenti bibliografici

Si riportano qui di seguito i deliverable RdS PAR 2012. I riferimenti ad ulteriori pubblicazioni si possono trovare nei documenti elencati.

### 5.1 RSE

1. Documento di Sintesi del progetto PAR 2012 RSE Prot. 13000622
2. Caratterizzazione, affidabilità, sicurezza e applicazione di sistemi di accumulo elettrochimico per la generazione distribuita RSE Prot. 12005637
3. Procedura di prova RSE-ENEA per supercondensatori, RSE Prot. 12001428
4. Procedura di prova RSE-ENEA per batterie litio-ioni, RSE Prot. 12001429
5. Realizzazione e caratterizzazione di una monocella Sodio-beta a conformazione planare RSE Prot. 12005724

### 5.2 ENEA

6. Progetto A.4 Rapporto tecnico-economico PAR 2012 – ENEA RT6-A4. 2013.
7. Procedura di prova RSE-ENEA per supercondensatori, ENEA RdS/2013/244
8. Procedura di prova RSE-ENEA per batterie litio-ioni, ENEA RdS/2013/243
9. Realizzazione e caratterizzazione di celle litio-ione complete per la verifica delle prestazioni in condizioni operative, ENEA RdS/2013/242
10. Studio preliminare su sistemi redox a flusso, ENEA RdS/2013/252

11. Moduli standard di batterie al litio: test di caratterizzazione e duty cycle per applicazioni stazionarie, con ottimizzazione del BMS, ENEA RdS/2013/247
12. Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari, ENEA RdS/2013/256