



## Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

### SCENARIO DI RIFERIMENTO

I sistemi di accumulo dell'energia per applicazioni mobili e stazionarie registrano un crescente impegno di ricerca e sviluppo e applicazioni in varie parti del mondo.

La forma più diffusa di accumulo dell'energia elettrica è quella elettrochimica, ma la principale tecnologia

utilizzata nelle reti elettriche è il pompaggio di acqua (accumulo meccanico). Tuttavia, l'accumulo elettrochimico (in batterie e supercondensatori) è visto in prospettiva come la tecnologia più adatta per favorire una

crescente introduzione delle fonti rinnovabili non programmabili e per agevolare l'evoluzione delle reti elettriche verso una configurazione più distribuita.

Attualmente gli accumulatori elettrochimici hanno prestazioni (in termini di capacità di accumulo e di caratteristiche di ricarica) limitate e decrescenti con il numero di cicli di carica/scarica e a costi non ancora allineati con le necessità del mercato. Le batterie ritenute più interessanti sono quelle al litio, ad alta temperatura e a flusso. Le potenzialità tecniche delle batterie devono essere studiate e sviluppate fino a prototipi di taglia significativa con l'obiettivo di avere sistemi economicamente più convenienti ed energeticamente più efficienti.

Diversi paesi dell'Unione Europea ed extra-europei (Canada, Cina, Corea del Sud, Giappone, Stati Uniti) hanno in corso programmi pubblici di ricerca e sviluppo sui sistemi di accumulo per le reti elettriche che superano le decine di milioni di euro all'anno.

Le attività riguardano l'ottimizzazione di sistemi convenzionali (pompaggio d'acqua, volani, accumulo termico e accumulo di aria compressa) e

la ricerca di sistemi alternativi (accumulo elettrochimico con batterie e supercondensatori e, in piccola parte, accumulo in magneti superconduttori). Il maggiore impegno è comunque rivolto allo sviluppo di sistemi di accumulo elettrochimico per applicazioni di taglia inferiore ai 50 MW fino ad

arrivare a qualche kW per rendere più sicura e affidabile, e più efficiente e competitiva, l'introduzione delle fonti rinnovabili non programmabili.

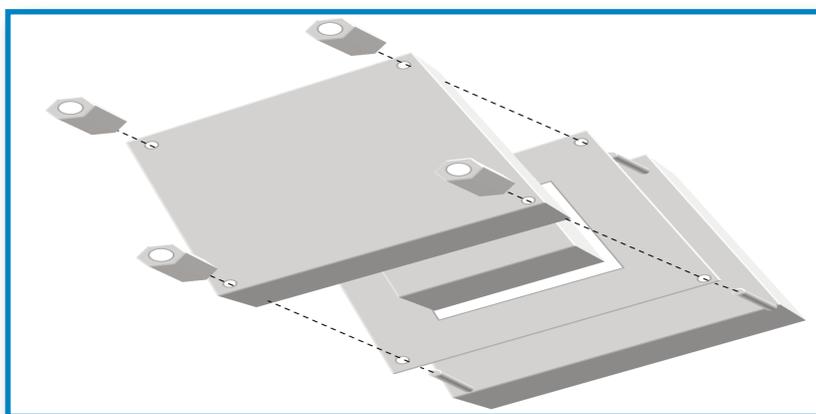
Le prospettive di mercato per i nuovi sistemi di accumulo elettrochimico sono ritenute estremamente

promettenti dagli analisti.

Inoltre il SET Plan (Strategic Energy Technology Plan – la strategia energetica dell'Unione Europea fino al 2050) ha inserito l'accumulo dell'energia elettrica tra le tecnologie strategiche prioritarie per lo sviluppo del sistema elettrico europeo e dell'Unione dell'Energia, in linea con gli obiettivi energetici al 2020 e al 2050.

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.

L'ENEA è da anni impegnata in progetti europei (tra gli altri, ASTOR, SCOPE, LIBERAL, ILHYPOS, ILLIBATT, HELIOS, HCV, GreenLion, Mars-EV) per la ricerca, lo sviluppo e la caratterizzazione di batterie al litio e altri sistemi elettrochimici (supercondensatori) per applicazioni prevalentemente mobili.



## OBIETTIVI

L'obiettivo finale del progetto è la ricerca, la realizzazione e la verifica sperimentale in applicazioni di maggiore interesse per la rete elettrica italiana, di sistemi di accumulo elettrico con prevalenza per quelli di tipo elettrochimico basati sul litio.

Inizialmente è stata svolta la valutazione dello stato di sviluppo e delle prospettive applicative di vari metodi di accumulo innovativi, quali, ad esempio, batterie ad alta temperatura e redox a flusso, l'utilizzo dell'idrogeno, analizzando l'intera filiera dalla produzione all'accumulo fino al riutilizzo finale, e altri sistemi di accumulo più avanzati, quali gli SMES (sistemi di accumulo in magneti superconduttori).

Sulla base delle valutazioni e di preliminari indagini sperimentali di laboratorio, il progetto si è concentrato su un numero limitato di soluzioni tecnologiche di più prossima applicazione: la selezione di materiali originali a più basso costo, e/o con maggiore prestazioni energetiche e a minore impatto ambientale, secondo quanto previsto nel Piano Triennale della RdS, come i sistemi al litio e quelli ad alta temperatura, eliminando, anche sulla base delle indicazioni ricevute dagli esperti, le attività sui sistemi redox a flusso e gli SMES.

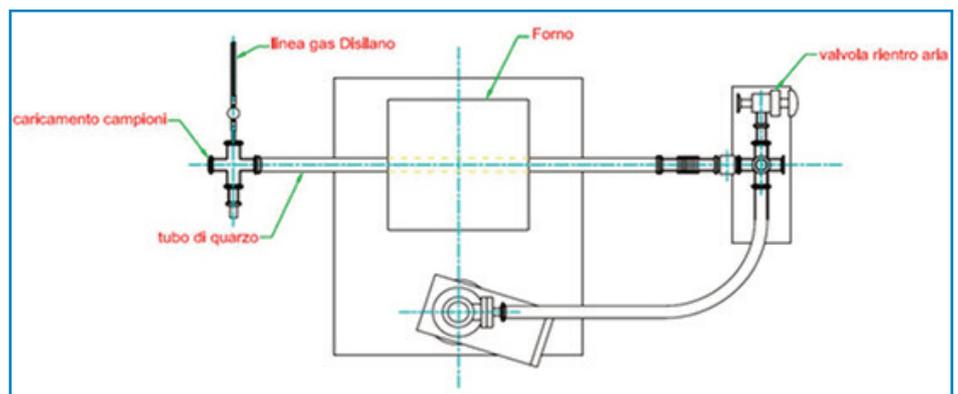
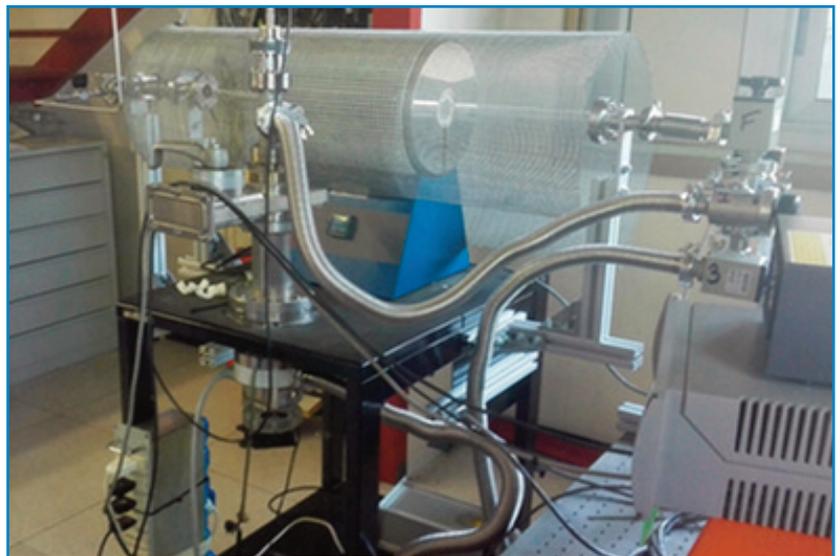
Inoltre le attività di ricerca hanno riguardato la valutazione dei vantaggi in alcune applicazioni significative (come la tranvia leggera di Bergamo) con la verifica sperimentale di soluzioni innovative per contenere i costi operativi, quali le applicazioni di "second life" di batterie già utilizzate nei veicoli elettrici; l'indagine anche sperimentale sulle importanti implicazioni di rischio e sicurezza nell'uso dei sistemi elettrochimici; e la messa a punto di possibili soluzioni innovative,

ambientalmente ed economicamente accettabili, di riciclo e recupero dei materiali contenuti nelle batterie più promettenti per il sistema produttivo ed applicativo nazionale.

## RISULTATI

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

L'attività ha previsto il completamento delle attività di ricerca per il consolidamento dei risultati più promettenti ottenuti nei due anni precedenti, in collaborazione con le Università di Bologna, Camerino e Roma su due percorsi alternativi: 1) il completamento della scelta e ottimizzazione dei materiali anodici (ossidi di titanio, di silicio e di grafene) 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; 2) l'ottimizzazione di componenti elettrodici con i migliori materiali anodici e catodici per la progettazione, realizzazione e prova di celle/stack completi in taglia significativa (fino a circa 1 Ah) da sottoporre a caratterizzazione elettrica (capacità, energia e potenza specifica e vita ciclica)



(nelle due immagini)  
Apparato composto da forno con tubo di quarzo dedicato alla crescita dei nanofili di ossido di silicio per materiali anodici di celle al litio

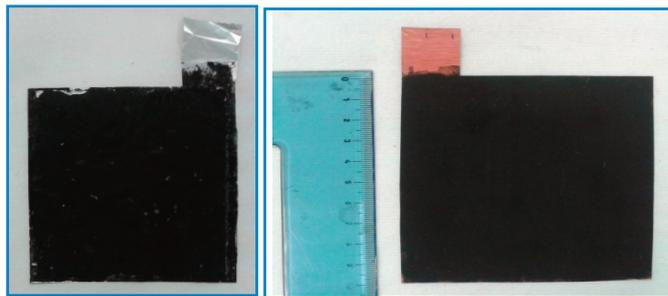
ed elettrochimica. I materiali scelti sono stati pertanto prodotti in quantità adeguate alla realizzazione e caratterizzazione di decine di campioni di elettrodi e di piccole celle da laboratorio (in versione a tre elettrodi e celle bottone). I materiali prodotti e i manufatti intermedi e finali (semicelle, celle e stack) sono stati sottoposti a completa caratterizzazione chimica, fisica ed elettrochimica nei vari laboratori di ricerca coinvolti (Università ed ENEA) in tutte le fasi del processo fino alla realizzazione di celle finali, secondo procedure concordate anche all'interno del Gruppo di Lavoro CNR-ENEA-RSE. I sistemi completi di taglia significativa (circa 1 Ah) sono delle due tipologie previste dal progetto: una di alta energia e l'altra di alta potenza. Il diagramma di Ragone, prodotto da prove su celle da laboratorio, mostra che a bassa potenza l'energia specifica, calcolata in base al peso del materiale attivo nell'elettrodo negativo, è di circa  $1210 \text{ Wh kg}^{-1}$  e si riduce a circa  $383 \text{ Wh kg}^{-1}$  quando la cella viene scaricata ad una potenza specifica superiore a  $7000 \text{ W}$ .

**Analisi sperimentali di cicli di lavoro, di condizioni di degrado e riutilizzo e di sicurezza di sistemi di accumulo elettrochimico**

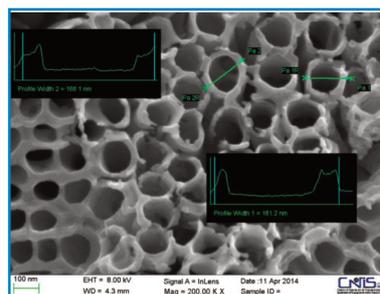
Le attività svolte in questo obiettivo hanno riguardato:

- l'analisi del comportamento di sistemi di accumulo in applicazioni con elevati potenziali risparmi di energia elettrica, che sarà completata con la messa a punto del modello matematico, con l'effettuazione di prove al banco su batterie al litio commerciali, in collaborazione con l'Università di Pisa, di analisi dell'introduzione di un sistema di accumulo stazionario in una metropolitana leggera di superficie, come quella sviluppata per la città di Bergamo ed effettuata con tram.
- La prosecuzione delle prove di vita di celle al litio per la valutazione sperimentale della "second life" e del comportamento termico, utilizzando campioni parzialmente usati (già individuati e in fase di fornitura) sulla base dei profili caratteristici in alcune applicazioni tipiche per le reti elettriche, individuati nel precedente anno di attività. Queste prove sono state affiancate da prove di invecchiamento e degrado accelerate per fare un confronto sulle procedure e le modalità di prova ai fini dello sviluppo di modelli di comportamento da proporre per il successivo triennio, in collaborazione con l'Università di Roma, d'intesa con CNR e RSE, e da estendere anche ai supercondensatori.
- Sono state infine completate le attività degli studi di

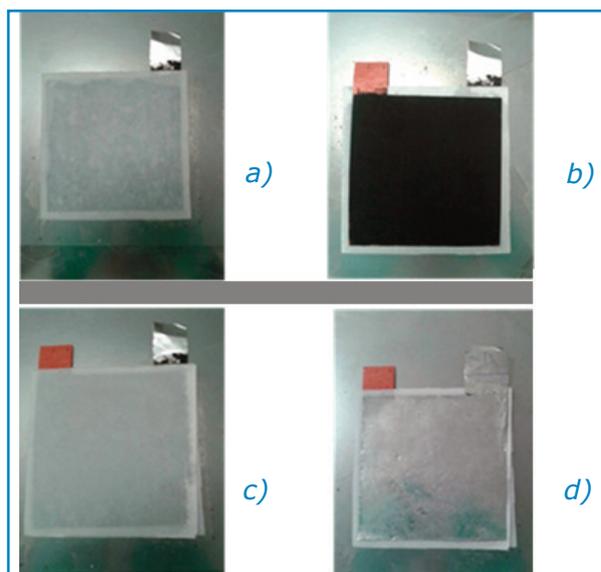
sicurezza per la messa a punto di impianti e di procedure per studiare sperimentalmente il problema dell'estinzione di un eventuale incendio di batterie



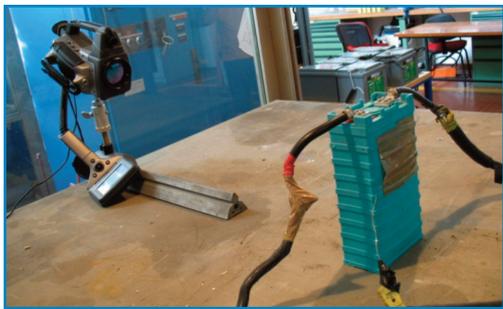
*Elettrodi catodico (destra) ed anodico (sinistra) prima dell'assemblaggio della cella per l'anodizzazione contemporanea di 10 elettrodi*



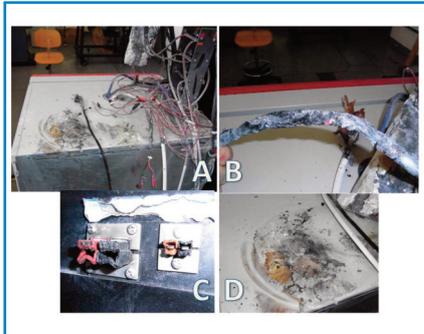
*Foto SEM (in alto) del campione di  $\text{TiO}_2$ , materiale anodico di alta potenza, preparato nella cella (in basso) per l'anodizzazione contemporanea di 10 elettrodi*



*Sequenza di formazione della batteria ad alta energia: a) fotografia del separatore sovrapposto al primo elettrodo positivo, b) aggiunta dell'elettrodo bipolare anodico, c) aggiunta del secondo separatore, d) completamento della cella con il secondo elettrodo positivo*



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



Danni subiti da moduli litio-ione in prove d'incendio: dalla zona di prova (A e D), dai cavi di collegamento (B), dai connettori presenti sul ciclatore (C)



Banco prova incendio per celle/moduli litio-ione

## Recupero di materiali da batterie al litio a fine vita

L'attività di ricerca svolta nel presente anno ha avuto come obiettivo la definizione di due processi innovativi di separazione e recupero ecosostenibile dei materiali attivi (catodo e anodo) ottenuti da batterie al litio esauste di due diverse chimiche (una a base di litio-ferro fosfato e l'altra con cobaltite di litio).

L'obiettivo finale di questo anno di attività (a conclusione del Piano triennale) è stato raggiunto con il completamento dell'attività sperimentali sulle fasi più critiche dei due processi analizzati, anche in collaborazione con l'Università di Roma per la critica fase di apertura della cella, e la progettazione preliminare dei due processi di recupero.

Le attività di ricerca sono state sostanzialmente divise nella messa a punto di due processi "green" alternativi e/o con elevate ricadute economiche e ambientali:

- Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste con cobaltite di litio mediante un processo eco-sostenibile e innovativo.
- Sviluppo di un processo per il recupero di materiali di elevato valore aggiunto da batterie al litio-ione esauste con litio-ferro fosfato tramite processi idrometallurgici.

## Partecipazione a gruppi di lavoro internazionali

L'ENEA rappresenta l'Italia nell'alleanza europea EERA contribuendo in particolare al tema "Energy storage" e coordinando la parte relativa all'Accumulo Elettrochimico.

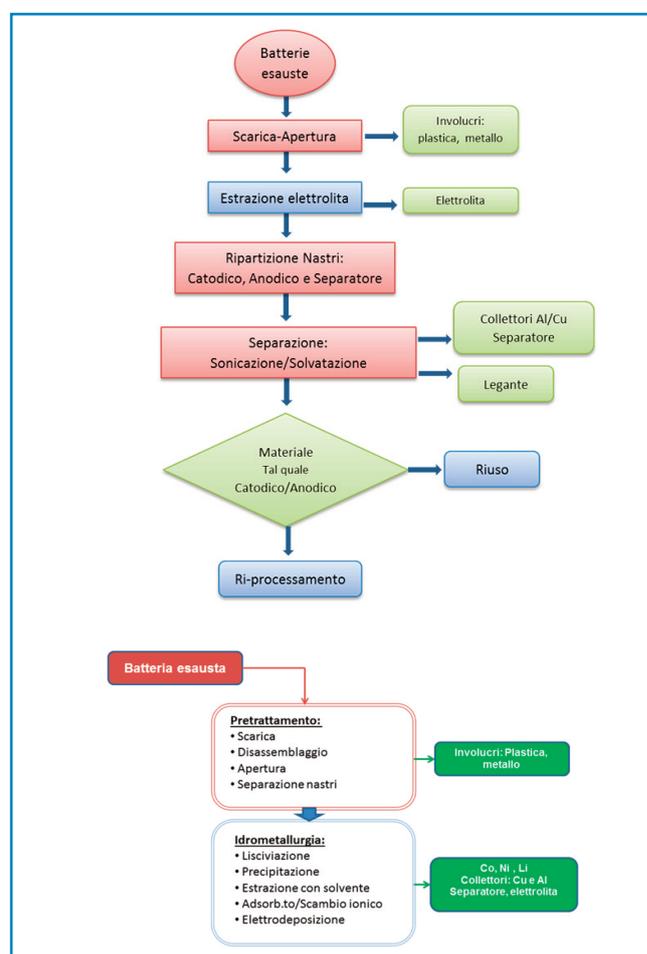
Partecipa a diversi accordi di collaborazione con l'International Energy Agency (IEA), tra cui su "Energy Conservation through Energy Storage".

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

La partecipazione internazionale è stata funzionale al ruolo di supporto tecnico-scientifico e programmatico che l'ENEA svolge per i Ministeri competenti e per l'industria nazionale nel suo complesso.



Schemi a blocchi dei processi di recupero ecosostenibile (a) e idrometallurgico (b) di materiali attivi da celle litio-ione