

I sistemi di accumulo elettrochimici: rassegna sullo stato dell'arte e prospettive future

Dr. Mario Conte

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

Unità di Coordinamento "Sistemi di Accumulo dell'Energia"

**Workshop Tecnico:
Forte di Bard, Bard , 27 Giugno 2014**

L'accumulo di energia per le reti elettrica

- Perché e come accumulare energia
- Campi di applicazione

L'accumulo elettrochimico

- Sistemi convenzionali
- Sistemi avanzati

Le prospettive

- Le applicazioni attuali ed il mercato
- Le potenzialità future

Conclusioni

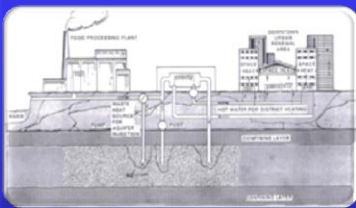
Come accumulare energia

I metodi e/o le forme di energia



ENERGIA MECCANICA

- Sistemi di pompaggio (energia potenziale)
- Volani (energia cinetica)
- Sistemi ad aria compressa (energia di compressione ed elastica)



ENERGIA TERMICA

- Serbatoi di acqua o pietre o acquiferi
- Materiali a transizione di fase
- Pompe di calore



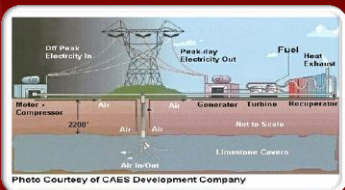
ENERGIA ELETTRICA e ELETTROMAGNETICA

- **Supercondensatori (considerati anche sistemi elettrochimici)**
- Magneti superconduttori



ENERGIA CHIMICA/ELETTROCHIMICA

- **Batterie**
- **Idrogeno**
- **Combustibili convenzionali e innovativi (biocombustibili, ammoniaca, ecc.)**



Reti elettriche convenzionali



Reti elettriche del futuro prossimo (con più fonti rinnovabili e gestione smart)



Trazione elettrica stradale



Elettronica di consumo

L'accumulo di energia nelle reti elettriche

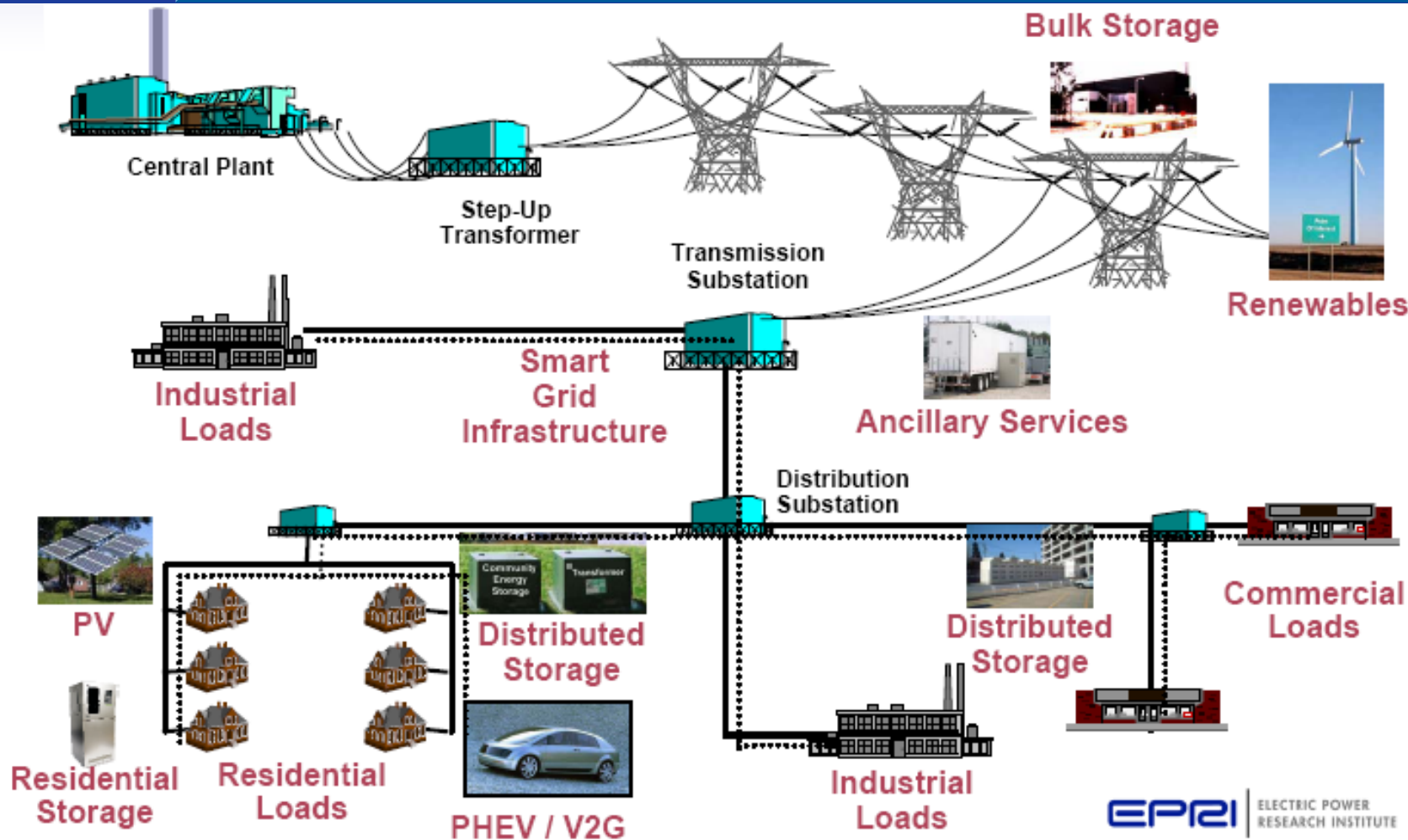


Fonte: EPRI 2008

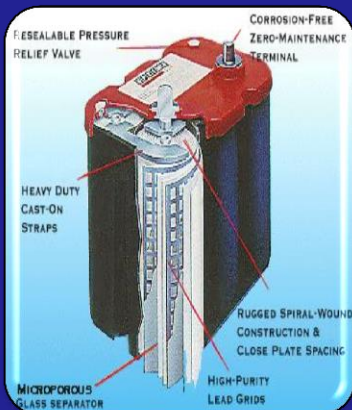
Le possibili localizzazioni dell' accumulo

Parti in rosso

Caratteristiche e funzioni variano con la posizione e l'applicazione



Accumulatori elettrochimici convenzionali



- Piombo-acido
- Alcalini
 - Nichel-cadmio
 - Nichel-idruri metallici
 - Altri

Accumulatori elettrochimici innovativi

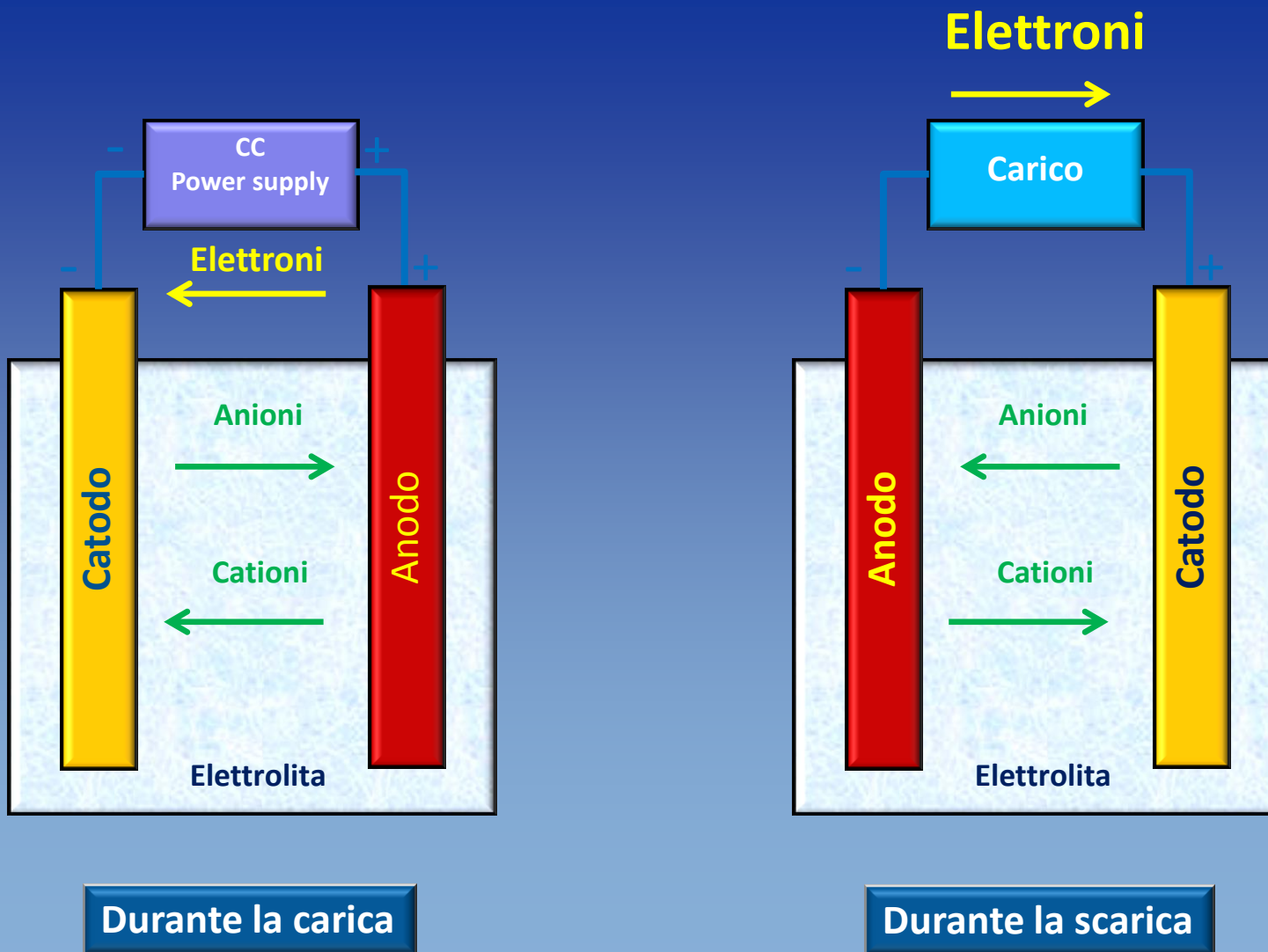


- Alta temperatura
 - Sodio-zolfo
 - Zebra (Na/NiCl_2)
- Redox a flusso
- Litio
 - Litio-ione
 - Litio metallico

I sistemi di accumulo elettrochimico hanno

- tempi di risposta alla richiesta di carico molto più veloci,
- hanno un rapporto potenza/energia più elevato,
- possono essere installati in tempi molto rapidi,
- i sistemi installati possono essere spostati successivamente in altri punti della rete
- e la configurazione del sistema (potenza nominale/autonomia) può essere modificata anche dopo l'installazione (cambiando il numero e la combinazione di elementi in serie e parallelo)

I sistemi di accumulo elettrochimico *una cella elettrochimica*



Caratteristiche fondamentali delle batterie

Parametri principali



Capacità



Energia Specifica



Densità di energia



Potenza specifica



Densità di potenza



Tempo ed efficienza di ricarica



Vita ciclica



Costo e disponibilità dei materiali

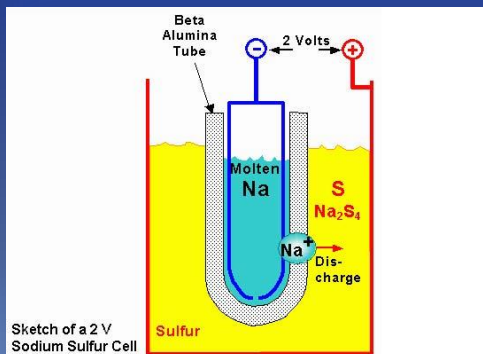
Accumulatori - Batterie



COPYRIGHT 2001, ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE

PIOMBO ACIDO

SODIO - ZOLFO



Multi Function VRB - 3.000kW, 1.5sec. for UPS & 1.500kW, 1h for load leveling

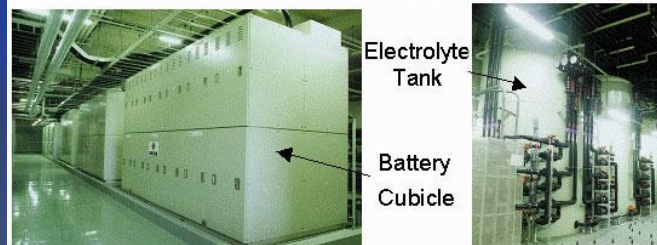
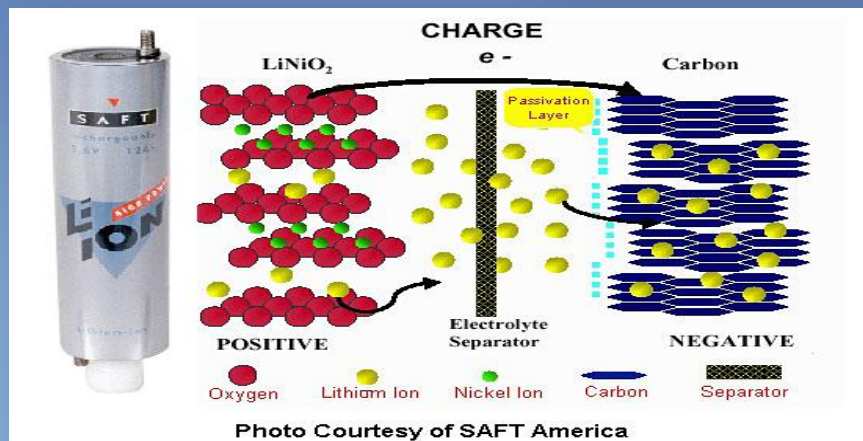
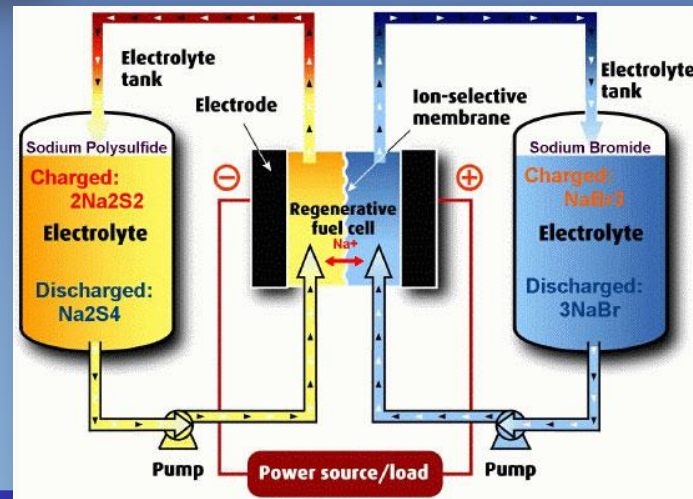


Photo Courtesy of Sumitomo Electric Industries, Ltd. (SEI) - Copyright 2001

VANADIO REDOX A FLUSSO

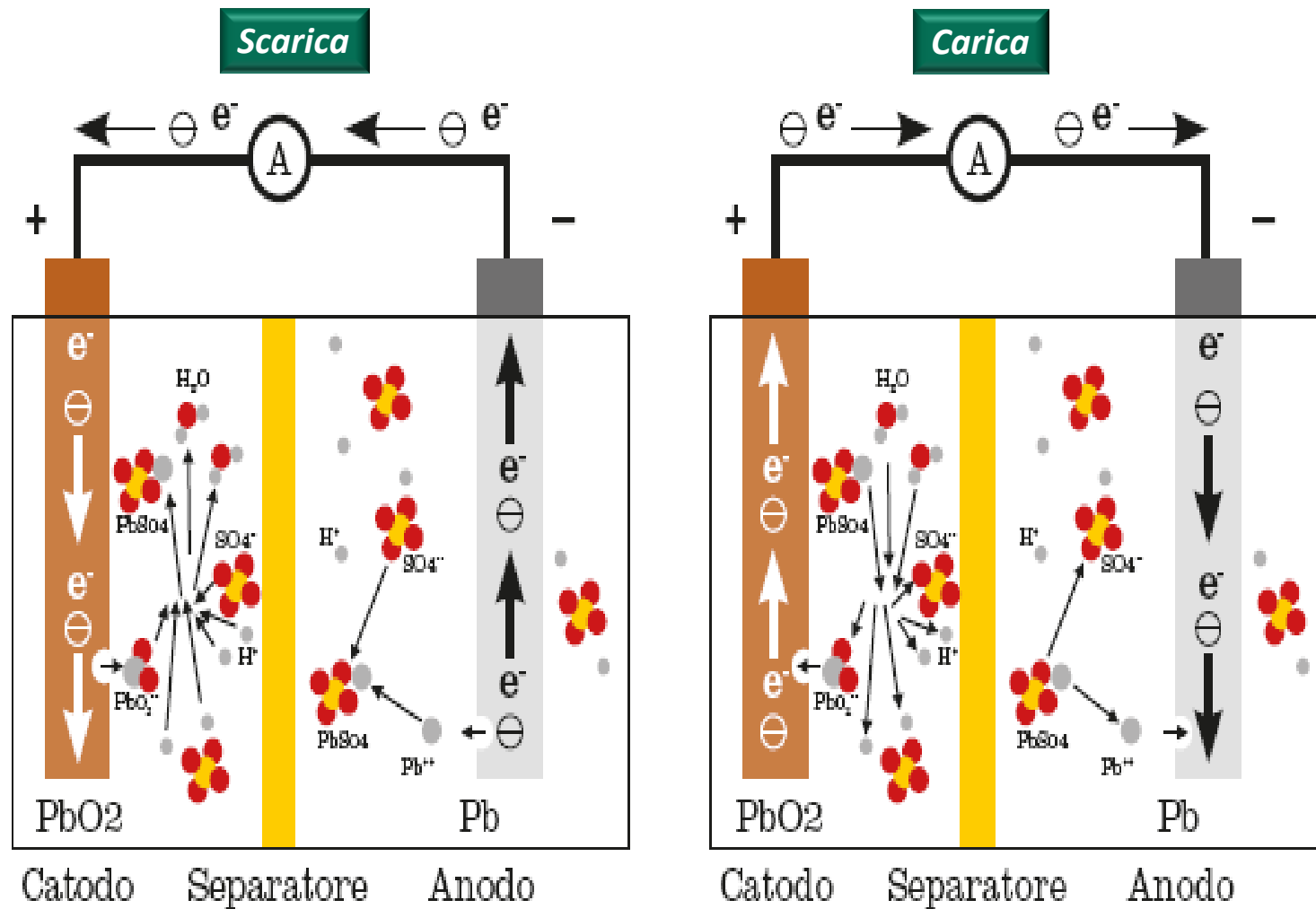


LITIO-IONE



Accumulatore al piombo

Principio di funzionamento



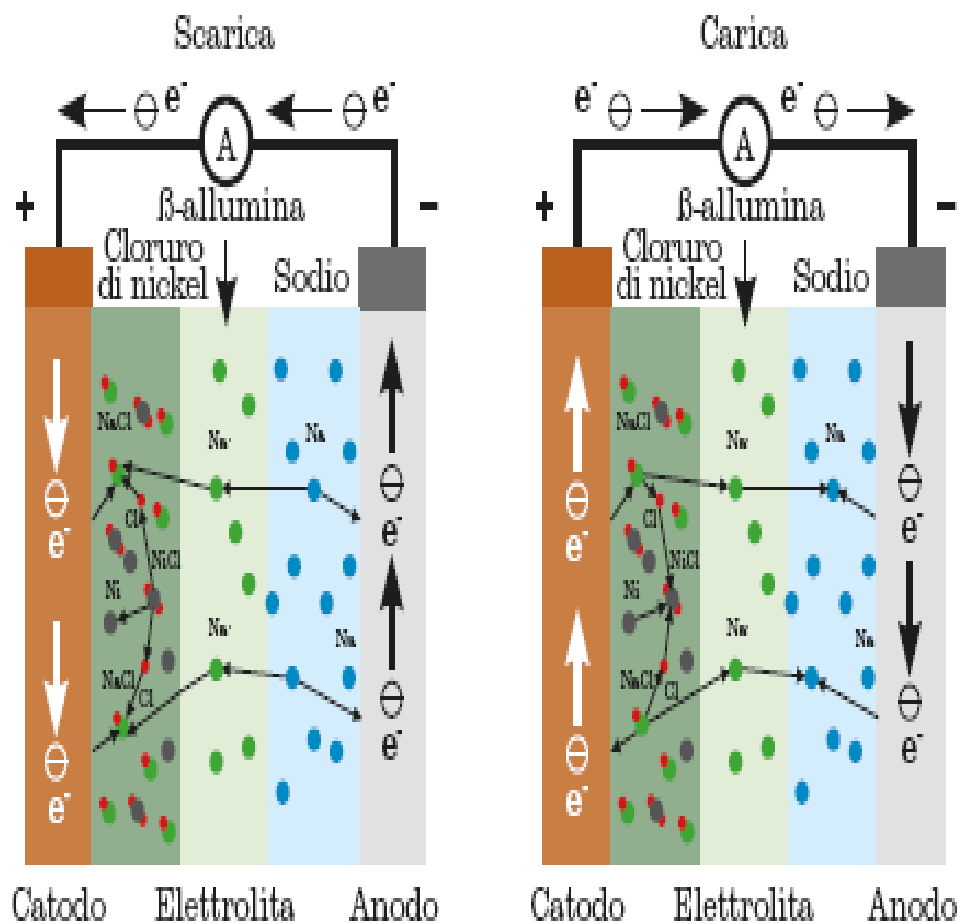
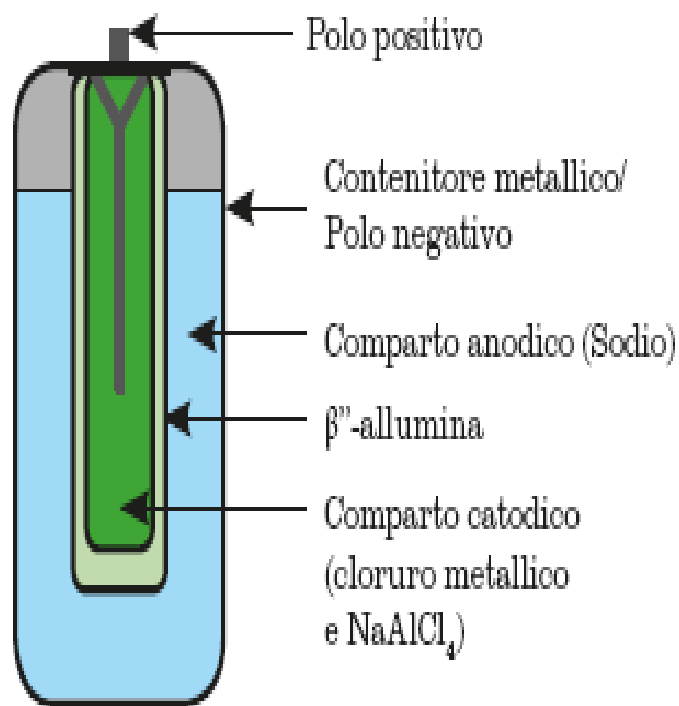
Accumulatori alcalini

Principio di funzionamento

Sistema	Ni-Cd (pocket)	Ni-Cd (sealed)	NiMH	Ni-Zn	Ni-Fe (pocket)	Ni-H ₂
Tensione, V	1,2	1,2	1,2	1,6	1,4	1,2
Densità di energia, Wh/l	40	100	75	60	55	105
Energia specifica, Wh/kg	20	35	240	120	30	64
Potenza	Bassa	Alta	Alta	Alta	Bassa	Media
Profilo di scarica	Piatta	Piatta	Piatta	Piatta	Piatta	Piatta
Vita, cicli	2000	700	600	500	4000	6000

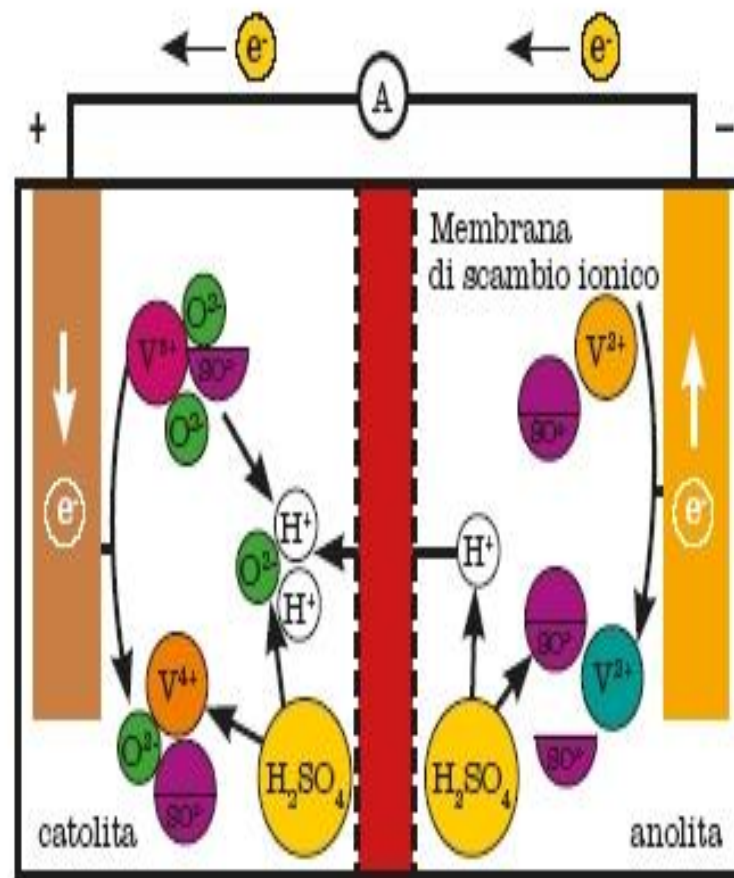
I sistemi di accumulo elettrochimico

Batteria ad alta temperatura



I sistemi di accumulo elettrochimico

Batteria redox a flusso



I sistemi di accumulo elettrochimico

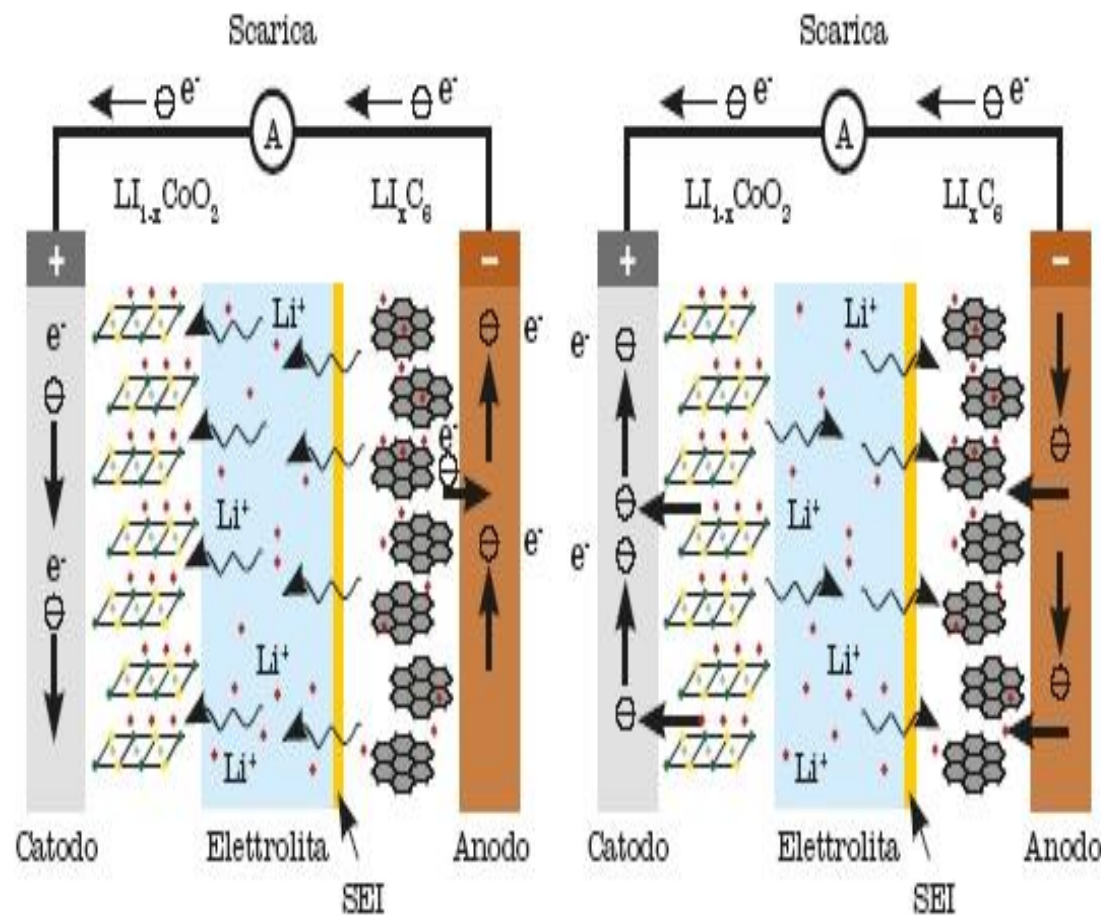
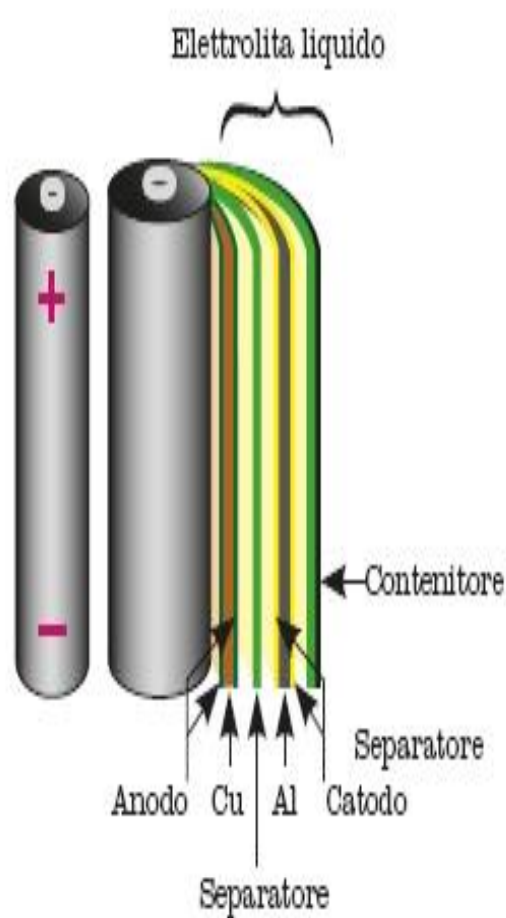
Batteria litio-ione



Sistema	Tensione di cella, Volt	Materiali elettrodici	Elettrolita
Redox		Anodo/Catodo	Anodo/Catodo
Vanadio	1,4	V^{2+}/VO_2^+	H_2SO_4/H_2SO_4
Vanadio-bromo	1,3	$V^{2+}/1/2Br_2$	$VCl_3-HCl/NaBr-HCl$
Bromo-polisolfuri	1,5	$2S_2^{2-}/Br_2$	$NaS_2/NaBr$
Ferro-cromo	1,2	Fe^{2+}/Cr^{3+}	HCl/HCl
H_2-Br_2	1,1	H_2/Br_2	Membrana polimerica / HBr
Ibrido		Anodo/Catodo	Anodo/Catodo
Zinco-Bromo	1,8	Zn/Br_2	$ZnBr_2/ZnBr_2$
Zinco-Cerio	2,4	$Zn/2Ce^{4+}$	CH_3SO_3H/CH_3SO_3H

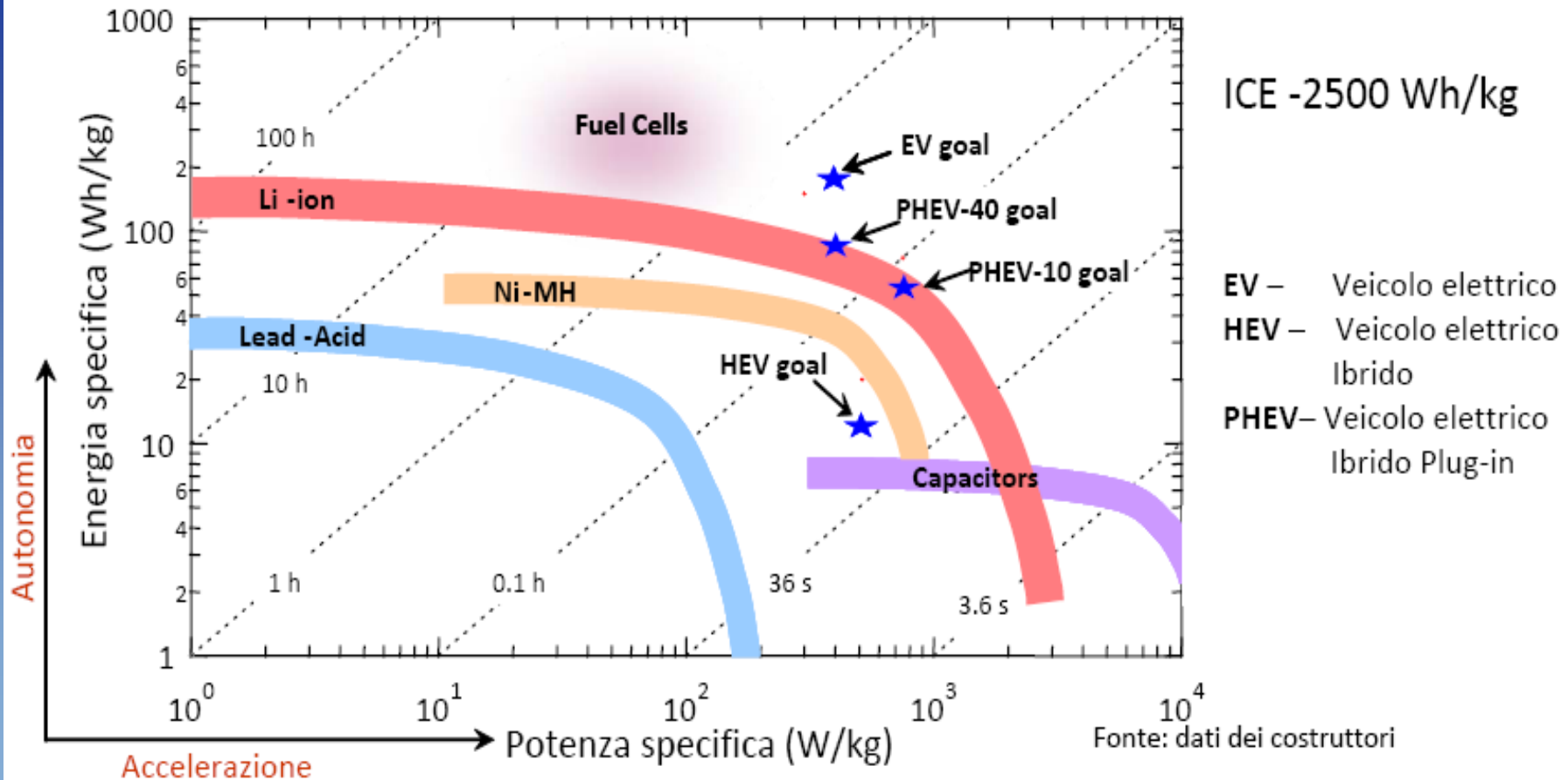
I sistemi di accumulo elettrochimico

Batteria litio-ione



Perché le batterie al litio?

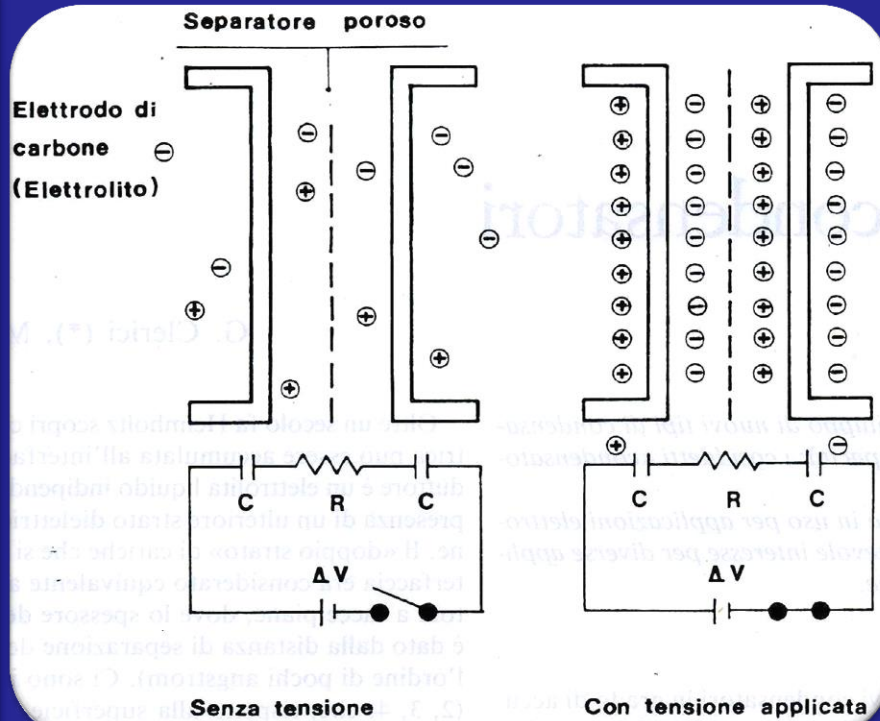
Prestazioni relative dei vari sistemi di accumulo



I sistemi di accumulo elettrochimico

Batteria litio-ione

Sistema	NCA Grafite	LFP Grafite	MS TiO	MNS TiO	MN Grafite
Elettrodi Positivo Negativo	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ Grafite	LiFePO_4 Grafite	LiMn_2O_4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ Grafite
Capacità, mAh/g Positivo Negativo	155 290	162 290	100 170	130 170	275 290
Tensione, V a 50% SOC	3,6	3,35	2,52	3,14	3,9
Sicurezza	Discreta	Buona	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Potenziale vita	Buono	Buono	Eccellente	Sconosciuto	Sconosciuto
Costo	Moderato	Moderato	Basso	Moderato	Moderato
Stato dell'arte	Scala pilota	Scala pilota	Sviluppo	Ricerca	Ricerca



Condensatori elettrochimici

Caratteristiche di un supercondensatore (SC)

- Un SC è un dispositivo elettrochimico con alcune proprietà uniche:

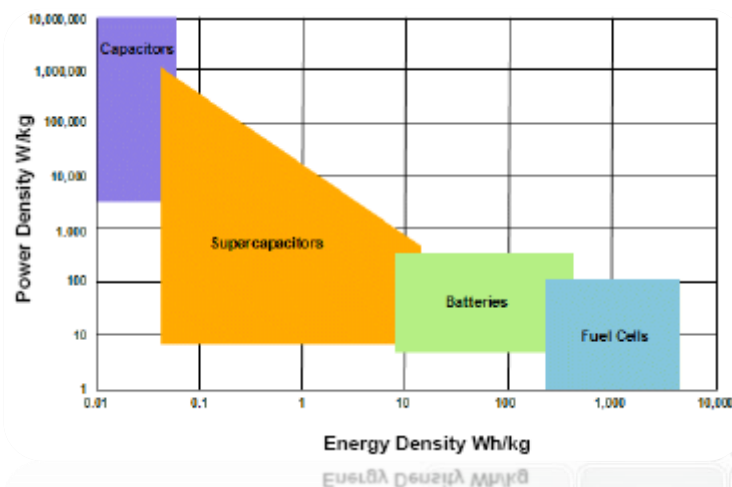
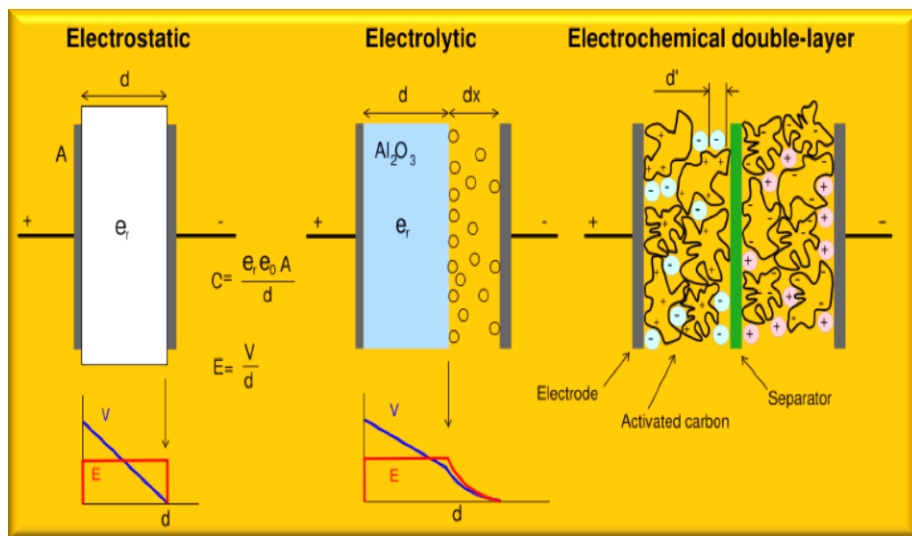
✓ *Elevata capacità in Farad per:*

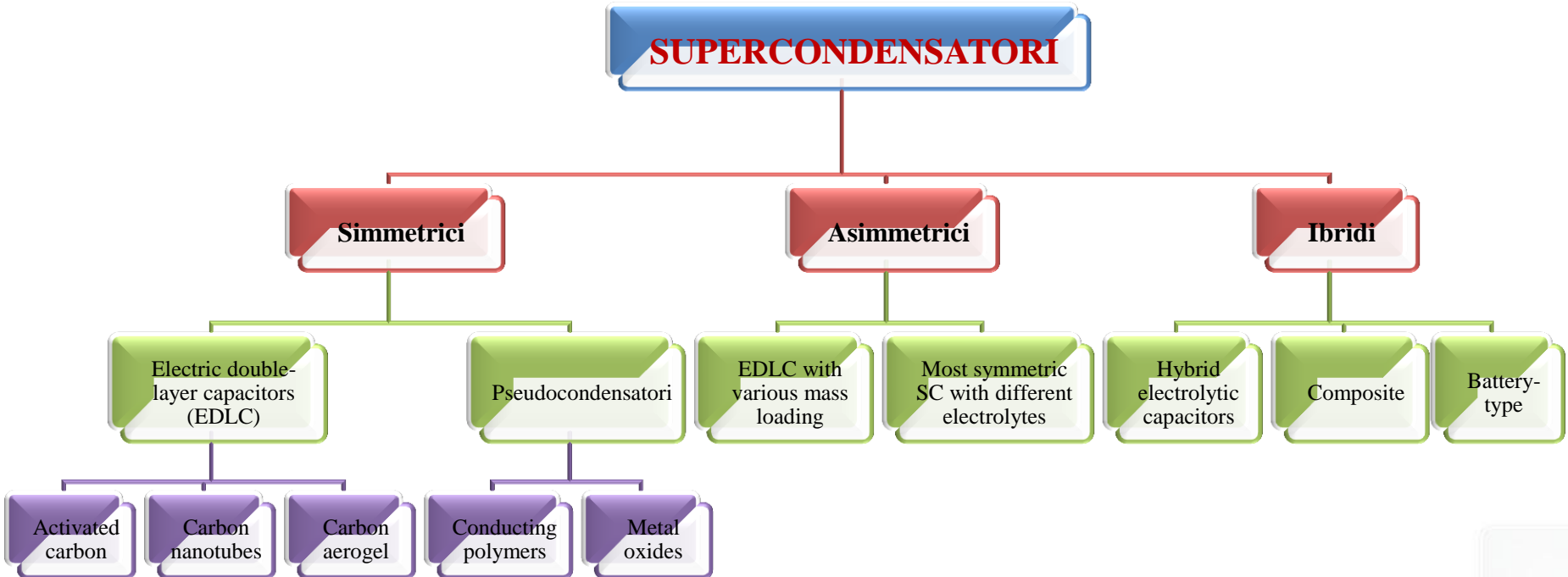
- Spessore del dielettrico molecolare
- Elevata area elettrodica ancor aumentata da materiali nanostrutturati
- Possibili combinazioni di diverse reazioni di trasferimento/accumulo di carica (elettrostatica e/o faradica)

✓ *Elevatissima potenza specifica*

✓ *Alta stabilità e ciclabilità (milioni di cicli)*

✓ *Prestazioni intermedie tra i condensatori tradizionali e le batterie*





Confronto di tecnologie

Prestazioni	Batterie	Super condensatori	Condensatori tradizionali
Tempo di carica	1-5 ore	0,3-30 s	10^{-3} - 10^{-6} s
Tempo di scarica	0,3-3 ore	0,3-30 s	10^{-3} - 10^{-6} s
Energia, Wh/kg	10-100	1-10	< 0,1
Vita ciclica	1.000	>500.000	>500.000
Potenza specifica, W/kg	< 1.000	<10.000	<100.000
Efficienza	0,7-0,85	0,85-0,98	>0,95

I sistemi di accumulo elettrochimico

Stato dell'arte



			Caratteristiche principali					
Tecnologie per l'accumulo			Densità di energia		Potenza specifica	Vita ciclica	Efficienza	Intervallo di temperatura
			[Wh/kg]	[Wh/l]	[W/kg]	numero di cicli @ 80% DoD	[%]	[°C]
Piombo	acido libero		25 -40	60 -100	140 -350	200 -1500	70 -75	20 -40
	VRLA		30 -40	80 -100	140 -300	300 -1000	80 -85	20 -40
	compresso		40 -50	100	140 -250	800 -1500	70 -85	20 -40
Alcaline	Ni-Cd							
	Tipo di	potenza	25 -40	130	500	800 -1500	70 -75	-40 -50
		energia	40 -50	130	120 -350	800 -1500	70 -75	-40 -50
	NiZn		60 -80	200 -300	500 -1000	200 -1000	60 -65	0 -40
	NiMH							
Tipo di	potenza	40 -55	80 -200	500 -1400	500 -2000	70 -80	0 -45	
	energia	60 -80	200 -350	200 -600	500 -2000	70 -80	0 -45	
Alta temperatura	NaS (riferiti ai moduli)		103	150	100	4500	89	-20 -45
	Zebra - Na-NiCl ₂		90-120	183	100-120	2500-3000	90	-20 -45
Litio	Li Ione							
	Tipo di	potenza	70 -130	150 -450	600 -3000	800 -1500	85 -90	-20 -60
		energia	110 -220	150 -450	200 -600	800 -1500	85 -90	-20 -60
Li Polimeri		100 -180	100	300 -500	300 -1000	90 -95	-20 -110	
Redox a flusso (varie coppie, valori medi)	Energia		60-80	75-80	50-150	10.000	70-75	0 -40
Supercon-densatori	Potenza		3 -5	3 -10	2000 -10000	500k -1M	95 -100	-20 -90
	Energia		12 -20	3 -6	2000 -10000	500k -1M	95 -100	-20 -90

Tecnologie di accumulo	Time shift	Bilanciamento di potenza	Servizi ancillari
Litio-ioni NCA – Li(NCA)	●	●	●
Litio-ioni ferro fosfato Li(LFP)	●	●	●
Batteria a circolazione di elettrolita – VRB	●	●	●
Batteria al piombo regolato con valvola – VRLA	●	●	●
Batteria sodio/cloruro di nichel – Na/NiCl	●	●	●
Batteria sodio/zolfo – Na/S	●	●	●
Batteria nichel/cadmio – NiCd	●	●	●
Batteria nichel/idruri metallici – NiMH	●	●	●

● ● ● I tre colori corrispondono rispettivamente a: buona, media e scarsa attitudine.

Fonte: Le tecnologie delle fonti rinnovabili di energia – Gruppo Sole 24ore

Batterie – esempi di applicazioni



1 MW / 7.2 MWh NYPA – End-User Peak Shaving



6MW / 48MWh at TEPCO's Ohito Substation



1 MW / 7.2 MWh NAS
AEP Substation

Sodio - zolfo

LITIO-IONE



1 MW / 15 min Li-ion



Grado di sviluppo ed applicazione di alcune tecnologie dell'accumulo di energia

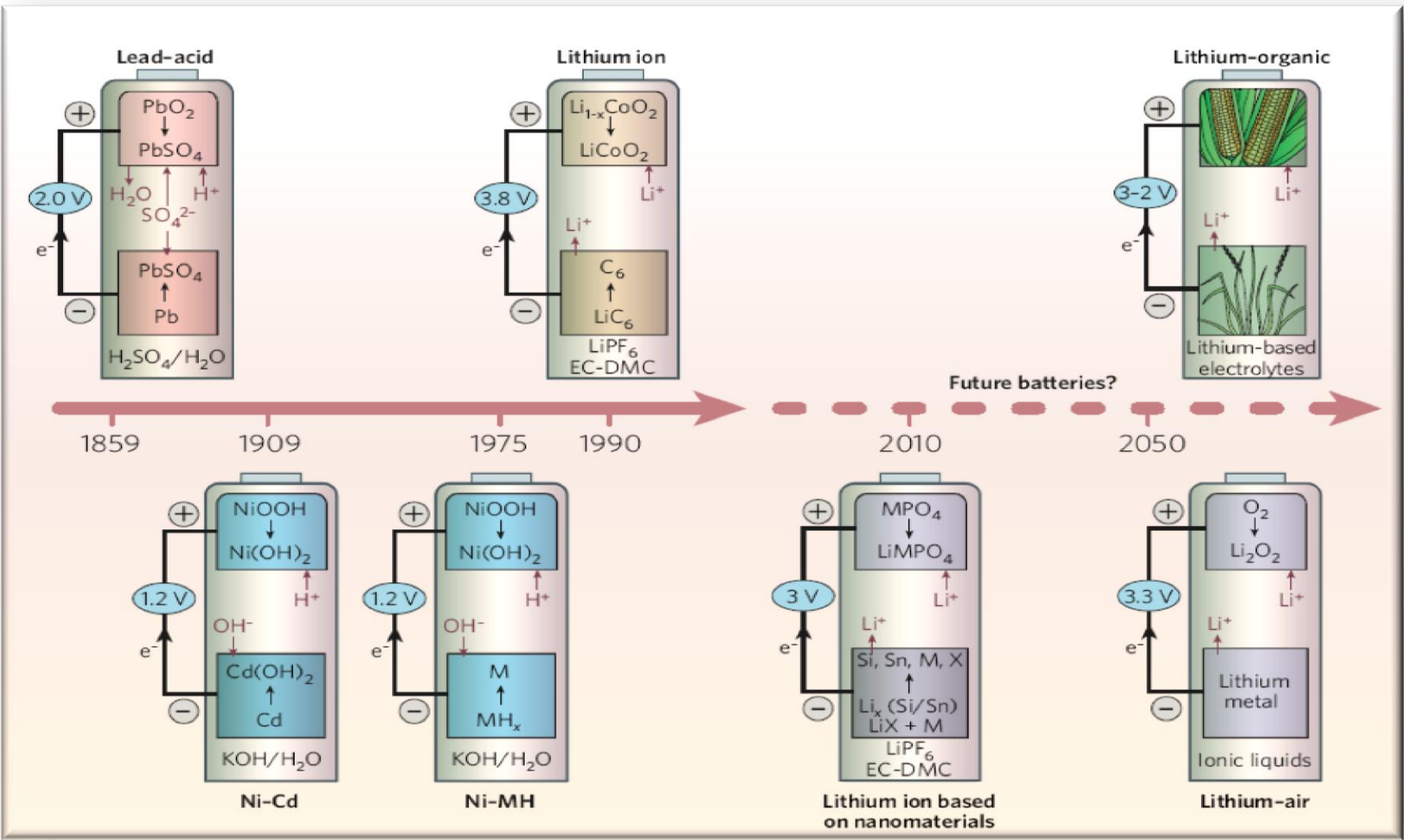


Tecnologia	Potenza del sistema in MW	Costo Totale in \$/kW	Energia in MWh	Note
Batteria Pb Puerto Rico	21	1184.25	14	In servizio dal 1992
Batteria Pb Chino	10	1961	40	In servizio dal 1988
Batteria a flusso REGENESYS	15	1667	120	Stima progettuale
DS SMES	2	343	0.0007	Pre-serie
SMES x Puerto Rico	10	1963	0.10	Stima
Volano UPS	0.25	400	0.0011	Pre-serie
Bacino di pompaggio Piastra Edolo ENEL	1020	ND	ND	In servizio dal 1982

Fonte: Sandia (modificato)

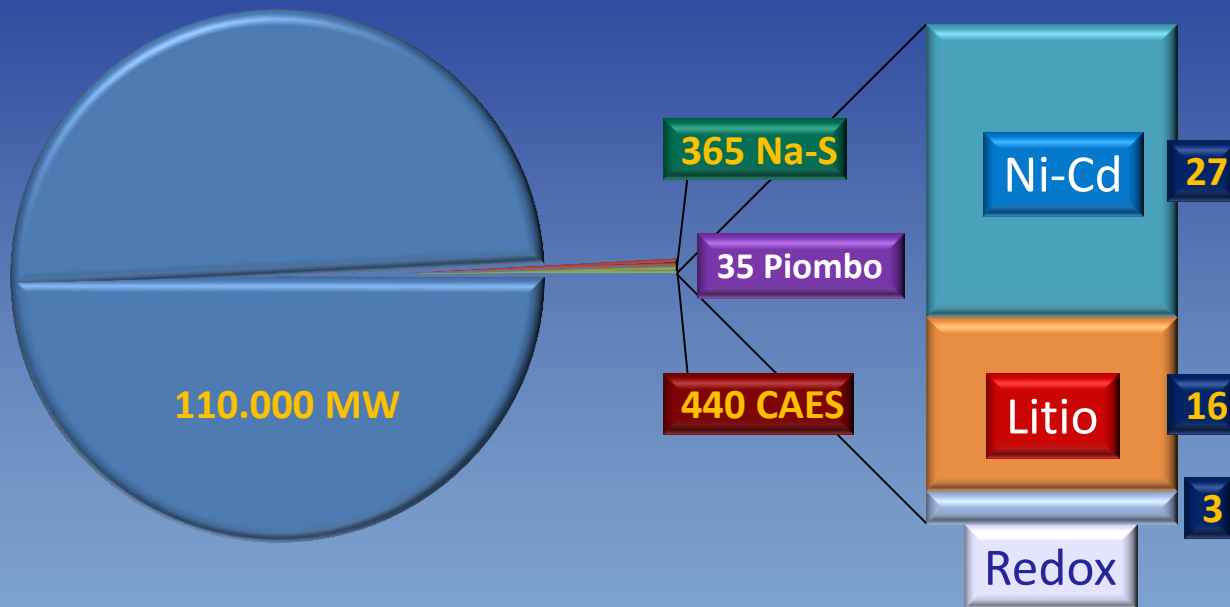
Stato della tecnologia	Sistemi di accumulo
Maturo	Pompaggio acqua, Piombo-acido
Commerciale	CAES 1 ^a generazione, piombo-acido, nichel-cadmio, sodio-zolfo
Dimostrazione	CAES 2 ^a generazione, zinco-bromo, piombo-acido avanzato, vanadio a flusso, nichel-idruri metallici, litio-ione
Prototipi	Litio-ione, ferro-cromo, ZEBRA
Laboratorio	Zinco-aria, litio-ione avanzata, nuove batterie
Concettuale	CAES adiabatico, nano-supercondensatori, oltre batterie elettrochimiche (metallo-aria)

L'evoluzione delle batterie ??????



Il mercato mondiale attuale dei sistemi di accumulo nelle reti elettriche

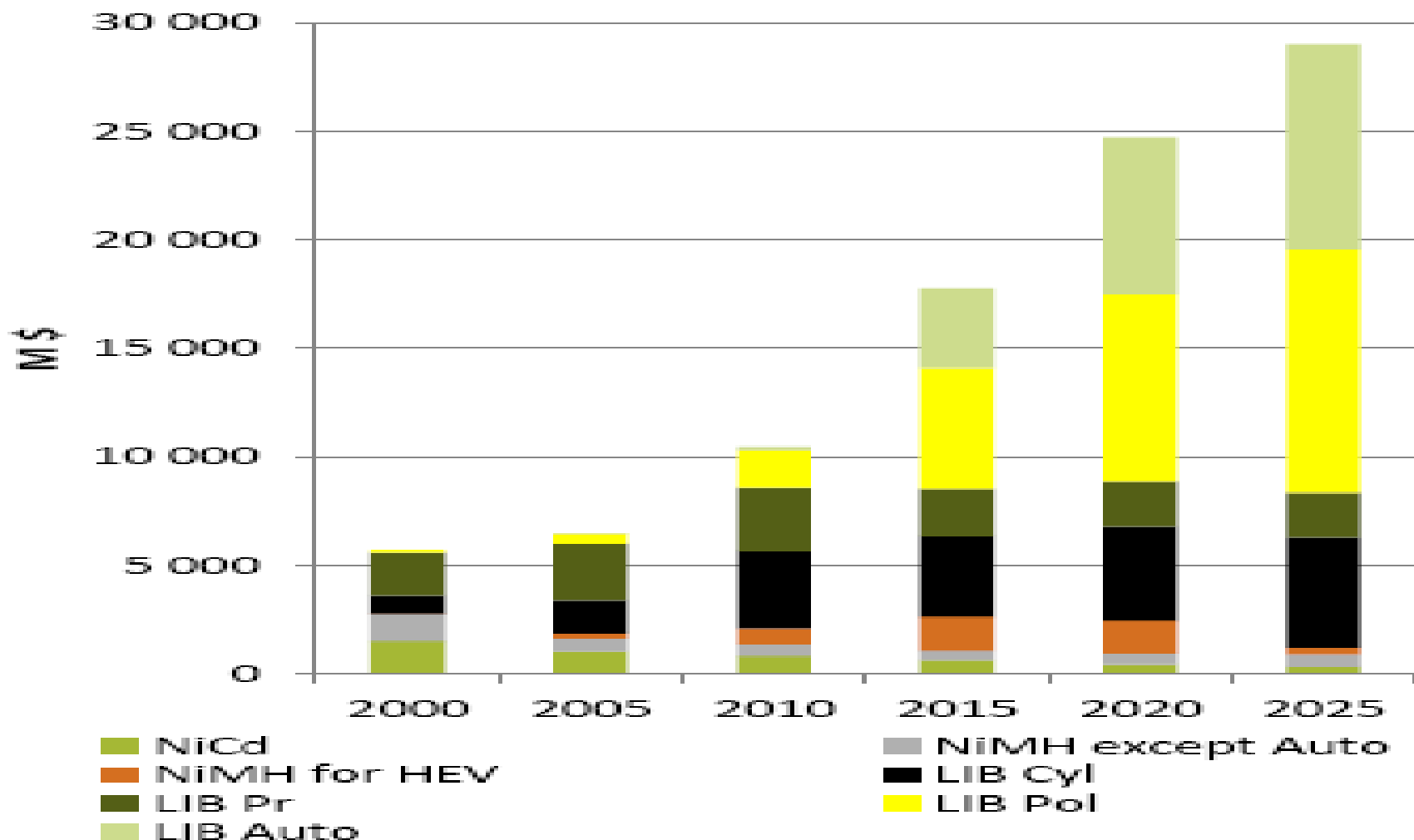
Pompaggio acqua 99%



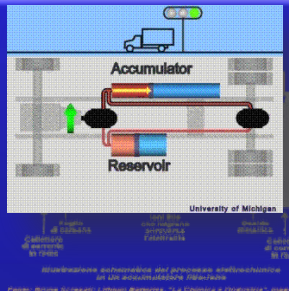
- Pompaggio d'acqua
- CAES (440 MW)
- Batteria Sodio-zolfo (365)
- Batteria al piombo (35)
- Batteria Nichel-cadmio (27)
- Batteria Litio-ione (16)
- Batteria Redox a flusso (3)

Fonte: Fraunhofer Institute

Il mercato mondiale attuale dei sistemi di accumulo nelle reti elettriche

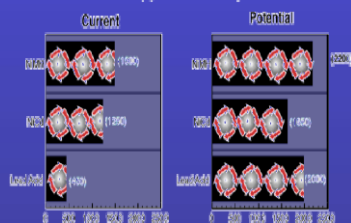


Fonte: C. Pilot, AVICENNE, 2014

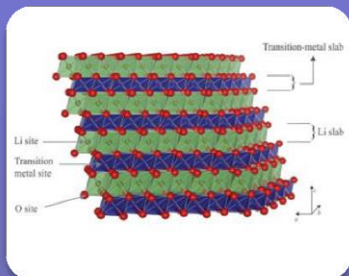


L'accumulo elettrochimico di energia presenta prospettive crescenti nelle applicazioni stazionarie anche grazie all'aumento delle fonti rinnovabili non programmabili ed all'evoluzione delle reti verso soluzioni smart.

Battery Cycle-Life
(cycles to 80% DOD)



L'evoluzione delle tecnologie di accumulo elettrochimico è sempre più adeguata alle crescenti richieste tecniche ed economiche delle reti elettriche per la flessibilità offerta



L'accumulo elettrochimico continua la R&S di soluzioni sempre più innovative e migliorate anche in virtù delle possibilità offerte dalle applicazioni alla trazione elettrica ed all'elettronica di consumo.

Per maggiori informazioni



Ringrazio per la cortese attenzione!!!

mario.conte@casaccia.enea.it