

AMADEUS: ALMACENAMIENTO Y CONVERSIÓN DE ENERGÍA A MUY ALTA TEMPERATURA

A. Datas¹, C. del Cañizo¹, A. Ramos¹, A. B. Cristobal¹, N. Nikolopoulos², A. Nikolopoulos², M. Zeneli², N. Sobczak³, W. Polkowski³, M. Tangstad⁴, J. Safarian⁴, D. Trucchi⁵, A. Bellucci⁵, M. Girolami⁵, R. Marx⁶, D. Bestenlehner⁶, S. Lang⁶, A. Vitulano⁷, G. Sabbatella⁷, and A. Martí¹

1 Instituto de Energía Solar - Universidad Politécnica de Madrid, Avda. Complutense 30, 28040 Madrid, Spain. E-mail: carlos.canizo@ies.upm.es

2 Centre for Research and Technology Hellas / Chemical Process and Energy Resources Institute, Egialias 52, GR-15125 Marousi, Athens, Greece.

3 Foundry Research Institute, Zakopiańska 73 Str. 30-418 Cracow, Poland

4 Norwegian University of Science and Technology, N-7491 Trondheim, Norway

5 National Research Council of Italy, Via Salaria km 29.300, 00015, Rome, Italy

6 University of Stuttgart, Pfaffenwaldring 6, 70569 Stuttgart, Germany

7 Ionvac Porcess SRL. Viale Anchise, 00040 Colli di Enea, Rome, Italy

RESUMEN

AMADEUS es un proyecto europeo que investiga materiales y dispositivos de estado sólido para almacenar energía a muy alta temperatura. Usando aleados de silicio como materiales de cambio de fase se alcanzan calores latentes superiores a 1000 kWh/m³, propiciando la obtención de altísimas densidades energéticas. Dichos aleados suponen temperaturas de almacenamiento por encima de los 1000 °C, muy por encima de las de los sistemas actuales de acumulación térmica. El artículo describe las actividades del proyecto y sus primeros resultados, explicando los principales retos de este nuevo sistema que combina la acumulación de energía en forma de calor en silicio fundido con dispositivos de estado sólido termiónicos y termofotovoltaicos para la posterior conversión en electricidad.

PALABRAS CLAVE: Almacenamiento de Energía, Materiales de Cambio de Fase, Conversión Calor-Electricidad

ABSTRACT

AMADEUS is a H2020 project that researches on materials and solid-state devices for very high temperature energy storage and conversion. By exploring silicon-based alloys as new phase change materials (PCMs), latent heat higher than 1000 kWh/m³ is achievable, which implies a very high energy density. In addition, silicon-based PCMs lead to storage temperatures well beyond 1000 °C, well beyond that of current state-of-the-art thermal energy storage (TES). This paper describes the project R&D activities and first results, and comments on challenges towards a new kind of systems combining latent heat energy storage in molten silicon with thermionic and thermophotovoltaic solid state heat-to-power conversion.

KEYWORDS: Energy Storage, Phase Change Materials, Heat-to-Power Conversion

INTRODUCCIÓN

Aumentar decididamente la penetración de energías renovables se ha convertido en una necesidad para poder afrontar algunos de los mayores retos a los que se enfrenta nuestra sociedad: seguridad energética, polución, sostenibilidad y cambio climático (Chalvantzis y Ioannidis, 2017). Alcanzar los objetivos del Acuerdo de París solo será posible si se incrementa la generación de energía renovable y se incorporan tecnologías de almacenamiento energético a costes competitivos.

En este artículo presentamos un sistema novedoso de almacenamiento de energía térmica que puede alcanzar densidades de energía muy por encima de las que alcanzan las tecnologías existentes (Dats *et al.*, 2016a). Para ello combina el uso de aleaciones de silicio como materiales de cambio de fase (*Phase Change Materials*, PCM) con la propuesta de novedosos dispositivos de estado sólido para la conversión a electricidad que pueden operar a temperaturas superiores a los 1000 °C, en concreto dispositivos híbridos termiónico-fotovoltaicos (TIPV). La Fig. 1 esquematiza el sistema que se desarrolla en el marco del proyecto AMADEUS.

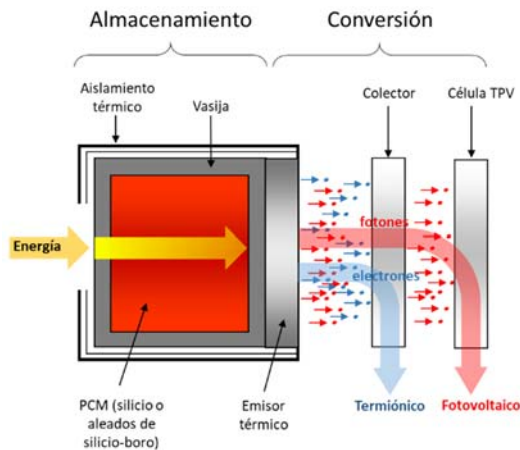


Fig. 1. Esquema del sistema de almacenamiento AMADEUS.

La justificación para usar silicio como PCM se debe a su alto calor de fusión (1230 kWh/m^3), un orden de magnitud superior, por ejemplo, al de sales típicas usadas en solar térmica de concentración (CSP), que están en el rango de $100\text{-}150 \text{ kWh/m}^3$ (Stekli *et al.*, 2013). Un alto calor de fusión implica una alta densidad de energía de almacenamiento: para el silicio, mayor que la de las baterías electroquímicas, y del orden de la de sistemas basados en hidrógeno presurizado.

El principal reto de la solución propuesta es el de operar a muy alta temperatura (la temperatura de fusión del silicio es 1414°C), sobre todo para la conversión del calor en energía eléctrica. Esto es posible con convertidores de estado sólido, como los termiónicos (Hatsopoulos y Gyftopoulos, 1979; Bellucci *et al.*, 2015), los termofotovoltaicos (Chubb, 2007; Dats y Algora, 2013) y los híbridos termiónico-fotovoltaicos (TIPV) (Dats, 2016b),

que se basan en la emisión directa de electrones y fotones sin contacto directo, eliminando la necesidad de fluidos caloportadores o partes móviles.

Uno de los ámbitos en los que el sistema AMADEUS puede jugar un papel relevante es en el de la tecnología solar térmica de concentración (CSP), en la que la energía solar se almacena en forma de calor sensible en sales fundidas, convirtiéndose en electricidad cuando se demanda mediante una máquina Rankine. El uso de sales fundidas (de baja densidad energética) y máquinas Rankine ha propiciado la construcción de grandes plantas CSP de cientos de MW, que requieren de una ingeniería compleja. La construcción de sistemas CSP más pequeños (del orden de kW) dotaría de modularidad a esta tecnología, algo que podría venir de la mano de la tecnología aquí propuesta, aprovechando la alta densidad de energía del silicio fundido y la alta densidad de potencia de los convertidores TIPV. De esta forma se contaría con sistemas CSP extremadamente compactos, que podrían incluso integrarse en áreas urbanas.

Por otro lado, la alta densidad energética del silicio fundido abre la puerta a nuevas aplicaciones de almacenamiento térmico, como el de la acumulación de electricidad usando un horno eléctrico para fundir silicio. Aunque pueda parecer a primera vista contrario a la intuición, los bajos precios alcanzados por la electricidad de origen renovable sugieren que usar la electricidad para aplicaciones térmicas (calefacción y aire acondicionado) puede ser más económico que usar combustibles fósiles, un escenario en el que el sistema de almacenamiento propuesto puede demostrar su viabilidad. Vislumbramos asimismo otros nichos donde el sistema puede ser competitivo, como es el almacenamiento de calor residual en procesos industriales, el almacenamiento para aplicaciones espaciales, etc.

El sistema propuesto es de gran versatilidad, pudiendo suministrar desde unos pocos kWh de capacidad para aplicaciones domésticas hasta varios MWh en el caso de grandes acumuladores. Es cierto que se ha de prestar mucha atención a la optimización del dimensionamiento del sistema en función de los requisitos específicos de la aplicación (en particular las condiciones de transferencia de calor y aislamiento térmico), algo que también se investiga en detalle en el proyecto AMADEUS.

EL PROYECTO AMADEUS

AMADEUS es un proyecto FET-OPEN financiado por la Comisión Europea para desarrollar una nueva generación de dispositivos de almacenamiento de energía extremadamente compactos basados en el uso de compuestos de silicio como material de cambio de fase y dispositivos de estado sólido para la conversión de calor a electricidad (www.amadeus-project.eu). Coordinado por el Instituto de Energía Solar de la UPM, cuenta con la participación de otros seis socios europeos, expertos en ámbitos como el de materiales de alta temperatura (NTNU en Noruega y FRI en Polonia), análisis de elementos finitos (CERTH en Grecia), aislamiento térmico (USTUTT en Alemania) y termiónica (CNR e Ionvac en Italia).

AMADEUS comenzó en enero de 2017, y cuenta con un presupuesto de unos 3.3 M€ para tres años, con el objetivo de hacer la prueba de concepto del novedoso dispositivo. Los próximos apartados resumen los principales avances del proyecto hasta el momento, así como los retos pendientes de acometer para validar la tecnología.

MATERIALES DE CAMBIO DE FASE BASADOS EN SILICIO

Un material de cambio de fase basado en Silicio-Boro es una buena elección debido a la alta densidad de energía que permitiría almacenar. Las primeras conclusiones derivadas de los estudios teóricos y prácticos emprendidos indican que las aleaciones cercanas al eutéctico en el sistema Si-B (~3% de B en peso) son las mejores candidatas, debido a que muestran un aumento en la entalpía de fusión del 8% a la vez que una ligera reducción en la temperatura de fusión (~1385 °C) respecto al silicio puro (Datas *et al.*, 2017a; (Polkowski, 2018). Adicionalmente, la aleación con boro reduce también el cambio de volumen que experimenta el silicio durante las transiciones líquido-sólido, un aspecto beneficioso en la interacción del PCM con el material contenedor. Durante el enfriamiento y solidificación estas aleaciones segregan en una fase SiB_6 y una solución sólida de Si, y se está estudiando experimentalmente cómo evoluciona con los ciclos de fusión-solidificación.

Se están investigando también otras aleaciones binarias y ternarias, incluyendo Si, B, Cu y Fe. Uno de los retos a los que se ha enfrentado el proyecto es el de desarrollar procedimientos y sistemas de caracterización de las propiedades termo-físicas de estos compuestos en sus estados líquidos y semi-líquidos, debido a las altas temperaturas.

DISEÑO DEL CONTENEDOR Y DEL AISLAMIENTO TÉRMICO

La interacción del PCM con el contenedor es otro tema de interés, puesto que tanto el silicio como el boro son susceptibles de oxidarse, nitrarse o carbonizarse en contacto con el O, N y C, típicos componentes de los materiales refractarios de alta temperatura (e.g. C, SiC, Si_3N_4 , BN, etc.). Durante el primer año del proyecto se han identificado como principales candidatos el grafito y el nitruro de boro, que se comportan de forma distinta en contacto con el silicio líquido, “mojando” el grafito y no el BN (Datas, 2017a). Se ha comprobado también que añadiendo boro al silicio se reduce aún más el mojado de los contenedores de BN (Polkowski *et al.*, 2017).

Mediante la plataforma comercial ANSYS® Fluent se aborda el análisis detallado de los mecanismos de transferencia de calor en el PCM, estudiando su variación para diferentes superficies emisoras y diferentes geometrías del contenedor. El modelo CFD (fluidodinámica computacional) desarrollado integra la aproximación de volumen multifase en el fluido (VOF) junto con una técnica de mallado local adaptativo (Datas, 2017b), consiguiendo de

esta forma una interfase abrupta y un modelado de alta precisión, especialmente cerca de la transición sólido/líquido, sin aumentar el costo computacional.

Combinando dicho modelo CFD con otro modelo semi-analítico más simple pero que permite evaluar rápidamente las prestaciones que se pueden esperar para distintas geometrías, se han optimizado dos posibles diseños, mostrados en la Fig. 2 (Datas *et al.*, 2017b): un sistema de pirámide truncada invertida, en el que el dispositivo TIPV se encuentra en la parte inferior, y un sistema de cilindro hueco en cuyo interior se despliega el dispositivo TIPV.

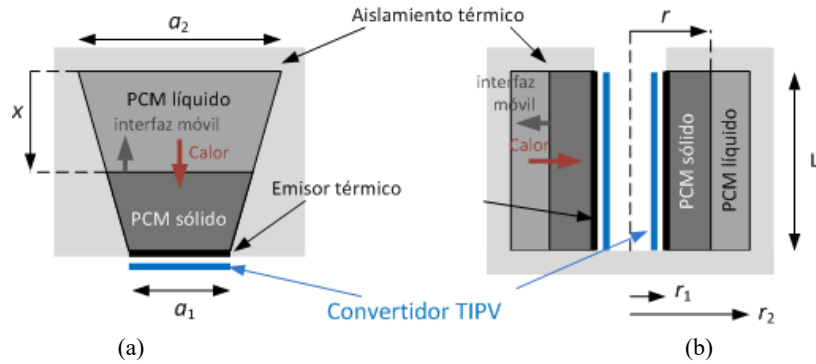


Fig. 2. Geometrías exploradas mediante modelos de transferencia de calor para optimizar el diseño en dos casos: sistema de pirámide truncada invertida (a) y cilindro hueco (b).

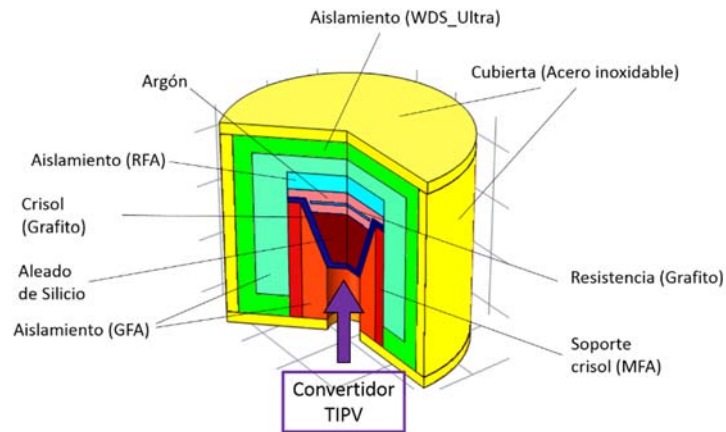


Fig. 3. Diseño y materiales para el prototipo AMADEUS.

Por otro lado, para el diseño del aislamiento térmico del sistema se ha de tener en cuenta el alto coste de materiales aislantes que soporten muy altas temperaturas, que además suelen

tener conductividades térmicas mayores que los que soportan menores temperaturas. Se ha optado por ello por un diseño multi-capa, en el que sólo una primera capa ha de soportar las altas temperaturas, desarrollando en COMSOL® un modelo de transferencia de calor para guiar en la elección de los materiales concretos (Lang *et al.*, 2017).

Para el prototipo AMADEUS se ha optado por una disposición de pirámide truncada invertida, esquematizada en la Fig. 3, afinando el diseño para integrar todas las necesidades comentadas y estudiando su comportamiento térmico durante el proceso [Ramos *et al.*, 2018].

CONVERSOR TERMIÓNICO-FOTOVOLTAICO

El dispositivo TIPV (Fig. 4) asocia en una estructura tándem una célula termiónica y una fotovoltaica, con dos elementos principales: el cátodo (o emisor) y el ánodo. El cátodo es un elemento radiante, que irradia electrones y fotones cuando está caliente debido a su baja función de trabajo y su alta emisividad óptica. El ánodo incluye el colector termiónico y la célula termofotovoltaica; el primero absorbe los electrones (al tener una función de trabajo menor a la del emisor) mientras que el segundo hará lo propio con los fotones, generando pares electrón-hueco. Los electrones colectados por el ánodo termiónico recombinarán con los huecos fotogenerados en la célula termofotovoltaica, conectando en serie ambos dispositivos y cerrando de esta forma el circuito. Por último el emisor y el ánodo de la célula termofotovoltaica se conectan a un circuito exterior al que suministran la potencia necesaria para realizar un trabajo eléctrico.

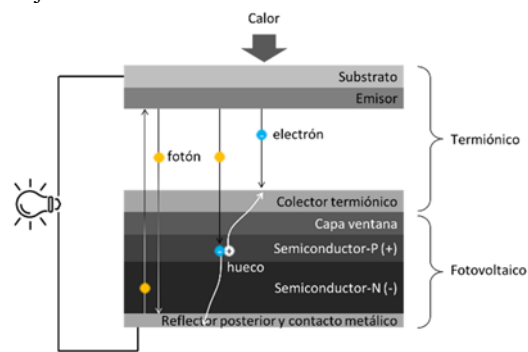


Fig. 4: Esquema del dispositivo termiónico-fotovoltaico (TIPV) propuesto.

Los cálculos indican que la combinación de ambos dispositivos suponen un aumento significativo de la densidad de potencia comparado con la que suministrarían los dispositivos por separado, con un potencial de eficiencia del ~40% (Datos 2016). Un generador TIPV iluminado por una fuente que radia a 1400 °C produciría más de 100 kW/m², unas 500 veces más densidad de potencia que la de un módulo fotovoltaico convencional (~200 W/m²).

En el proyecto se están evaluando materiales apropiados como cátodo, obteniéndose funciones de trabajo de 3 eV con recubrimientos de La-B-O sobre sustratos de tungsteno. Como ánodo termiónico se han probado capas ultradelgadas de BaF₂, material que teóricamente presenta una función de trabajo suficientemente baja, si bien en la práctica se ha detectado que ésta sube al sufrir el material un proceso de oxidación (Mezzi *et al.*, 2017). Se han diseñado separadores micrométricos de aluminio para mantener cátodo y ánodo a distancia apropiada (en torno a 2 μm.).

Se están optimizando dos tecnologías de células termofotovoltaicas, una basada en InGaAs, que alcanzaría mayores eficiencias con un proceso más complejo, y otra en Ge que podría proporcionar dispositivos más económicos. También se han diseñado sendos procesos para tener en la parte posterior de la célula termofotovoltaica ambos contactos p y n, lo cual facilitará la integración del colector termiónico sobre el mismo.

En estos desarrollos se ha prestado especial atención a la compatibilidad de los procesos para la fabricación del dispositivo completo TIPV, tarea que se acometerá próximamente.

CONCLUSIONES

Se ha presentado un nuevo sistema de almacenamiento de energía basado en el uso de compuestos de silicio como materiales de cambio de fase y de dispositivos de estado sólido para la conversión de calor a electricidad. En el marco del Proyecto FET-OPEN AMADEUS financiado por la Unión Europea en Horizon2020 (www.amadeus-project.eu) se está construyendo un prototipo para validar la tecnología. La principal ventaja del sistema viene del altísimo calor latente de los aleados de silicio (por encima de 1000 kWh/m³), superior a la densidad energética de otras alternativas de almacenamiento, incluidas las baterías electroquímicas y las sales fundidas.

El sistema podría dar servicio en aplicaciones de muy distinto tamaño, desde los kWh a los MWh. En concreto, se puede usar para almacenamiento eléctrico a gran escala (usando hornos de arco), cogeneración en aplicaciones domésticas, almacenamiento directo de energía solar y recuperación de calor residual industrial, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto AMADEUS recibe fondos del programa Horizon2020 de la Unión Europea (convocatoria FET-OPEN, ayuda 737054). Los autores agradecen también el apoyo financiero de la Comunidad de Madrid a través del programa MADRID-PV (S2013/MAE-2780) y del Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto TORMES (ENE2015-72843-EXP).

REFERENCIAS

- Bellucci et al. (2015) Preliminary characterization of ST2G: Solar thermionic-thermoelectric generator for concentrating systems, *AIP Conf. Proc.* 1667, 020007.
- Chalvatzis K. J. and Ioannidis A. (2017). Energy supply security in the EU: Benchmarking diversity and dependence of primary energy, *Appl. Energy* 207, 465-476.
- Chubb D. L. (2007) *Fundamentals of thermophotovoltaic energy conversion*, Elsevier, Amsterdam.
- Datas A. and Algora C. (2013) Development and experimental evaluation of a complete solar thermophotovoltaic system. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 21, 1025-1039.
- Datas A. et al. (2016a) Ultra high temperature latent heat energy storage and thermophotovoltaic energy conversion, *Energy* 107, 542-549.
- Datas A. (2016b) Hybrid thermionic-photovoltaic converter. *Appl. Phys. Lett.* 108, 143-503.
- Datas A. et al. (2017a) AMADEUS: Next generation materials and solid state devices for ultra high temperature energy storage and conversion, *Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES) Conference*, 26-29 September, Santiago, Chile.
- Datas A. et al. (2017b) Molten silicon storage of concentrated solar power with integrated thermophotovoltaic energy conversion, *Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES) Conference*, 26-29 September, Santiago, Chile.
- Hatsopoulos G. N. and Gyftopoulos, E. P. (1979) *Thermionic Energy Conversion*. The MIT Press, Cambridge.
- Lang et al. (2017) Thermal insulation of an ultra-high temperature thermal energy store for concentrated solar, *Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES) Conference*, 26-29 September, Santiago, Chile.
- Mezzi et al. (2018) Investigation of work function and chemical composition of thin films of borides and nitrides, *Surf. Interf. Analysis*, 1-7.
- Polkowski W. et al. (2017) Wetting behavior and reactivity of molten silicon with h-BN substrate at ultrahigh temperatures up to 1750°C. *J. of Mater. Eng. and Perform.* 1-14.
- Polkowski W. et al. (2018) Silicon and silicon-boron alloys as phase change materials in thermal energy storage units. *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIV Conference*, 11-14 June, Svølvær, Norway.
- Ramos A. et al. (2018) Molten silicon at the heart of a novel energy storage system. *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIV Conference*, 11-14 June, Svølvær, Norway.
- Stekli J. et al. (2013) Technical challenges and opportunities for concentrating solar power with thermal energy storage. *J. Therm. Scien. Eng. Appl.* 5, 21011.