

Università di Padova  
Facoltà di Ingegneria

**Tesina**

# **IL SUPERCONDENSATORE: CARATTERISTICHE E PROSPETTIVE**

Laureando: GIOVANNI CINGANO

Relatore: Prof. ALVISE MASCHIO

Corso di laurea triennale in Ingegneria Elettronica

Anno Accademico 2010-2011

# IL SUPERCONDENSATORE: CARATTERISTICHE E PROSPETTIVE

## Parte prima – INTRODUZIONE

Il condensatore elettrochimico a doppio strato (electrochemical double-layer capacitor, EDLC), meglio conosciuto come supercondensatore o ultracondensatore, è un accumulatore elettrico avente una densità di energia straordinariamente alta, se confrontato con i condensatori convenzionali, tipicamente nell'ordine della migliaia di volte superiore rispetto a un elettrolitico ad alta capacità. Per esempio, un comune condensatore elettrolitico possiede una capacità nell'ordine delle decine di mF, mentre un supercondensatore



Figura 1 - Alcuni supercondensatori commerciali (Maxwell Technologies)

delle stesse dimensioni può presentare una capacità di alcuni F: si tratta di un incremento di tre ordini di grandezza, però generalmente a una tensione operativa minore. I più grandi supercondensatori, attualmente, possono arrivare a valori di capacità di 5000 F, la più alta densità di energia raggiunta è di 30 Wh/kg, valore che si colloca al di sotto di quelli relativi alle batterie al litio.

Se confrontato con una batteria, il supercondensatore presenta alcuni vantaggi, il più importante dei quali è la densità di potenza notevolmente più alta, caratteristica che lo rende un ormai indispensabile dispositivo impiegato come accumulatore di energia a breve termine nell'elettronica di potenza.

In quest'epoca sono innumerevoli i dispositivi che richiedono l'impiego di una batteria (computer portatili, telefoni cellulari, lettori mp3, veicoli elettrici e ibridi sono solo alcuni esempi). Allo stesso modo di come aumenta la funzionalità di tali dispositivi nell'era digitale, aumenta anche la dipendenza dagli accumulatori elettrici. La batteria, sin dal concepimento della pila da parte di A. Volta nel 19° secolo, è stata finora l'unico mezzo utilizzato per l'accumulo di energia elettrica, e non ha mai conosciuto significative innovazioni tecnologiche che le permettessero un autentico "salto di qualità" nelle sue proprietà. Il supercondensatore offre la più economicamente praticabile alternativa alle batterie mai sviluppata in 200 anni.

I supercondensatori trovano una moltitudine di applicazioni, soprattutto dove le proprietà delle batterie non soddisfano i requisiti del carico elettrico da alimentare: dai convertitori statici di potenza all'azionamento di grossi carichi momentanei (grazie all'elevata densità di potenza). Già si sperimenta il loro impiego come accumulatori nei veicoli di trasporto, nell'elettronica di consumo e nell'ambito delle energie alternative.

## Parte seconda – TECNOLOGIA DEL SUPERCONDENSATORE

### 2.1 – I predecessori del supercondensatore

Prima di presentare la tecnologia che si cela nel supercondensatore, è utile illustrare brevemente i principi di funzionamento dei condensatori elettrostatici ed elettrolitici, in quanto la comprensione della vecchia tecnologia aiuta la comprensione della nuova, e soprattutto vi sono delle importanti caratteristiche che le accomunano.

#### 2.1.1 – Condensatori elettrostatici

Un semplice condensatore elettrostatico è costituito da due armature metalliche separate da un opportuno materiale isolante, chiamato comunemente "dielettrico". L'energia vi è accumulata attraverso lo spostamento di portatori di carica, elettroni e lacune, da un'armatura all'altra. Questa separazione di cariche crea una differenza di potenziale, che può essere sfruttata in un circuito esterno.

L'energia totale immagazzinata in questa maniera è proporzionale sia alla quantità di cariche separate, sia alla differenza di potenziale tra le armature. La quantità di cariche accumulate per unità di tensione, la capacità, dipende essenzialmente delle dimensioni, della distanza e delle proprietà materiali delle armature e del dielettrico, secondo la relazione:

$$C = \varepsilon \cdot A / d$$

dove  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$  è il prodotto tra la costante dielettrica dell'isolante e la permittività elettrica nel vuoto,  $A$  è l'area superficiale degli elettrodi presso la quale si concentrano le cariche e  $d$  è la distanza tra le armature. Tale relazione si riferisce ad un condensatore piano, assumendo come trascurabili le perdite al perimetro, ed essa perde di verità nel caso di geometrie diverse e/o in assenza di ipotesi semplificative. I supercondensatori sono caratterizzati da una geometria degli elettrodi tutt'altro che regolare; tuttavia, in prima approssimazione, rimane comunque valida la dipendenza (anche se non lineare) del valore di capacità dall'area degli elettrodi, dalla costante dielettrica e dalla distanza fra le cariche, in maniera diretta per la prima e la seconda, in maniera inversa per la terza.

Nei condensatori elettrostatici, la differenza di potenziale tra le armature è limitata dal breakdown del dielettrico. L'ottimizzazione dei materiali utilizzati per le armature e per il dielettrico comportano più alte densità di energia per condensatori di qualsiasi dimensione.

#### 2.1.2 – Condensatori elettrolitici

In un tipico condensatore elettrolitico le armature sono separate da un elettrolita, una soluzione nella quale sono presenti ioni dissociati e pertanto dotati di carica elettrica. Durante la fabbricazione, una corrente elettrica viene forzata nel componente, entrando dall'anodo, attraversando la soluzione elettrolitica e uscendo dal catodo. Il risultato

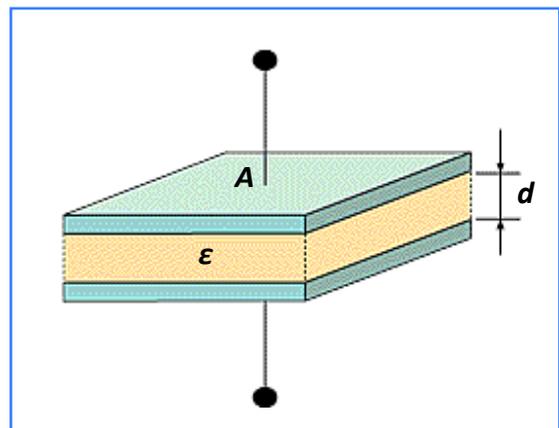


Figura 2 - Struttura di un semplice condensatore elettrostatico piano.

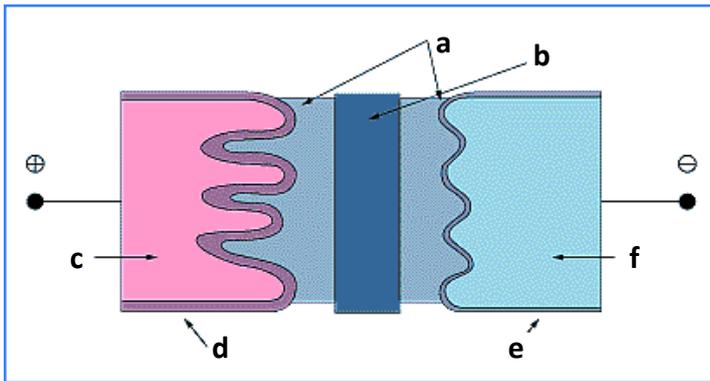


Figura 3 - Struttura di un semplice condensatore elettrolitico. a) elettrolita (catodo effettivo); b) separatore impregnato di elettrolita; c) anodo metallico; d) ossido isolante; e) superficie di contatto tra catodo metallico ed elettrolita; f) catodo metallico.

è la formazione di uno strato di ossido isolante sulla superficie dell'armatura corrispondente all'anodo.

Sostanzialmente, in un condensatore elettrolitico, l'anodo è costituito da un'armatura metallica, il catodo dall'elettrolita più l'altra armatura che funge da collettore, e il dielettrico dall'ossido formatosi sulla superficie dell'anodo.

Tale strato di ossido, e conseguentemente la distanza che separa l'accumulo di cariche tra gli elettrodi, è estremamente sottile, e ciò com-

porta una grande capacità elettrica del dispositivo. Inoltre, l'ossido è generalmente in grado di sopportare campi elettrici molto forti, comportando così un'elevata tensione operativa del componente. La combinazione di alta capacità e alta tensione porge come risultato un'alta densità di energia.

## 2.2 – Struttura e funzionamento del supercondensatore

Di seguito vengono illustrati la struttura e il principio di funzionamento dei supercondensatori, le loro proprietà in generale e, nel dettaglio, la modifica delle stesse al variare dei materiali e dei processi impiegati per la loro fabbricazione.

### 2.2.1 – Struttura della cella

La cella di un supercondensatore è costituita basilamente da due elettrodi, un setto separatore e un elettrolita. Ciascuno dei due elettrodi è formato da un collettore metallico, che è la parte che presenta alta conduttanza, e da un substrato attivo, che è la parte che presenta una grandissima area superficiale, tipicamente centinaia di migliaia di volte maggiore rispetto alle armature lisce di un condensatore convenzionale delle medesime dimensioni. I due elettrodi sono separati da una membrana, il setto separatore, il quale permette la mobilità degli ioni elettrolitici e allo stesso tempo impedisce la conduzione di elettroni.

La cella piana così costituita viene arrotolata o ripiegata, facendole assumere una forma cilindrica o rettangolare, e quindi viene riposta in un contenitore. Successivamente il sistema viene impregnato da un elettrolita, che può essere del tipo solido o in soluzione organica o acquosa, di-

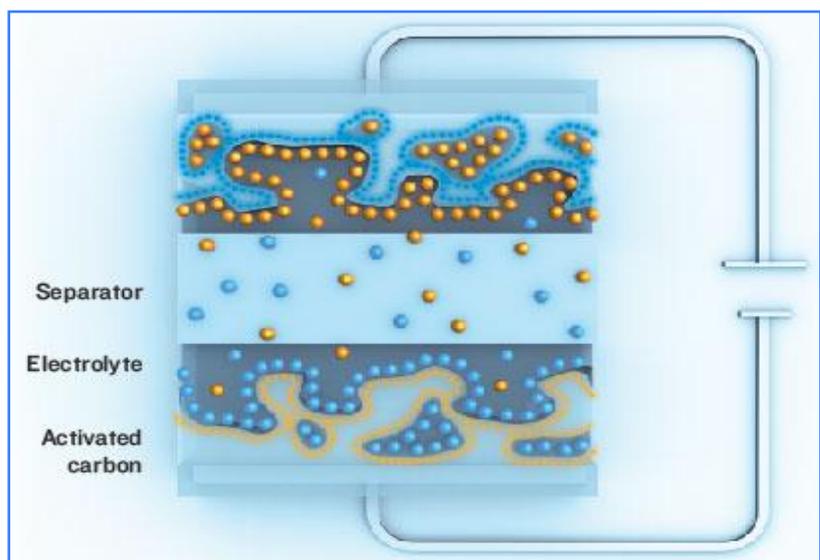


Figura 4 - Struttura della cella di un supercondensatore

pendentemente dalla potenza richiesta dall'applicazione, come si vedrà in seguito. La tensione di lavoro del supercondensatore è determinata dalla tensione di decomposizione dell'elettrolita e dipende dalla temperatura, dall'intensità di corrente e dalla durata della vita del dispositivo richiesta.

Tenendo presente la relazione enunciata al paragrafo 2.1.1, è immediato rendersi conto che la capacità di un supercondensatore siffatto è molto elevata, grazie alla sottilissima distanza che separa le cariche opposte alle interfacce tra elettrodi ed elettrolita, ma grazie soprattutto all'enorme superficie degli elettrodi porosi.

## 2.2.2 – Gli elettrodi

Dal momento che la capacità del condensatore è direttamente proporzionale alla superficie degli elettrodi, per essi vengono di preferenza utilizzati i materiali, elettrochimicamente inerti, dalla maggiore area superficiale specifica e dalla appropriata geometria delle cavità, allo scopo di formare un doppio substrato con il massimo numero di ioni elettrolitici. La difficoltà maggiore che si incontra in fase di sviluppo consiste nel trovare materiali idonei e allo stesso tempo economici. Fra i materiali che presentano

tali caratteristiche, i più interessanti sono il carbonio e alcuni ossidi metallici.

Il carbonio viene impiegato più diffusamente come carbone attivo, in misura minore nella forma di fibre e gel, e inoltre importanti ricerche attualmente vertono sull'utilizzo di nano-tubi e grafene, dei quali si parlerà approfonditamente in seguito.

Per massimizzare la capacità, è necessario sviluppare strutture di carbonio aventi morfologia tale da fornire una buona accessibilità agli ioni elettrolitici. Da un punto di vista pratico, date le dimensioni del dispositivo, il parametro più importante da ottimizzare per un elettrodo al carbonio è la sua densità di capacità. Ciò si ottiene calibrando opportunamente le dimensioni delle cavità in base alle dimensioni degli ioni che dovranno "accogliere".

I migliori elettrodi al carbonio raggiungono attualmente valori di area superficiale per unità di massa nell'ordine di  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ , permettendo valori di capacità pari a  $250 \text{ F/g}$ ; essi sono generalmente costituiti da polveri di carbonio, che vengono depositate sul collettore metallico. Per ovviare alla considerevole resistenza di contatto tra collettore e grani e fra i grani stessi, la



Figura 5 - Carbone attivo in polvere e in blocco

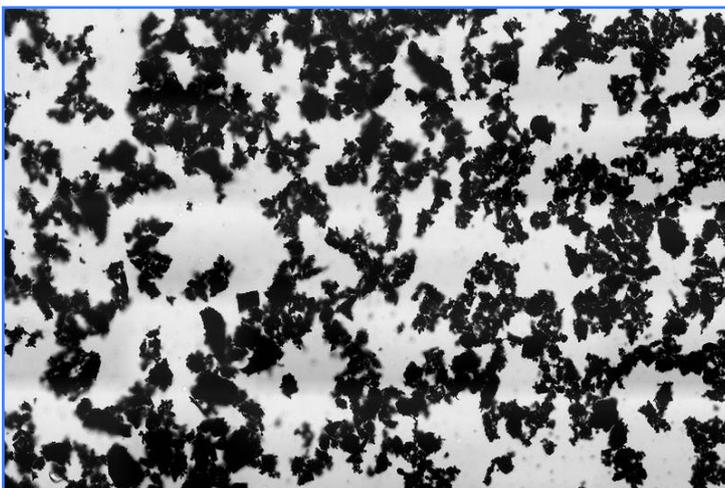


Figura 6 - Immagine al microscopio di particelle di carbone attivo. Nonostante abbiano dimensioni di circa  $0.1 \text{ mm}$ , presentano un'area superficiale di diversi  $\text{mq}$ . L'immagine ricopre una regione di circa  $1.1 \times 0.7 \text{ mm}$ .

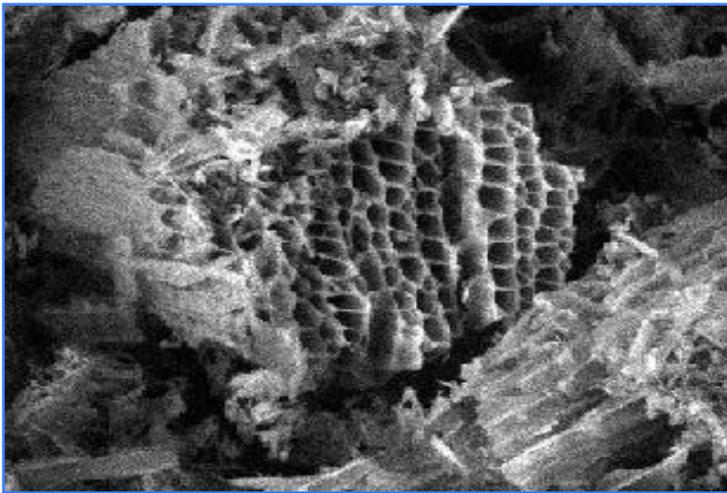


Figura 7 - Una particella di carbone attivo vista al microscopio elettronico. Si notino le numerose cavità presenti e la caratteristica struttura "a spugna".

polvere viene pressata (sinterizzata) oppure ad essa vengono mescolate fibre o polveri metalliche, allo scopo di migliorare la conducibilità.

Le prestazioni di un elettrodo non dipendono solamente dalle proprietà del materiale, ma anche da alcuni fattori geometrici. Per ottenere elevata potenza, i percorsi di ioni ed elettroni devono essere minimizzati, perciò lo spessore dell'elettrodo viene ridotto il più possibile in modo da accorciare il percorso degli ioni verso la sua superficie, mentre la larghezza dell'elettrodo viene ridotta per accorciare il percorso degli elettroni.

La conseguenza di questi accorgimenti è che, in un dato volume, il numero di strati in parallelo risulta elevato, e il percorso della corrente viene aumentato in sezione e ridotto in distanza, risultando in minore ESR e quindi maggiore potenza. Per contro, questa considerazione geometrica porta anche a una diminuzione della densità di energia, perciò essa dovrà essere il risultato di un compromesso tra le esigenze di potenza ed energia.

### 2.2.3 - L'elettrolita

Come è stato menzionato in precedenza, l'elettrolita può essere del tipo solido o in soluzione organica o acquosa. Gli elettroliti organici si ottengono sciogliendo dei sali quaternari in solventi organici, e la loro tensione di dissociazione può essere maggiore di 2.5 V. Tipici elettroliti acquosi sono KOH oppure  $H_2SO_4$ , che presentano una tensione di dissociazione di circa 1.2 V.

La relazione:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$$

determina il legame fra l'energia ( $E$ ) immagazzinata in un condensatore di una certa capacità ( $C$ ) e la tensione presente ai suoi capi ( $V$ ). È evidente come la massima energia accumulabile nel dispositivo dipenda quadraticamente dalla massima tensione raggiungibile durante la carica, perciò sarebbe desiderabile l'impiego di un elettrolita organico, secondo questo criterio. Tuttavia, nei casi in cui la densità di potenza sia un fattore importante, si deve tenere in considerazione il fatto che l'elettrolita organico presenta una conduttanza inferiore

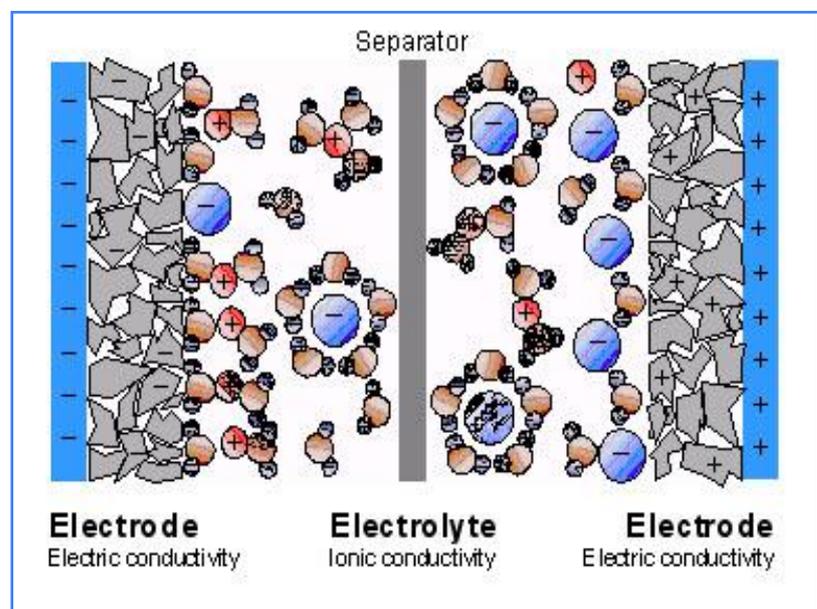


Figura 8 - Schematizzazione elementare del supercondensatore che mette in risalto la mobilità degli ioni elettrolitici, circondati da solvente (acqua in questo caso).

re rispetto a quello di tipo acquoso, e ha quindi l'effetto di aumentare il valore di resistenza interna (ESR) del dispositivo. La soluzione elettrolitica deve perciò presentare alta conduttanza e adeguata stabilità elettrochimica, per permettere al supercondensatore di operare alla più alta tensione possibile.

Attualmente, il tetraetilammonio tetrafluoroborato (TEATFB) in acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) è indicato come il miglior sistema di elettrolita organico per impiego nei supercondensatori (e perciò, effettivamente, il più diffuso), raggiungendo valori di conduttanza fino a 60 mS/cm. Il prezzo di queste buone proprietà è tuttavia l'elevata tossicità dell'acetonitrile, per questo in futuro la preferenza dovrà orientarsi su solventi alternativi, come il propilene carbonato ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ).

Recentemente sono stati introdotti nuovi tipi di elettroliti, conosciuti come "ionic liquids", liquidi ionici, che presentano molteplici vantaggi: non sono corrosivi, presentano una conduttanza tipica di 8 mS/cm (fino a 60 mS/cm se sciolti in acetonitrile), possono operare a temperature fino a 150°C.

#### 2.2.4 – Il separatore

Il separatore ha lo scopo di permettere il transito degli ioni elettrolitici, impedendo allo stesso tempo il passaggio di corrente elettrica da un elettrodo all'altro.

Data la scarsa diffusione attuale dei supercondensatori, la maggior parte dei separatori prodotti sono ideati principalmente per essere impiegati all'interno delle batterie, perciò è essenziale un'accurata valutazione delle sue caratteristiche per ottenere eccellenti prestazioni da un EDLC. Nel caso di utilizzo in presenza di elettroliti organici, solitamente vengono impiegati come separatori dei polimeri (tipicamente il PP) o fibre di cellulosa (carta); nel caso invece di elettroliti acquosi, la scelta ricade su separatori ceramici o in fibra di vetro.

#### 2.2.5 – La configurazione e l'assemblaggio degli elettrodi

Generalmente, i supercondensatori sono costruiti assemblando le singole celle secondo due tipi di configurazione: monopolare e bipolare. I dispositivi di tipo monopolare presentano valori di capacità molto elevati, dovuti ad aree superficiali molto estese; essi sono assemblati avvolgendo in parallelo strati identici di collettore metallico, elettrodo poroso e separatore; la tensione massima complessiva del dispositivo così assemblato è pari a quella di una singola cella.

I dispositivi di tipo bipolare permettono invece tensioni più alte, al costo di ridurre la capacità e aumentare la resistenza. Vengono assemblati

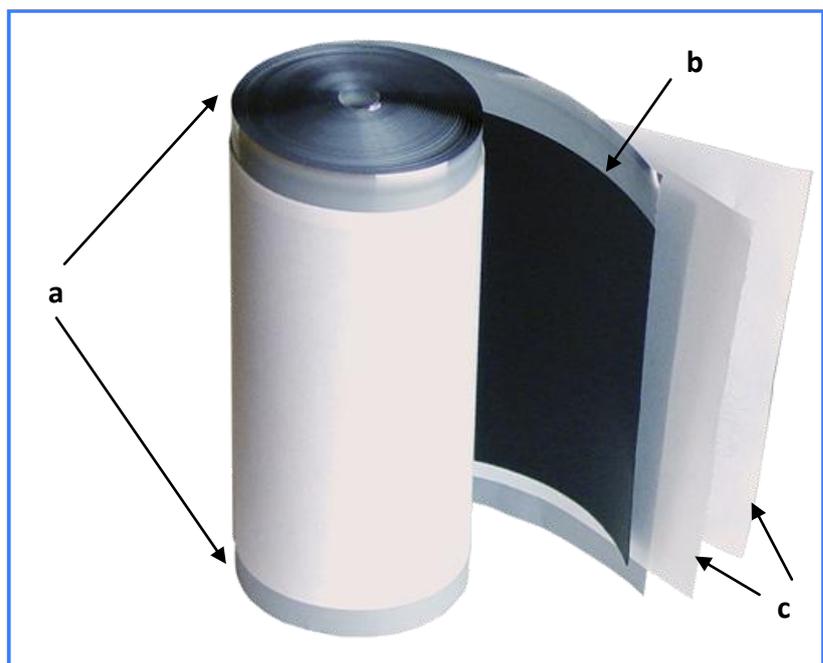


Figura 9 – Avvolgimento dei componenti di un supercondensatore: a) terminali sporgenti dei collettori metallici (a strati alterni); b) strato metallico rivestito di carbone attivo; c) separatore.

sovrapponendo celle singole in serie; il loro isolamento è molto importante, dal momento che è necessario impedire il contatto dell'elettrolita fra le varie celle.

È possibile anche produrre dispositivi asimmetrici ibridi, accoppiando un elettrodo di un supercondensatore con un elettrodo di una batteria. Questa configurazione presenta alcuni vantaggi, come il raddoppio della capacità, in quanto un solo elettrodo vi contribuisce, e non due in serie come nelle comuni celle EDLC; inoltre, la tensione sopportabile è più alta, dovuta al potenziale di ossidoriduzione dell'elettrodo derivato dalla batteria, e la differenza di potenziale tra gli elettrodi decresce di poco durante la scarica; per contro, la densità di potenza è minore.

Esistono vari metodi di produzione e assemblaggio degli elettrodi di un supercondensatore. Uno dei più interessanti consiste nella preparazione continua di un nastro metallico, su cui viene depositata una miscela estrusa di carbone attivo e polimeri carichi, e poi viene sovrapposto il separatore. Il nastro viene successivamente tagliato, opportunamente arrotolato o piegato, impregnato di elettrolita e infine incapsulato. I vantaggi di questa tecnica di produzione continua sono: alta produttività, basso costo, buona omogeneità del materiale estruso, facile possibilità di fabbricare dispositivi di varie dimensioni e forme (cilindri, parallelepipedi o rettangoli estremamente sottili), limitazione della resistenza interna (controllando opportunamente la tensione del nastro).

## **2.2.6 – Riassunto: caratteristiche desiderabili in un supercondensatore**

Riassumendo quanto illustrato nei paragrafi precedenti, le caratteristiche da ricercare nello sviluppo dei supercondensatori per renderli competitivi sono le seguenti:

- alta conduttanza ionica per l'elettrolita e per il separatore (per massimizzare la potenza specifica);
- alta stabilità elettrochimica dell'elettrolita (per massimizzare la tensione nominale);
- alta resistenza elettrica per il setto separatore (per minimizzare le correnti di perdita);
- alta conduttanza elettrica per gli elettrodi (per massimizzare la potenza specifica);
- grande area superficiale degli elettrodi (per massimizzare la capacità);
- basso spessore degli elettrodi e del separatore (per contenere al massimo il volume del dispositivo).

## **2.3 – Modellizzazione circuitale dei supercondensatori**

Nel presente paragrafo vengono spiegati i motivi che rendono necessaria la disponibilità di un modello elettrico equivalente di un supercondensatore, e successivamente vengono illustrati, a grandi linee, alcuni esempi. Dei modelli proposti viene data una valutazione qualitativamente sommaria; per una trattazione approfondita e per una valutazione dettagliata di simulazioni e test sperimentali si rimanda alla letteratura.

### **2.3.1 – Necessità di un modello circuitale equivalente**

Nella progettazione di un sistema di accumulo di energia basato su supercondensatori, è necessario disporre di un modello circuitale equivalente, per adempiere opportunamente ai seguenti compiti<sup>[1]</sup>:

- Calcolare il numero dei supercondensatori necessari. Per coniugare le esigenze di energia e potenza del sistema di accumulo, è opportuno considerare le caratteristi-

che dei supercondensatori per determinare il numero di supercondensatori necessari. In queste condizioni, un modello circuitale equivalente faciliterebbe il compito dell'ingegnere, semplificando i calcoli e le simulazioni eseguite con software commerciali.

- Progettare opportunamente hardware e software che governano il livellamento della tensione nei convertitori di potenza. Una delle caratteristiche dei supercondensatori è che viene operato su un ampio range di tensioni, perciò spesso è necessario l'impiego di un convertitore CC/CC per ottemperare alle richieste dell'applicazione a valle. Il supercondensatore si comporta come un carico mentre viene caricato dal convertitore, mentre agisce da sorgente di alimentazione durante la scarica. Un modello circuitale equivalente serve al progettista per determinare con buona approssimazione il comportamento dinamico del supercondensatore in tali condizioni.
- Progettare uno schema di gestione dell'energia. Esso è molto importante per un sistema di accumulo elettrico, in quanto uno schema ben progettato permette di rispettare le specifiche di energia e potenza utilizzando un numero minimo di supercondensatori, e inoltre aumentare notevolmente l'affidabilità del sistema. Lo schema di gestione dell'energia assolve il suo compito solo se si ha la possibilità di prevedere il comportamento del supercondensatore in determinate condizioni.
- Progettare il circuito di bilanciamento delle tensioni nei banchi di supercondensatori. Generalmente i sistemi di accumulo elettrico impiegano un certo numero di supercondensatori connessi in serie e, a causa delle differenze di capacità e di correnti di perdita tra le varie celle, alcune di esse potrebbero rischiare una sovratensione. Un rischio da scongiurare, pena il cedimento della cella e la compromissione dell'accumulatore. Allo scopo, viene impiegato un sistema di bilanciamento delle tensioni, la cui progettazione deve tenere in considerazione la risposta dinamica in fase di carica e scarica dei supercondensatori, e perciò un loro modello circuitale fornirebbe le informazioni necessarie.

### 2.3.2 – Categorie di modelli circuitali

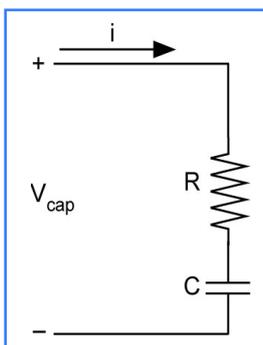


Figura 10 – Semplice modello RC di un supercondensatore.

Il modello circuitale più semplice di un supercondensatore, mostrato in fig. 10, è costituito da un solo ramo contenente una resistenza ( $R$ ), che rappresenta la perdita ohmica del componente (generalmente chiamata *ESR*, equivalent series resistor), in serie a una capacità ( $C$ ), che simula la capacità del supercondensatore durante i cicli di carica e scarica.

Comparando i risultati di una simulazione e di un test sperimentale di alcuni cicli di carica e scarica a corrente costante<sup>[2,3]</sup>, è possibile notare alcuni vantaggi e svantaggi di questo semplice modello: è facile da implementare in un circuito e la simulazione risulta molto veloce; per contro, non consente di simulare salita e discesa non lineari e la non stabilità a regime stazionario della tensione sul dispositivo.

Per questi motivi, sono richiesti modelli più accurati per ottenere una migliore fedeltà. I modelli migliorati possono essere classificati in tre categorie di base: modelli RC a rami paralleli, modelli RC in linea di trasmissione e modelli RC a rami in serie-parallelo. Ogni modello di queste categorie risulta tanto più accurato quanto maggiore è il numero di rami, al costo, però, di complicare i calcoli e le simulazioni. Anche in questo versante, pertanto, è necessario un compromesso.

### 2.3.3 – Modello RC a rami paralleli

L'obiettivo di base, per questo modello, è simulare l'effettivo comportamento di un supercondensatore durante i cicli di carica e scarica. Effettuando dei test sperimentali in diverse condizioni<sup>[2]</sup>, si nota che: durante la carica (scarica), la tensione ai morsetti cresce rapidamente; al termine della carica (scarica), la tensione ai morsetti decresce (cresce) gradualmente, stabilizzandosi dopo alcuni minuti. Per simulare il comportamento descritto, il modello consiste di diversi rami RC paralleli, ognuno dei quali è caratterizzato da una diversa costante di tempo. Idealmente, il numero di rami dovrebbe essere infinito, o comunque molto elevato per ottenere una certa fedeltà, tuttavia uno dei compromessi più accettati è un modello a tre rami, simulanti il comportamento del dispositivo nel breve, medio e lungo periodo. Un esempio ne è riportato in fig. 11. Il ramo a breve periodo ( $R_f C_f$ ) simula il comportamento nell'ordine di pochi secondi, il ramo a medio periodo ( $R_m C_m$ ) simula il comportamento nell'ordine di alcuni minuti e infine il ramo a lungo periodo ( $R_s C_s$ ) simula il comportamento nell'ordine di alcune ore. Questo comportamento presentante differenti costanti di tempo può essere spiegato, in parole povere, dal diverso grado di difficoltà per gli ioni elettrolitici di penetrare nelle cavità di diversa grandezza: il movimento di ioni all'interno di pori stretti e molto profondi risulta più lento che all'interno di cavità larghe e poco profonde. I parametri del modello si determinano sperimentalmente attraverso diversi cicli di carica e scarica a corrente costante, mentre le diverse costanti di tempo vengono scelte arbitrariamente.

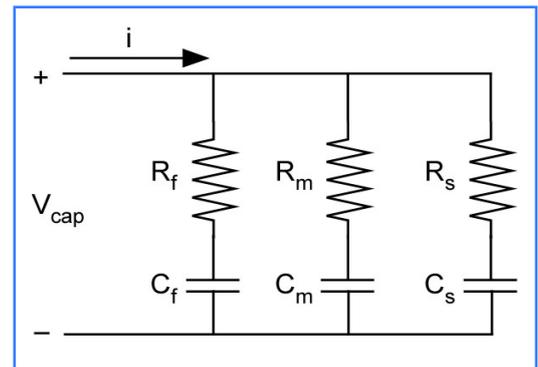


Figura 11 – Modello a tre rami RC paralleli.

I vantaggi di questo tipo di modello sono: una buona ricostruzione del processo di distribuzione interna delle cariche nel lasso di tempo considerato; una buona risposta del supercondensatore durante i cicli di carica e scarica; una facile determinazione dei parametri attraverso un semplice test sperimentale; una buona precisione rispetto al semplice modello RC, anche se a basse tensioni l'errore tra la simulazione e l'effettivo comportamento risulta elevato.

### 2.3.4 – Modello RC in linea di trasmissione

Il modello RC in linea di trasmissione è basato sulla teoria degli elettrodi porosi (sviluppata da R. De Levie)<sup>[4]</sup>. A partire da questa teoria, è possibile derivare il modello mostrato in fig. 12. A livello fisico, ogni cavi-

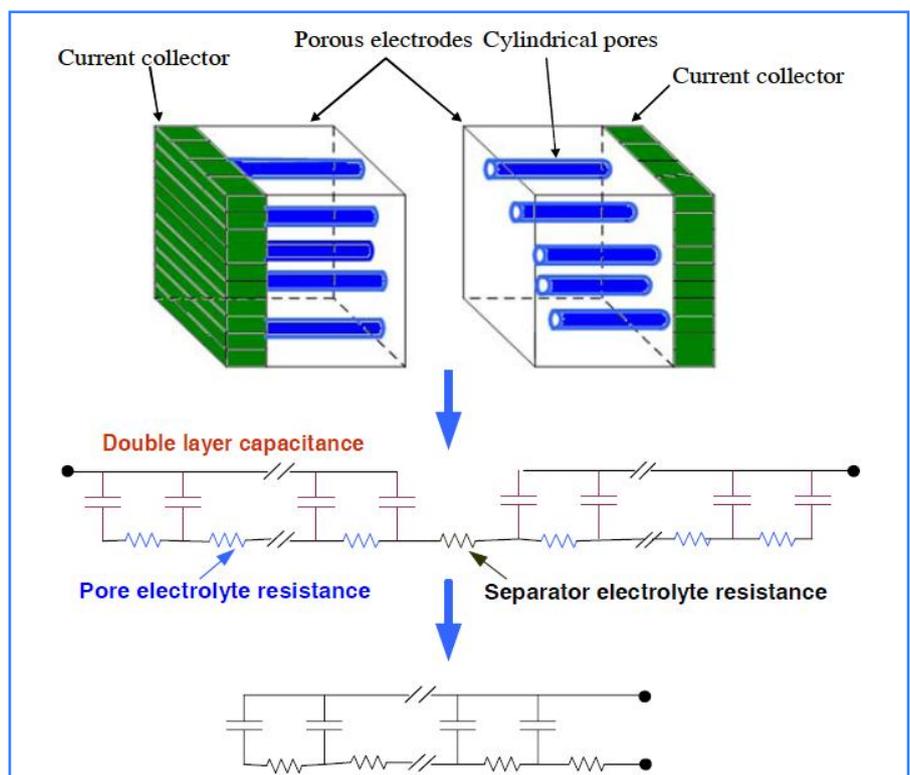


Figura 12 – Modellizzazione degli elettrodi porosi e modello RC in linea di trasmissione.

tà in un elettrodo poroso può essere modellizzata come una linea di trasmissione, nell'intento di simulare la resistenza dell'elettrolita distribuita lungo la profondità del poro. Per ottenere una stima dell'effetto di capacità, si assume che le cavità siano di forma cilindrica dal diametro costante e che l'elettrodo sia un perfetto conduttore, in questo modo si ottiene un modello di circuito "a scala", idealmente composto da infiniti elementi RC. Tale modello simula direttamente la struttura fisica e le caratteristiche elettromeccaniche di un supercondensatore; tiene in considerazione il comportamento sia dinamico, sia a lungo termine. Lo svantaggio principale consiste nella complessa espressione analitica, poco adatta alle simulazioni. I parametri vengono determinati sperimentalmente attraverso test di carica e scarica a corrente costante.

### 2.3.5 - Modello RC a rami in serie-parallelo

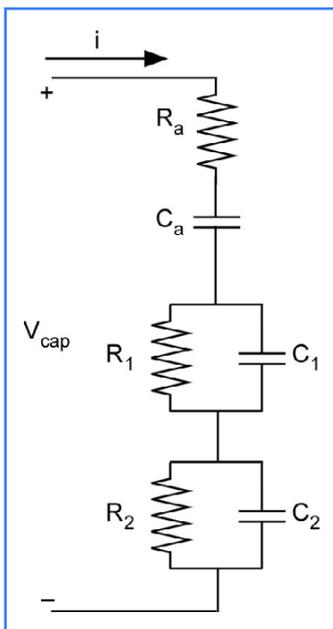


Figura 13 – Modello a rami RC in serie-parallelo.

Un esempio del modello RC a rami in serie-parallelo è mostrato in fig. 13.  $R_a$  rappresenta la resistenza equivalente in serie,  $C_a$  e le maglie a RC paralleli (idealmente di numero infinito) rappresentano l'impedenza dei pori del supercondensatore. Per migliorare la fedeltà del modello, si possono esprimere i parametri in funzione di temperatura, tensione e frequenza (parametri non lineari). La determinazione dei parametri si effettua attraverso il metodo della spettroscopia d'impedenza<sup>[5]</sup>.

### 2.3.6 – Sintesi e miglioramento dei modelli proposti

Una caratteristica accomuna i tre modelli illustrati in precedenza: sono composti da una successione di elementi RC ripetuti. Se si assume che i modelli siano lineari, quindi che i valori di R e C siano costanti, se si fissa il numero  $N$  di elementi RC, l'impedenza presentata da tutti e tre modelli può essere espressa nella seguente forma:

$$Z(s) = \frac{\sum_{i=0}^N b_i s^i}{\sum_{i=0}^N B_i s^i}$$

dove i coefficienti  $b_i$  e  $B_i$  vengono calcolati in funzione dei diversi valori di resistenza  $R_i$  e capacità  $C_i$ , ovviamente in modo diverso a seconda del modello considerato.

Questa comune rappresentazione dell'impedenza porge immediatamente due considerazioni. In primo luogo, una volta calcolati i coefficienti a partire da un modello, è possibile creare un altro modello equivalente di tipo diverso calcolandone analiticamente i parametri (una tabella di conversione tra diversi modelli a tre elementi RC è fornita in <sup>[2]</sup>). In secondo luogo, fissato il numero  $N$  di elementi RC, modelli equivalenti di tipo diverso risultano in un medesimo diagramma di Bode.

In determinate situazioni, risulta insufficiente simulare un vero supercondensatore utilizzando solamente uno dei tre modelli illustrati in precedenza. Per ottenere un'adeguata fedeltà del comportamento simulato rispetto a quello effettivo è necessario considerare che: idealmente, come già menzionato, il numero di elementi RC dovrebbe essere infinito; è necessario introdurre l'effetto dell'induttanza in serie parassita, specialmente se il dispositivo sarà chiamato ad operare a frequenze relativamente alte; è necessario introdurre l'effetto della corrente di perdita, particolarmente importante nel caso di utilizzo del dispositivo come accumulatore a lungo periodo; infine, è necessario considerare la non linearità dei parametri. In particolare, i valori di capacità

aumentano al crescere della tensione ai morsetti del dispositivo, mentre i valori di resistenza diminuiscono al crescere della temperatura<sup>[6]</sup>.

## 2.4 – Prospettive tecnologiche del supercondensatore

Dopo aver analizzato la struttura e il principio di funzionamento di un tipico EDLC, di seguito riportiamo due peculiari ambiti di ricerca che puntano a innovare la tecnologia costruttiva, con l'obiettivo di migliorare sensibilmente le proprietà dei supercondensatori. Il primo ambito di seguito illustrato persegue lo scopo incrementare la capacità massimizzando l'area superficiale degli elettrodi grazie all'impiego di nanotubi di carbonio; il secondo punta allo stesso scopo intervenendo invece sulla costante dielettrica delle superfici di separazione delle cariche.

### 2.4.1 – Supercondensatori ai nanotubi di carbonio

Come già menzionato in precedenza, l'eccezionale capacità di un supercondensatore è dovuta essenzialmente all'enorme area superficiale degli elettrodi, per i quali il carbone attivo è attualmente il materiale più utilizzato. Il carbone attivo, seppur presentando un'enorme area superficiale, presenta delle limitazioni di natura geometrica, con l'effetto di rendere gran parte delle proprie cavità inaccessibili per gli ioni elettrolitici. La ricerca di materiali più idonei, che non presentassero tale inconveniente, si è orientata principalmente sull'impiego dei nanotubi di carbonio.

Molto lavoro di ricerca si è concentrato sullo studio e sullo sviluppo dei nanotubi di carbonio (carbon nanotubes, CNTs); infatti essi, per le proprietà chimiche e fisiche di cui godono, si rendono appetibili per un vasto orizzonte di applicazioni, tra le quali, appunto, l'impiego nei supercondensatori. Di seguito si riportano alcune peculiari attività di ricerca in tale ambito.

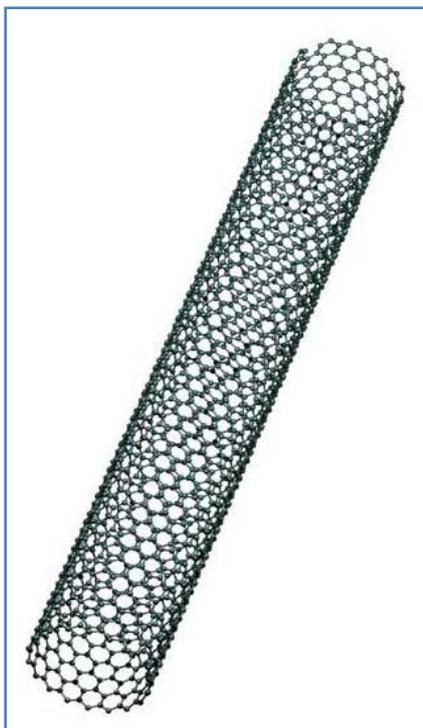


Figura 14 – Struttura di un semplice nanotubo di carbonio (SWNT).

Una delle prime pubblicazioni a riguardo riporta il concetto di un supercondensatore i cui elettrodi sono costituiti da nanotubi multistrato (multiwalled nanotubes, MWNTs) di carbonio intrecciati<sup>[7]</sup>. Il prototipo del dispositivo impiega CNT pre-sintetizzati, pre-trattati con acido nitrico per disassemblare gli agglomerati, filtrati, seccati e temprati a formare intrecci disordinati. Non è necessario l'impiego di sostanze leganti, in quanto i CNT trattati in tale maniera risultano autoadesivi. Il prototipo così costituito presenta densità di capacità di 113 F/g o 90 F/cm<sup>3</sup>.

Una successiva pubblicazione illustra un prototipo di supercondensatore avente gli elettrodi la cui massa è costituita al 70% da nanotubi monostrato (single wall nanotubes, SWNTs) intrecciati disordinatamente, e al 30% da un'opportuna sostanza legante (il rapporto è stato determinato empiricamente), il tutto trattato termicamente per 30 minuti in argon a 1000 °C<sup>[8]</sup>. La densità di capacità misurata è di 180 F/g o 135 F/cm<sup>3</sup>.

Le due tecniche appena illustrate presentano limiti di densità di energia e potenza dovuti all'utilizzo di CNT intrecciati disordinatamente anziché allineati verticalmen-

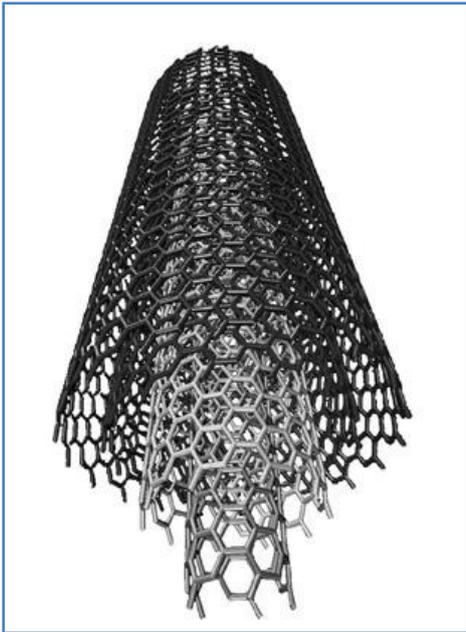


Figura 15 – Struttura di un nanotubo di carbonio multistrato (MWNT).

te, con l'effetto di presentare una superficie utile relativamente bassa (rispetto a quanto si prospettava) e una notevole ESR; inoltre, il pre-trattamento nel primo caso e la presenza del legante nel secondo causano un'ulteriore penalizzazione delle prestazioni.

Una tecnica volta a ridurre la resistenza di contatto consiste nel sintetizzare i CNT direttamente sul lettore metallico, in modo da svilupparli verticalmente in modo ordinato (VCNT, vertically aligned carbon nanotubes).

Uno dei metodi utilizzati per ottenere una tale struttura è il PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), impiegando metano e idrogeno come gas reagenti. successivamente, la struttura viene trattata con plasma di  $\text{NH}_3$  per eliminare le impurità del carbonio formatesi durante il processo<sup>[9]</sup>. Il prototipo allizzato in questo modo presenta una densità di capacità di 207 F/g; lo strato di CNT, tuttavia, raggiunge uno spessore troppo ridotto (circa 20 nm) per

stipificare l'impiego di tale complicata e costosa tecnica in applicazioni di accumulo di energia.

La difficoltà incontrata nello sviluppare un substrato di VCNT di sufficiente spessore ha portato a ricercare diverse tecniche, più semplici ed economiche, per impiantare CNT pre-sintetizzati sul collettore metallico. Una delle tecniche possibili in questo senso consiste nella deposizione per elettroforesi (EPD) di nanotubi pre-sintetizzati su di un foglio metallico<sup>[10]</sup>. I CNT, sospesi in etanolo, vengono dispersi sotto l'azione di ultrasuoni e depositati su un foglio di nickel grazie all'applicazione di un campo elettrico. I risultati di tale tecnica consistono in una densità di capacità pari a 84 F/g e in un'alta ESR (nell'ordine del  $\text{k}\Omega$ ), dovuta all'ossidazione del collettore metallico durante il processo, fenomeno che tuttavia può essere fortemente ridotto trattando la superficie con idrogeno.

Un'interessante tecnica alternativa consisterebbe nel trasferimento per contatto di nanotubi pre-sintetizzati su una superficie metallica. Il processo viene attuato ponendo a contatto una superficie metallica, rivestita da una lega di saldatura, con un substrato di VCNT precedentemente cresciuti su silicio. I nanotubi penetrano lo strato saldante e vi rimangono intrappolati, rendendo così possibile il loro trasferimento alla sua solidificazione<sup>[11]</sup>. L'utilizzo di una lega metallica di saldatura permetterebbe il contenimento della ESR. Non è ancora stato riportato alcun esemplare di supercondensatore realizzato attraverso questa tecnica.

Recenti studi al MIT (Massachusetts Institute of Technology) hanno condotto allo sviluppo di elettrodi costituiti da MWNT allineati su diversi tipi di substrato, utilizzando la tecnica LPCVD (low-pressure chemical vapor deposition)<sup>[12]</sup>. Nel processo vengono impiegati una miscela gassosa di acetilene, argon e idrogeno, e un catalizzatore a base di ferro. Lo scopo degli esperimenti condotti sono: dimostrare la possibilità di crescita di CNT di lunghezza utile su substrati conduttivi; determinare le proprietà impregnanti dell'elettrolita in tali strutture; identificare i parametri del processo che influenzano la densità di CNT e il relativo numero di pareti concentriche; infine, fornire misure indicative delle proprietà elettriche di elettrodi siffatti, nel caso di applicazione in supercondensatori.

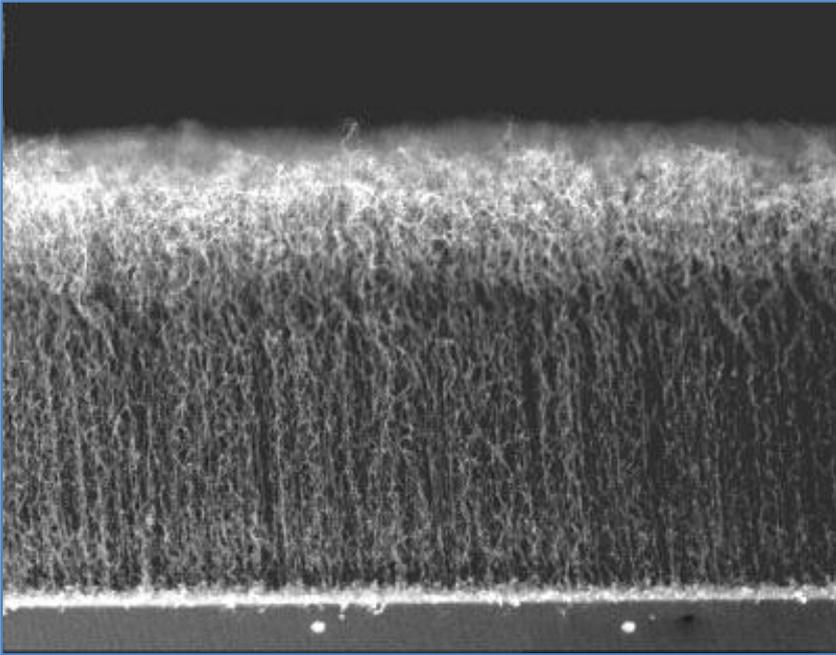


Figura 16 – Una “foresta” di nanotubi di carbonio, lunghi approssimativamente 300  $\mu\text{m}$ , allineati verticalmente su un substrato metallico.

Misure condotte su prototipi utilizzando tungsteno come substrato hanno mostrato risultati interessanti. La lunghezza media dei CNT è di 300  $\mu\text{m}$ , e presentano mediamente tre pareti concentriche. Misurando la capacità dei prototipi e osservandone la variazione in funzione della lunghezza dei CNT, che si presenta come una relazione lineare, è possibile affermare che l'elettrolita impregna completamente lo strato di carbonio (è da precisare che le misure sono state effettuate su campioni dalla densità di CNT relativamente bassa, perciò la medesima affermazione è ancora da dimostrare per densità maggiori).

La densità di capacità stimata è di 225 F/g, e la tensione operativa è di 2.7 V (l'assenza di leganti e di processi di attivazione, necessari per il carbone attivo, potrebbero permettere di innalzare la tensione di breakdown a 3.5 V, tuttavia la maggiore molarità dell'elettrolita necessaria allo scopo comporterebbe conseguenze che non sono ancora state esplorate).

Le tecniche sopra citate sono volte all'impiego di nanotubi di carbonio nella realizzazione di supercondensatori dalle prestazioni nettamente superiori rispetto agli attuali in commercio. Tuttavia, tali metodi non sono ancora in grado di offrire la possibilità di produrre elettrodi di qualità controllata su larga scala e in grossa quantità. Nell'attesa di un futuro industriale per tali processi, alcuni studi hanno rivolto il proprio sguardo a un futuro più prossimo, esplorando la possibilità di sviluppare materiali e processi più economici per la produzione di supercondensatori con elettrodi ai nanotubi di carbonio. Per privilegiare l'aspetto economico, è logicamente necessario sacrificare parte del potenziale miglioramento nelle prestazioni.

Un'interessante processo sviluppato secondo questa filosofia, consiste nella realizzazione di elettrodi con la tecnica della stampa. Una sospensione di SWNT viene spruzzata su un collettore metallico flessibile, riscaldato ad alta temperatura, creando un reticolo disordinato; l'elettrodo così costituito viene successivamente trattato per rimuovere le impurità. L'elettrolita, a base di acido solforico in soluzione polimerica, viene depositato sull'elettrodo e successivamente seccato fino alla solidificazione. Per assemblare il dispositivo, due elettrodi ricoperti da elettrolita vengono affacciati e pressati. La massima densità di capacità misurata è pari a 11 F/g, mentre la ESR del medesimo dispositivo risulta pari a 2  $\Omega$ . Questo alto valore di resistenza è dovuto principalmente all'architettura disordinata dei CNT sugli elettrodi e dalla bassa conducibilità ionica dell'elettrolita impiegato. La tecnica, tuttavia, presenta ampi margini di miglioramento, e inoltre è stata concepita con un occhio di riguardo all'aspetto economico.

## 2.4.2 – Supercondensatori con film dielettrico

Come ricordato in precedenza, il valore di capacità in un condensatore dipende dall'area degli elettrodi, dalla distanza tra gli stessi e dalla costante dielettrica del materiale che li separa. Nei supercondensatori, l'area superficiale degli elettrodi è massimizzata, e il suo ulteriore aumento è oggetto di numerose ricerche; la distanza tra gli elettrodi è intrinsecamente minima, in quanto non vi è separazione fisica tra conduttore e soluzione elettrolitica, solamente l'inerzia elettrochimica non consente lo scambio di portatori di carica tra di essi.

L'oggetto di un'interessante ricerca è la massimizzazione della capacità attraverso l'incremento della costante dielettrica del supercondensatore. L'idea consiste nel modificare la struttura del dispositivo all'interfaccia tra elettrolita ed elettrodi, inserendovi uno strato dalle eccellenti proprietà dielettriche, dello spessore di pochi nm<sup>[13]</sup>.

Il Bario Titanato e i suoi composti (come il Bario Stronzio Titanato, BaSrTiO<sub>3</sub>) sono fabbricabili in forma di cristalli e film dalle dimensioni nanometriche. Se uno strato dielettrico di tale spessore viene depositato sulla superficie interna del carbone attivo

costituente gli elettrodi, il risultato è un sostanziale incremento della capacità del supercondensatore, in quanto la distanza tra l'elettrolita e la superficie degli elettrodi varia in maniera quasi trascurabile (nell'ordine di pochi nm), mentre la costante dielettrica diventa sensibilmente maggiore. In altre parole, l'idea consiste nel rimuovere un sottilissimo strato di elettrolita ( $\epsilon_r = 37 \div 65$ ) e nel sostituirlo con un finissimo strato di materiale ceramico avente una grande costante dielettrica (il BaSrTiO<sub>3</sub>, per esempio, ha una costante  $\epsilon_r = 12\,000 \div 15\,000$ ). Test condotti su alcuni prototipi hanno mostrato, come risultato, valori di capacità 100 ÷ 200 volte superiori

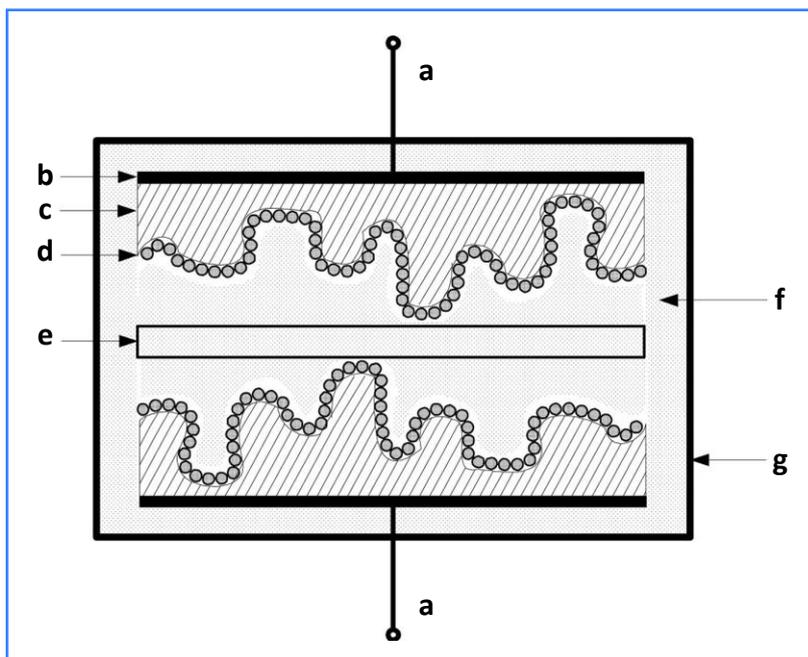


Figura 17 - Struttura di un supercondensatore con strato dielettrico. a) terminali; b) collettore metallico; c) carbone attivo; d) strato di BaSrTiO<sub>3</sub>; e) separatore; f) elettrolita; g) contenitore stagno.

rispetto ai supercondensatori disponibili in commercio, confermando le previsioni.

La deposizione del sottile strato dielettrico sulla superficie porosa degli elettrodi è realizzata attraverso il processo di elettroforesi (altre tecniche non hanno prodotto risultati soddisfacenti), che consiste nell'immergere un elettrodo in una cella di elettroforesi, riempita di una sospensione colloidale di BaSrTiO<sub>3</sub>, e applicandovi una tensione positiva: in tal modo, le particelle in sospensione assumono una carica negativa e migrano verso di esso.

Dopo aver processato singolarmente gli elettrodi e averli essiccati ad alta temperatura (per stabilizzare la struttura), il dispositivo viene costruito interponendo tra gli stessi un separatore di carta, impregnando il tutto con la soluzione elettrolitica e infine incapsulandolo in un contenitore sigillato.

Gli esperimenti condotti hanno evidenziato l'importanza di due fattori nel determinare la densità di capacità ottenibile con questa tecnica: la durata del processo elettroforetico e la forza del campo elettrico applicato.

Un debole campo elettrico produce come risultato una migliore copertura di materiale dielettrico rispetto a un campo elettrico forte. Ecco i risultati di alcuni test: un supercondensatore costruito processando gli elettrodi applicando un campo elettrico di 100 V/cm presenta una densità di capacità di circa metà del valore di 200 F/cm<sup>3</sup> relativo a un altro dispositivo costruito impiegando un campo elettrico di 5 V/cm. Questo effetto può essere spiegato dal fatto che, in presenza di un campo elettrico molto forte, le particelle in sospensione migrano molto velocemente verso gli elettrodi, depositandosi sugli stessi in modo caotico, sovrapponendosi o addirittura strozzando le cavità del carbone attivo, mentre con un campo elettrico debole le particelle tendono a coprire tutta la superficie esposta dell'elettrodo.

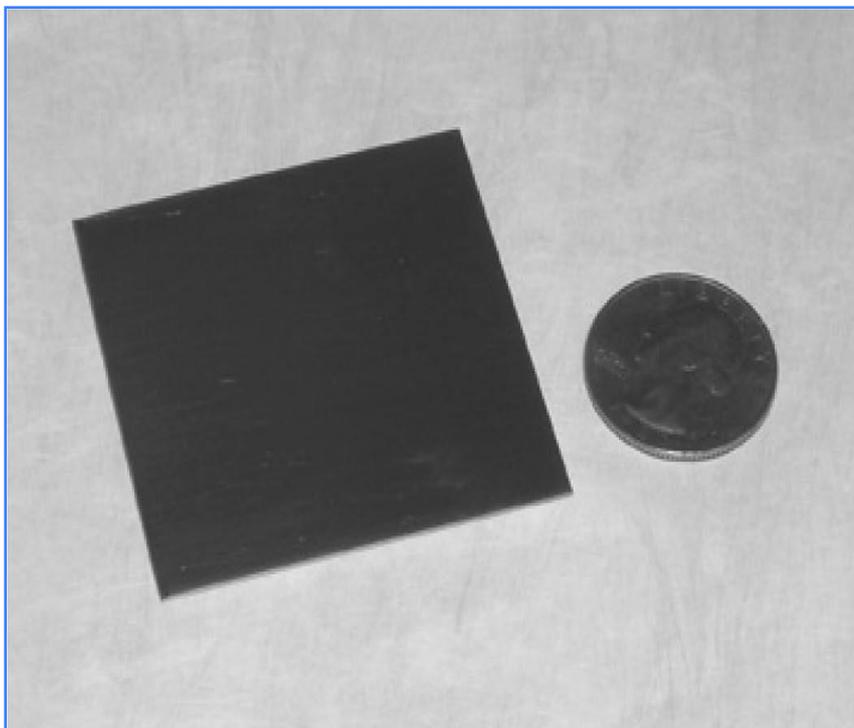


Figura 18 – Un supercondensatore a film dielettrico dalle dimensioni di 5 x 5 x 0.2 cm e dalla capacità di 1000 F.

La copertura degli elettrodi generalmente migliora con l'aumentare della durata del processo di elettroforesi; tuttavia, se il tempo di esposizione eccede un certo valore critico, si ottiene una diminuzione della capacità. Infatti, se il processo si protrae oltre la formazione del primo strato uniforme, le particelle continuano a depositarsi formando ulteriori strati, aumentando la distanza tra le cariche, fino a riempire le cavità del carbone attivo, diminuendo la superficie dell'elettrodo.

La tensione di breakdown, determinata sperimentalmente, è risultata essere di  $2.7 \div 3$  V, pressoché uguale a quella dei supercon-

densatori attualmente in commercio. Si noti che uno strato di BaSrTiO<sub>3</sub> dello spessore di 50 nm presenta una tensione di breakdown di circa 5 V, tuttavia la superficie degli elettrodi non vi è completamente ricoperta, perciò la tensione di breakdown del dispositivo rimane determinata dall'elettrolita.

I prototipi di migliore fattura presentano valori di densità di capacità di circa 200 F/cm<sup>3</sup>, due ordini di grandezza superiore rispetto al valore di 1 F/cm<sup>3</sup> dei supercondensatori attualmente in commercio.

L'interessante oggetto di un altro recente studio, mirante a coniugare le proprietà dei CNT con quelle di uno strato dielettrico, è lo sviluppo di elettrodi composti da un substrato di nanotubi al carbonio ricoperti da ossido di rutenio idrato (RuO<sub>x</sub>·(OH)<sub>y</sub>), in forma nano-cristallina o amorfa, attraverso il metodo di deposizione catodica<sup>[14]</sup>. Si è osservato che la densità di capacità aumenta (secondo legge non lineare) all'aumentare della durata del processo. La massima densità di capacità ottenuta è pari a 719 F/g.

## Parte terza – APPLICAZIONI DEL SUPERCONDENSATORE

Sono innumerevoli le applicazioni che richiedono una locale generazione o un accumulo di energia elettrica. Ciò si rende necessario in equipaggiamenti remoti o portatili, dal momento che l'alimentazione elettrica da rete è passibile di interruzione, oppure la principale fonte di alimentazione non è in grado di erogare picchi di potenza. La generazione locale di energia elettrica generalmente comporta un sistema più complicato (motori termici, celle a combustibile, turbine a gas, generatori eolici, pannelli fotovoltaici, etc.) rispetto ad uno di accumulo, tuttavia è la soluzione più adeguata nel caso di una rilevante richiesta di energia per prolungati periodi di tempo. Lo scopo principale dei sistemi di accumulo, in questo caso, è quello di sopperire alle interruzioni o alle insufficienze dei sistemi di generazione. L'accumulo elettrico può essere realizzato attraverso campi elettrici (condensatori), reazioni chimiche (batterie), campi magnetici (SMES) oppure convertendo l'energia elettrica in energia meccanica (volani) o potenziale (aria compressa) e viceversa. La scelta del dispositivo di accumulo deve essere adeguata ai requisiti dell'applicazione.

Gran parte delle applicazioni nell'ambito dell'elettronica di potenza richiedono un rilevante accumulo di energia e, allo stesso tempo, un'ampia flessibilità nella capacità di erogare potenza. In alcuni casi risulta possibile l'impiego di una singola soluzione di accumulo di energia elettrica in maniera ottimizzata, in quanto le sue caratteristiche collimano con i requisiti dell'applicazione. In molti altri casi, tuttavia, ciò non accade, e si è costretti a ricorrere a due possibili soluzioni: sovradimensionare il dispositivo di accumulo, rinunciando all'ottimizzazione del sistema, oppure optare per la compresenza di più soluzioni di accumulo diverse, in modo che ognuna compensi le lacune delle altre nelle diverse condizioni operative.

Le applicazioni ideali per i supercondensatori sono tutte le quali richiedono un rilevante trasferimento di energia in un intervallo di tempo molto limitato (nell'ordine  $10^{-2} \text{ s} < t < 10^2 \text{ s}$ ). Laddove la scarsa densità di energia non li renderebbe idonei come soluzione primaria, rappresentano comunque una preziosa risorsa, grazie alla loro densità di potenza, se impiegati in combinazione con altre soluzioni di accumulo, rendendo il sistema complessivo in grado di raggiungere obiettivi di costo e prestazioni inottenibili utilizzando un'unica soluzione.

Al giorno d'oggi, supercondensatori vengono prodotti da grandi imprese negli Stati Uniti, in Europa e in Asia, e i loro prezzi rientrano nel budget di molti sistemi industriali: il loro costo si approssima a \$ 0.01 per Farad, in volumi di produzione annua nell'ordine dei milioni<sup>[15]</sup>. La facilità di realizzare economicamente supercondensatori in un'ampia varietà di dimensioni e configurazioni permette di trovare largo impiego, per le sue impareggiabili caratteristiche di energia e potenza specifica, in diversi ambiti, dall'elettronica di consumo all'elettronica di potenza.

Nel presente capitolo si intende offrire una panoramica delle applicazioni dei supercondensatori, illustrandone le più interessanti.

### 3.1 – Supercondensatori e batterie

La progettazione di sistemi di controllo e azionamento ha conosciuto un enorme progresso, dovuto alla crescente domanda di potenza nelle applicazioni elettriche, e anche alle continue pressioni per soluzioni "environmentally friendly" e ad alta efficienza. Purtroppo, progettisti e ingegneri non hanno avuto molta fortuna nel campo dell'accumulo dell'energia elettrica: ciò è dovuto, primariamente, al fatto che le batterie sono state, sin dalla loro invenzione, la più diffusa soluzione di accumulo di energia

elettrica, adatta ed economicamente sostenibile, per l'impiego nell'elettronica di potenza, anche laddove le applicazioni elettriche richiedono copiosi picchi di potenza. I difetti dei sistemi di accumulo a batterie sono molti, e creano una moltitudine di sfide per gli ingegneri. Le batterie sono caratterizzate da ridotte prestazioni a basse temperature, un ciclo di vita limitato (che rende necessaria la loro periodica sostituzione), e non soddisfano il più importante requisito per un largo numero di applicazioni: fornire picchi di potenza della durata di alcuni secondi, per centinaia di migliaia di cicli.

Un sistema di batterie è costituito da un certo numero di celle (a bassa tensione), connesse in serie per ottenere la tensione desiderata, e in parallelo per far fronte ai requisiti di potenza. Nelle batterie l'energia è immagazzinata in maniera elettrochimica, ed esse possono essere caricate e scaricate un certo numero di volte, dipendentemente dalle caratteristiche elettrochimiche degli elettrodi e dell'elettrolita, e dalle condizioni operative.

Le batterie, nonostante gli svantaggi elencati, sono attualmente una delle soluzioni di accumulo elettrico più economicamente appetibili, e il loro largo impiego è dovuto alla loro densità di energia e al loro costo iniziale.

Attualmente sono disponibili diverse tecnologie di realizzazione. Le batterie al piombo rimangono le più utilizzate per il loro costo iniziale, nonostante presentino scarse prestazioni e pesanti svantaggi, come il numero piuttosto limitato di cicli di carica e scarica, la necessità di frequente manutenzione e considerevoli dimensioni e peso. Altre tecnologie costruttive appaiono promettenti per l'impiego come accumulatori nell'elettronica di potenza, grazie alla migliore densità di energia e alla più lunga durata, tuttavia il problema principale è il loro costo iniziale, che le rende impraticabili nella maggior parte delle applicazioni. Fra queste tecnologie, nickel-cadmio e ioni di litio si rivelano le più promettenti.

A causa delle reazioni chimiche coinvolte, le batterie non sono in grado di erogare alti livelli di potenza per periodi di tempo prolungati, le loro prestazioni sono enormemente influenzate dalla temperatura, e inoltre i cicli di scarica rapida hanno l'effetto di de-

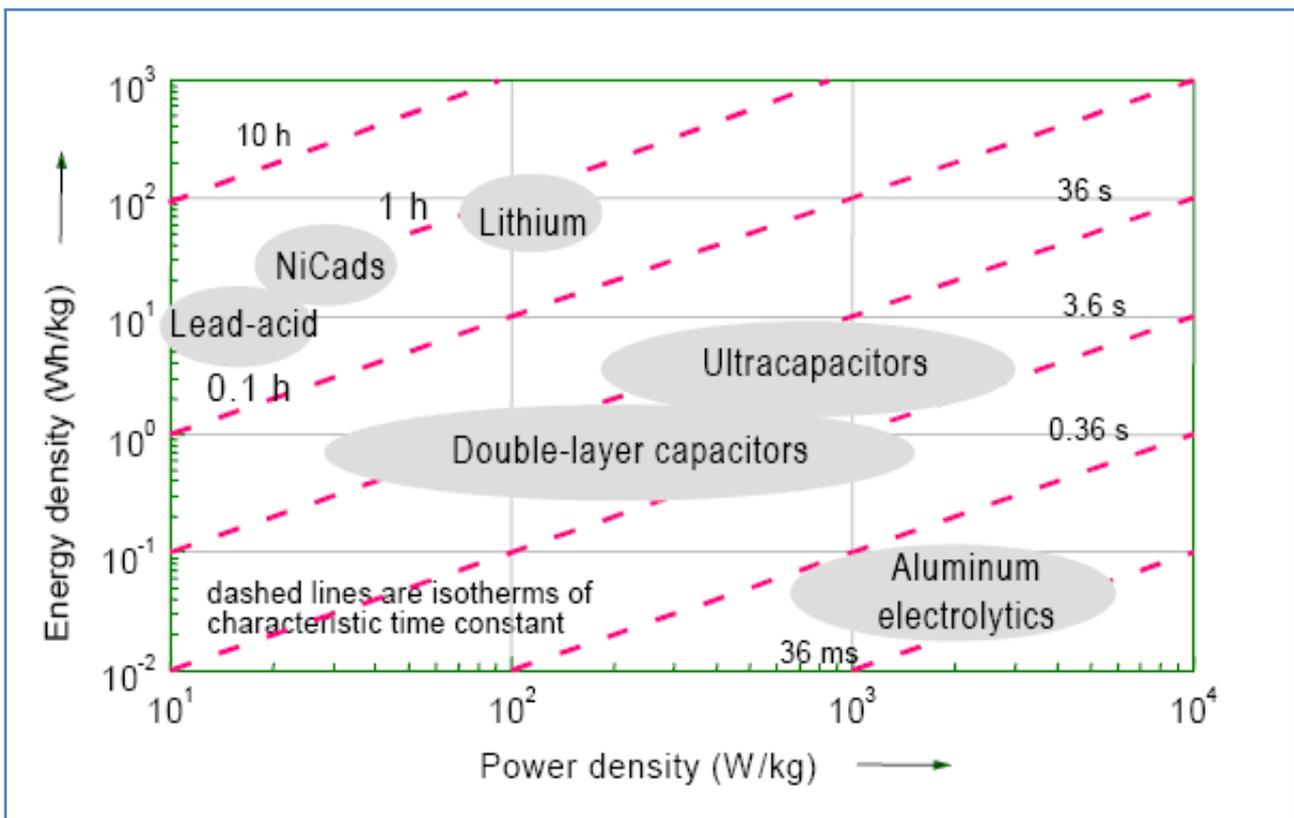


Figura 19 – Batterie e supercondensatori a confronto nella caratteristica potenza-energia.

teriorare la struttura chimica, implicando una prematura sostituzione del dispositivo. Per quale motivo i supercondensatori trovano impiego affiancando i sistemi a batteria? La densità di energia delle batterie è maggiore di circa un ordine di grandezza rispetto a quella dei supercondensatori. Le batterie agli ioni di litio, per esempio, hanno densità di energia di  $100 \div 130$  Wh/g, contro i  $1 \div 10$  Wh/g dei supercondensatori. Tuttavia, come si può osservare in fig. 19, la densità di potenza dei supercondensatori è di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quella delle batterie. Come illustrato in precedenza, sono in corso diversi studi di ricerca miranti ad aumentare la capacità specifica dei supercondensatori, tecnologie tuttavia ancora in fase di sperimentazione e che attualmente non troverebbero impiego a causa del loro costo.

Nell'ambito dell'elettronica di potenza, pertanto, il supercondensatore trova largo impiego in compresenza delle batterie, ma non ancora come loro completo rimpiazzo. In un sistema di accumulo ibrido ben progettato, i punti di forza di batterie e supercondensatori possono trovare complementarità, costituendo una soluzione di accumulo decisamente più flessibile ed affidabile. In tale configurazione, il supercondensatore ha il compito di sgravare la batteria dall'onere di erogare i picchi di potenza, con il risultato di ottimizzarne il dimensionamento e di allungarne la vita utile.

## **3.2 – Applicazioni nel settore dei trasporti**

Nel settore dei trasporti, per i supercondensatori si presentano ampie prospettive di impiego, soprattutto in unione ad altri sistemi di generazione o di accumulo, come veicoli ibridi, veicoli elettrici a batteria e a fuel-cell. Di seguito si riporta una panoramica delle applicazioni nel settore dei trasporti.

### **3.2.1 – Avviamento dei motori a combustione interna**

Un'applicazione di immediato interesse per i supercondensatori è rappresentata dal miglioramento nell'avviamento dei motori termici. Attualmente, l'energia necessaria per trascinare in movimento un motore a combustione interna è immagazzinata in una batteria (generalmente al piombo); a causa della propria resistenza interna, che limita di fatto il picco iniziale di corrente e quindi lo spunto del motore elettrico, la batteria dev'essere necessariamente sovradimensionata; la rapida scarica e la temperatura ambientale spesso troppo bassa condizionano pesantemente le sue caratteristiche.

L'adozione di un modulo di supercondensatori per tale applicazione porta un notevole vantaggio: può supportare diverse centinaia di migliaia di cicli di carica-scarica ad alta potenza, come richiesto per l'avviamento dei motori a combustione, senza presentare peggioramenti apprezzabili nelle caratteristiche (le batterie sono limitate ad alcune centinaia di cicli a correnti molto più deboli). Alla batteria rimane il compito di ricaricare (a bassa corrente) il supercondensatore, ed è perciò sufficiente installarne una di potenza ridotta, con notevole risparmio di peso, ingombro, manutenzione e costo.

### **3.2.2 – Alimentazione degli azionamenti elettrici negli autoveicoli**

Lo sviluppo di sistemi innovativi nel settore automobilistico è determinato dalla domanda di miglioramento nel comfort, di riduzione dei consumi e dell'inquinamento, e di incremento in efficienza, prestazioni e affidabilità. Il risultato è la tendenza a convertire gli azionamenti di natura meccanica in elettrica. Ne sono alcuni esempi il servosterzo, le valvole di ogni tipo, la pompa dell'acqua, i freni, il climatizzatore, il peri-

scaldamento del catalizzatore, etc., tutti azionati elettricamente, più l'introduzione di nuove funzioni di trazione come lo stop&start del motore termico (arresto a veicolo fermo e riavvio automatico) e il recupero di energia in fase di frenata. Queste funzioni richiedono una potenza nell'ordine di 10÷20 kW, e l'implementazione del bus unico per la distribuzione dell'energia elettrica (a 42 V) sarà enormemente migliorata dall'impiego di supercondensatori. Le prestazioni in termini di potenza, la durata e l'affidabilità del dispositivo li rendono risorsa ideale per la variabile richiesta di potenza del sistema complessivo. Il livellamento localizzato del carico (impulsivamente variabile) in ogni sottosistema permette di ridurre la necessità di stendere grossi cavi di potenza all'interno del veicolo.

### 3.2.3 – Veicoli a trazione ibrida

Come menzionato in precedenza, i brevi picchi di corrente necessari per l'avviamento del motore termico rendono i supercondensatori un'eccellente risorsa allo scopo. Nel traffico urbano, la marcia del veicolo è generalmente caratterizzata da frequenti partenze e fermate. Attualmente, l'energia cinetica in fase di frenata viene dissipata dai freni e convertita in calore, che viene rilasciato nell'ambiente. Nell'ottica di aumento dei costi energetici e dell'inquinamento atmosferico, risulta imperativo considerare di recuperare l'energia in fase di frenata, per poi riutilizzarla in fase di accelerazione. Questo metodo di risparmio energetico può essere utilmente applicato ai veicoli con motore a combustione interna, grazie ai migliorati alternatori che possono essere utilizzati come generatori elettrici di frenata, i cosiddetti "integrated starter generators". Essi sono in grado di trasferire potenze di circa 10 kW, convertendo energia elettrica in energia meccanica, e viceversa. Le batterie convenzionali non sono in grado di sopportare potenze così elevate, a causa dei lenti processi chimici coinvolti; inoltre, le loro prestazioni sono pesantemente condizionate dalla temperatura. I supercondensatori permettono di immagazzinare l'energia, prodotta in breve tempo, e poi rilasciarla allo stesso modo, grazie alla loro bassa resistenza interna, senza essere sensibilmente condizionati nelle prestazioni dalla temperatura. Gli integrated starter generators permetteranno riduzioni nei consumi, principalmente nel traffico urbano, dove la funzione start&stop è molto importante, fino al 25%. Gli integrated starter generators di maggiore potenza, inseriti tra motore e cambio nella catena cinematica, sono in grado

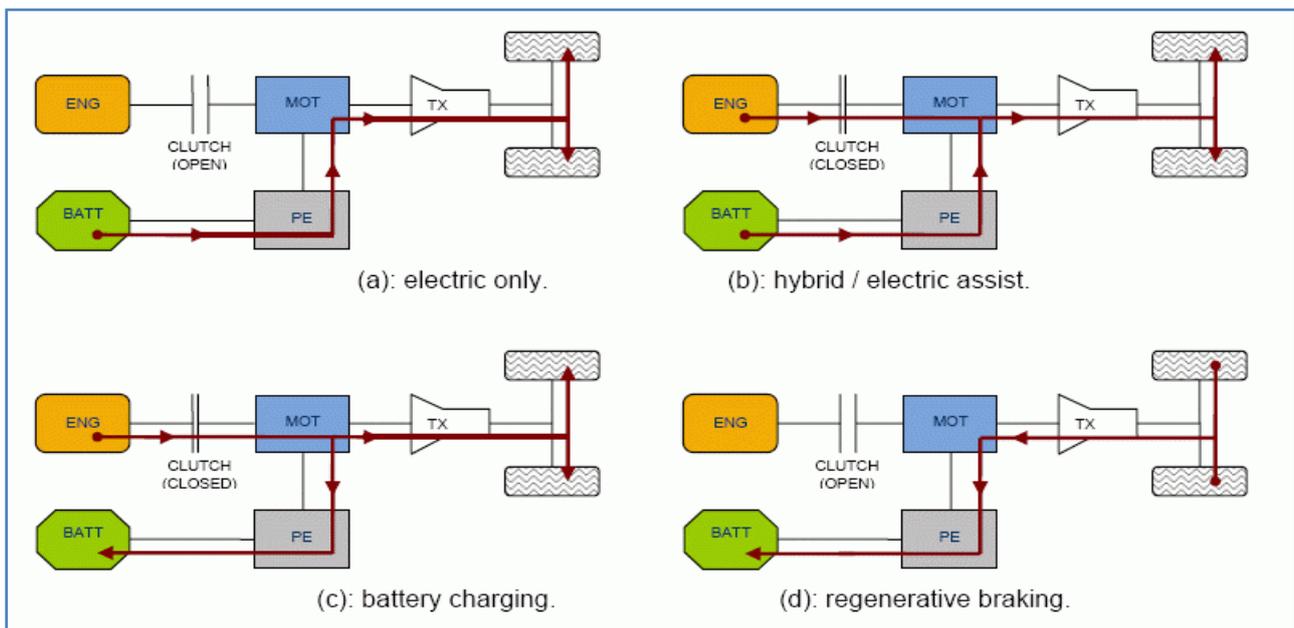
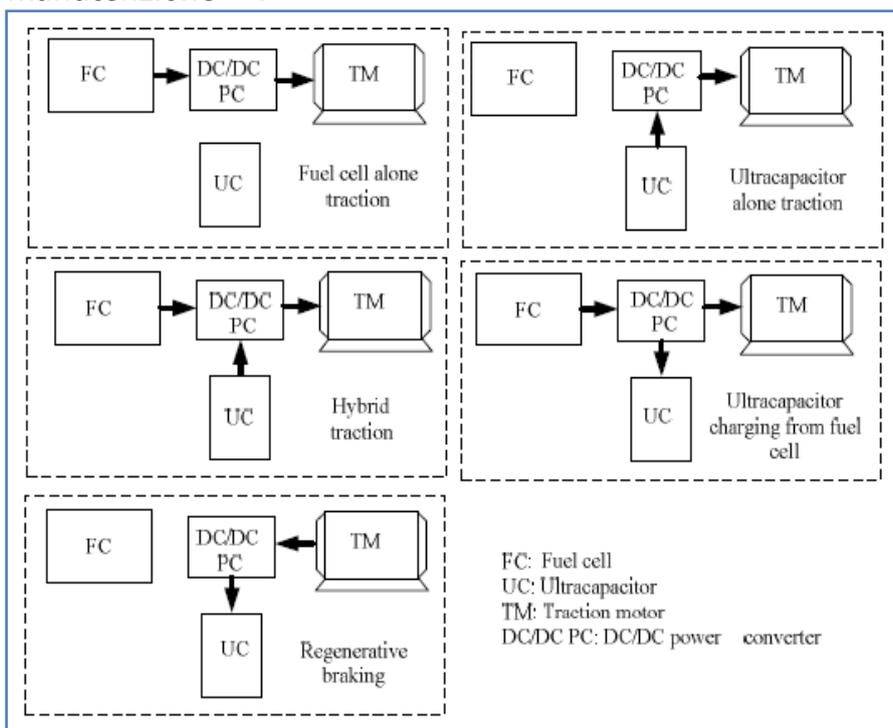


Figura 20 – Modalità operative di base di un veicolo "mild hybrid".

di fornire energia ai veicoli di tipo "micro hybrid". Tali veicoli sono in grado di recuperare energia in fase di frenata per 30 s, e riutilizzarla in fase di accelerazione per 10 s. Con la funzione stop&start, il motore termico può essere riavviato in una frazione di secondo. Nei veicoli a trazione ibrida, la tradizionale catena cinematica con motore a combustione interna è affiancata dalla presenza di un motore-generatore elettrico. Esso, nel caso di veicoli "mild hybrid", assiste il motore termico nella trazione, incrementando la potenza disponibile; mentre, nel caso di veicoli di tipo "strong hybrid", può addirittura provvedere da solo alla trazione del veicolo, in determinate condizioni di marcia, ad esempio a bassa velocità. In entrambi i casi, la macchina elettrica può invertire il funzionamento agendo come generatore, per assorbire energia in fase di frenata. L'impiego dei supercondensatori risulta prezioso: rende possibile l'assorbimento rapido dell'energia di frenata e l'altrettanto rapido rilascio in fase di accelerazione. Per dimensionare correttamente il banco di supercondensatori è necessario fare una stima della durata e dell'entità dei tipici eventi di frenata e accelerazione. Inoltre i supercondensatori portano l'importante effetto di allungare la durata delle batterie, poiché ne riducono la frequenza dei cicli di carica e scarica. Attualmente, la tecnologia di trazione ibrida trova applicazione nei veicoli di trasporto pubblico urbano, a causa dell'elevato numero di fermate normalmente effettuate durante il servizio.

### 3.2.4 – Veicoli elettrici a fuel-cell

In futuro, l'energia meccanica necessaria alla trazione, attualmente prodotta dalla combustione di carburante in un motore termico, potrà essere invece erogata da uno o più motori elettrici alimentati da fuel-cells. I progressi compiuti dalla tecnologia dei supercondensatori hanno avuto l'effetto di ridestare l'interesse per le fuel-cells. Infatti, in tutti i tipi di sistemi a fuel-cell v'è la necessità di accumulatori ad alta potenza, per i quali attualmente vengono utilizzate batterie. L'introduzione dei supercondensatori in questo versante permette una rilevante riduzione dei consumi e della manutenzione<sup>[16]</sup>.



Il gruppo Volkswagen, in collaborazione con altri partners, ha sviluppato un prototipo di veicolo a fuel-cell e supercondensatori. La fuel-cell, che agisce come fonte primaria di energia, è dimensionata per i requisiti di carico continuo, a regime di velocità di crociera con l'alimentazione degli equipaggiamenti di bordo. Il banco di supercondensatori, che agisce come fonte secondaria, è dimensionato per far fronte ai picchi di potenza, in situazioni come accelerazione, frenata e avviamento della fuel-

Figura 21 – Modalità operative di base di un veicolo a propulsione ibrida Fuel Cell - Supercondensatore.

cell. Tali eventi, di durata limitata, si verificano molte migliaia di volte nell'arco della vita del veicolo, richiedono relativamente poca energia, ma elevata potenza, e i supercondensatori si rivelano la soluzione ideale per tali applicazioni<sup>[17,18]</sup>.

### 3.2.5 – Veicoli elettrici a batteria

In questo tipo di veicoli, il rifornimento di energia viene effettuato dalla rete elettrica, e il serbatoio è rappresentato da dispositivi di accumulo elettrico, solitamente batterie. Il banco di batterie deve essere dimensionato secondo specifiche di energia accumulabile e di potenza erogabile, rispettivamente determinanti per l'autonomia e per le prestazioni del veicolo.

L'impiego di supercondensatori in tali veicoli offre molti vantaggi. In primo luogo, l'effetto di aumentare la potenza erogabile dal sistema di accumulo, che risulta utile in fase di accelerazione (migliori prestazioni); utilizzando banchi di batterie al litio di ragionevole ingombro, è possibile ottenere autonomie nell'ordine dei 250 km, e grazie ai supercondensatori le prestazioni possono essere comparabili con quelle di un veicolo con motore a combustione<sup>[19]</sup>. In secondo luogo, riducendo i cicli di carica e scarica delle batterie, l'effetto di prolungarne la durata.

### 3.2.6 – Veicoli elettrici a supercondensatore

Esistono alcuni veicoli elettrici in cui l'accumulo dell'energia necessaria alla propulsione è realizzato unicamente con un banco di condensatori. Tali veicoli sono caratterizzati da un'alta efficienza energetica, ma anche da una scarsa autonomia, e perciò richiedono frequenti allacciamenti alla rete elettrica per essere ricaricati.

Come menzionato in precedenza, i supercondensatori risultano preziosi in condizioni di frequenti fermate e ripartenze: infatti, la maggior parte di veicoli di questo genere sono autobus di linea impiegati su tratte urbane. Il problema della scarsa autonomia è risolto dotando ogni fermata di una allacciamento elettrico aereo, al quale il veicolo può collegarsi sollevando un pantografo. Tale sistema di alimentazione permette di risparmiare fino al 20% del costo di esercizio rispetto a un veicolo alimentato a combustibile. L'autonomia e il risparmio possono essere incrementati installando pannelli fotovoltaici sui tetti degli autobus e sulle pensiline delle fermate.

Sinautec propone anche altri tipi di veicolo con lo stesso sistema di accumulo, come minibus, trattori per il traino degli aerei negli aeroporti, golf cars e treni per il trasporto del carbone nelle miniere<sup>[20]</sup>.



Figura 22 – Un autobus elettrico a supercondensatore. Si noti il punto di allacciamento aereo presente al di sopra della fermata.

## **3.3 – Applicazioni nel settore industriale**

Nel settore industriale, le applicazioni sono molteplici e diverse nel modo d'impiego: dall'alimentazione primaria o di back-up al contenimento della potenza richiesta alla rete elettrica da alcuni processi. Di seguito se ne riportano alcuni esempi.

### **3.3.1 – Sistemi UPS**

Il sistema di accumulo ibrido batteria-supercondensatore trovano immediato utilizzo nel settore UPS (uninterruptible power supply). I supercondensatori sono in grado di operare centinaia di migliaia di cicli di carica-scarica su un periodo di vita minimo di circa 10 anni, senza quasi presentare diminuzione della loro capacità, diminuendo così la necessità di periodica manutenzione del sistema. Inoltre, i supercondensatori possono essere completamente scaricati, una condizione generalmente inconcepibile nei sistemi convenzionali a batteria. Nel settore UPS, dove frequentemente accade che l'alimentazione da rete venga meno, i supercondensatori assicurano tempi di ricarica brevi.

La soluzione più avanzata e sicura per carichi sensibili e critici (come sistemi di telecomunicazione o sistemi di sicurezza) è l' "online UPS", il quale disaccoppia completamente la rete elettrica dal carico, e l'alimentazione deve essere fornita in modo assolutamente costante dal sistema di accumulo, anche nel caso di sbalzi, abbassamenti o brevi interruzioni di tensione di rete. Le batterie non sono in grado di assicurare un intervento tempestivo nell'erogazione di potenza elettrica in tali situazioni, ma la presenza di un banco di supercondensatori supplisce egregiamente a tale mancanza, lasciando alle batterie il compito di fornire alimentazione in caso di interruzioni prolungate. Il supercondensatore, grazie al lungo tempo di vita, alla scarsa necessità di manutenzione, al breve tempo di ricarica e all'alta potenza specifica, costituisce un dispositivo chiave nei sistemi di accumulo elettrico ad alta affidabilità.

### **3.3.2 – Buffers di potenza**

Vi sono diversi processi industriali che si realizzano attraverso movimenti di breve durata ma di considerevole intensità, i cui azionamenti necessitano perciò di ricevere sufficiente potenza dalla rete elettrica. Solitamente, tali processi vengono ripetuti ciclicamente, e tra gli eventi ad alta potenza trascorre un certo intervallo di tempo. Presse, magli, punzonatrici e cesoie ne sono un esempio: l'elevata potenza è richiesta solo per un istante, seguito da un tempo di attesa relativamente lungo prima di ripetere la lavorazione. Se l'azionamento avviene elettricamente, il boost di potenza, anziché essere direttamente prelevato dalla rete elettrica, può essere fornito da un supercondensatore, che viene poi ricaricato durante il periodo di attesa. Il risultato è che la potenza massima assorbita dalla macchina è pari alla potenza media, consentendo di installare minore potenza all'impianto elettrico, ed evitando di sovraccaricarlo o di inniettarvi sbalzi o abbassamenti di tensione.

Un altro esempio è dato dal montacarichi: il motore viene azionato solo in fase di salita, e a pieno carico la potenza richiesta è piuttosto elevata, mentre è nulla durante l'attesa. L'impiego di supercondensatori come buffer di potenza consente di ridurre la potenza richiesta dalla macchina alla rete elettrica; inoltre, se il funzionamento del motore è reversibile, è possibile recuperare preziosa energia in fase di discesa.

### 3.3.3 – Altre applicazioni nel settore industriale

Il sistema di accumulo elettrico presente sulla maggior parte dei carrelli elevatori è a batteria, generalmente del tipo al piombo. L'impiego di un banco di supercondensatori in parallelo alle batterie permette di contenerne la potenza erogata, e ciò comporta un duplice vantaggio. In primo luogo, facendo lavorare le batterie a un regime ottimale, è possibile estrarne molta più energia utile, perciò la carica dura più a lungo, quanto basta per coprire un turno di lavoro. In secondo luogo, la manutenzione o sostituzione delle batterie si rende molto meno frequente.

Alcuni equipaggiamenti portatili, come trapani, avvitatori, tassellatori, seghe, chiodatrici, taglia tubi, etc., utilizzano un pacco di supercondensatori come unico sistema di accumulo. Essi si rendono appetibili per tali utensili, caratterizzati da potenze relativamente alte, per l'eliminazione dei problemi connessi all'utilizzo delle batterie: calo delle prestazioni nel tempo, effetto memoria, lungo tempo di ricarica e necessità di periodica sostituzione. Un supercondensatore, invece, si ricarica in pochi minuti, mantiene a lungo le prestazioni, costa poco e dura più a lungo dell'utensile stesso.

### 3.4 – Applicazioni nel settore dell'elettronica di consumo

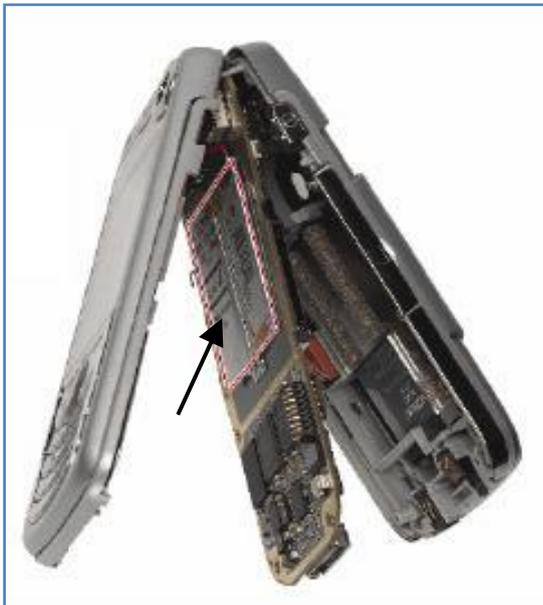


Figura 23 – Un telefono cellulare integrante un supercondensatore (indicato dalla freccia).

Per far fronte alla domanda di dispositivi portatili sempre più contenuti nelle dimensioni e nel peso, gli ingegneri devono cercare un approccio nella progettazione dei sistemi per rispondere a tali richieste, senza però sacrificarne le prestazioni e l'affidabilità. Il componente che rappresenta lo scoglio maggiore in tal senso è senza dubbio il più importante in un dispositivo portatile: la batteria. Ogni novità nell'elettronica di consumo porta con sé l'aspettativa di una sempre maggiore funzionalità: un telefono cellulare, ad esempio, spesso viene sostituito perché il modello più recente presenta maggiori prestazioni o maggior numero di funzioni implementate (fotocamera più precisa, monitor più grande e luminoso, wi-fi e bluetooth più potenti, etc.). Tutte queste funzioni, però, richiedono che il dispositivo di accumulo sia in grado di erogare una potenza relativamente alta. Una soluzione sarebbe quella di montare una batteria più

grande, tuttavia ci si aspetta che il nuovo dispositivo sia più piccolo e più leggero dei precedenti, perciò bisogna ricorrere all'aiuto di altre tecnologie. È, ancora una volta, a fianco della batteria che il supercondensatore entra in gioco: è in grado di erogare una notevole potenza, dispone di una riserva di energia non indifferente, può essere di forma estremamente sottile (il che rende possibile il loro inserimento senza grosse modifiche al progetto), consente di implementare molte funzioni ad alta potenza senza dover aumentare la batteria, e infine porta l'effetto di allungare la vita della stessa. Moltissimi dispositivi funzionanti a batteria possono trovare giovamento dall'utilizzo di un supercondensatore: oltre ai telefoni cellulari, computer palmari o notebook, fotocamere digitali, schede PCMCIA, lettori MP3.

I supercondensatori si trovano sempre più spesso nei giocattoli a batteria. In tale settore, il prezzo è il parametro dominante, e i produttori di giocattoli esplorano ogni possibilità, allo scopo di aumentare la competitività dei prodotti. L'industria dei giocattoli trae giovamento rimpiazzando, in molti prodotti, la batteria con un supercondensatore. Rispetto a una batteria, un supercondensatore è più leggero, economico, può essere ricaricato migliaia di volte (sempre in pochi minuti), possono essere di qualsiasi forma ed essere flessibili, infine sono molto meno pericolosi per la salute dei bambini.

## **Parte quarta – CONCLUSIONE**

Al giorno d'oggi, i supercondensatori costituiscono una versatile soluzione di accumulo di energia elettrica, grazie alle loro molte peculiarità.

Innanzitutto, un imbattibile rapporto tra energia accumulabile e potenza trasferibile, caratteristica dovuta all'elevata entità di cariche in gioco (rispetto ai convenzionali condensatori) e all'assenza di reazioni chimiche (in rapporto alle batterie); diversi e promettenti studi di ricerca sono in atto per aumentare ulteriormente la capacità specifica. In secondo luogo, l'elevata affidabilità, la ridotta necessità di manutenzione, la lunga durata delle prestazioni nel tempo e la flessibilità nell'operare in condizioni sfavorevoli (sia dal punto di vista del carico, sia dal punto di vista delle condizioni ambientali). Inoltre, la facilità di realizzazione in varie forme, dimensioni e configurazioni, la ridotta pericolosità per l'ambiente e, infine, il basso costo per unità di capacità.

Tutti questi fattori rendono i supercondensatori idonei a molte applicazioni nell'ambito dell'elettronica di potenza, non tanto come unica soluzione di accumulo (a causa della scarsa autonomia), ma quanto in parallelo ad altri dispositivi (alle batterie in particolare), insieme ai quali costituiscono un sistema complessivo di eccellenti prestazioni. Per tale motivo, i supercondensatori trovano larghe prospettive di applicazione nel settore dei trasporti, nel settore industriale e nell'elettronica di consumo.

## Note bibliografiche

---

- [1] T. Wei, X. Qi, Z. Qi, "An improved ultracapacitor equivalent circuit model for the design of Energy storage power systems", *Proceeding of International Conference on Electrical Machines and Systems*, 2007.
- [2] L. Shi, M. L. Crow, "Comparison of Ultracapacitor Electric Circuit Models", *Power and Energy Society General Meeting - Conversion and Delivery of Electrical Energy in the 21st Century*, 2008 IEEE.
- [3] Luis Zubieta, and Richard Boner, "Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications", *IEEE Trans on Industry Applications*, vol. 36, No. 1, Jan./Feb. 2000, pp.199-205.
- [4] R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions", *Electrochimica Acta: Pergamon Press Ltd.: Northern Ireland*. Vol.8, 1963. pp. 751-780.
- [5] S.Buller.Karden, D. Kok, and R. W. De Doncker, "Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy", *IEEE Trans on Industry Applications*, Vol. 38, NO. 6, Nov./Dec. 2002, pp.1622-1626.
- [6] T. Funaki, "Evaluating Energy Storage Efficiency by Modeling the Voltage and Temperature Dependency in EDLC Electrical Characteristics", *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 25, No. 6, May 2010.
- [7] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 1480-1482, 1996.
- [8] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, and Y. H. Lee, "Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes", *Adv. Functional Mater.*, vol. 11, pp. 387-392, 2001.
- [9] B.-J. Yoon, S.-H. Jeong, K.-H. Lee, H. S. Kim, C. G. Park, and J. H. Han, "Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 388, pp. 170-174, 2004.
- [10] C. Du and N. Pan, "Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition", *J. Power Sources*, vol. 160, pp. 1487-1494, 2006.
- [11] A. Kumar, V. L. Pushparaj, S. Kar, O. Nalamasu, and P. M. Ajayan, "Contact transfer of aligned carbon nanotube arrays onto conducting substrates", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 163120, 2006.
- [12] R. Signorelli, D. C. Ku, J. G. Kassakian, J.E. Schindall, "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures", *Proceedings of the IEEE*, vol. 97, no. 11, November 2009.
- [13] E. G. Bakhom, "New Mega-Farad Ultracapacitors", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 56, no. 1, January 2009.
- [14] Y. Lin, H.-S. Huan, "Atomic Structure of Hydrous Ruthenium Oxide Coating on Carbon-Nanotube for Supercapacitor", *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*.
- [15] [www.maxwell.com](http://www.maxwell.com)
- [16] J. Bauman, M. Kazerani, "A Comparative Study of Fuel-Cell-Battery, Fuel-Cell-Ultracapacitor, and Fuel-Cell-Battery-Ultracapacitor Vehicles", *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 57, no. 2, march 2008.
- [17] Kötz R, Bärttschi M, BuchiF, Gallay R, Dietrich Ph. HY.POWER A Fuel Cell Car Boosted with Supercapacitors. *Proc. 12th International Seminar On Double Layer Capacitors*, 2002, Deerfield Beach, USA.
- [18] B. Chen, Y. Gao, M. Ehsani, J. M. Miller, "Design and Control of a Ultracapacitor Boosted Hybrid Fuel Cell Vehicle", *Vehicle Power and Propulsion Conference*, 2009. VPPC '09. IEEE.
- [19] A. F. Burke, "Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles", *Proceedings of the IEEE*, vol. 95, no. 4, april 2007.
- [20] [www.sinautecus.com](http://www.sinautecus.com)