

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI
INDUSTRIALI
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCATRONICA

TESI DI LAUREA

**Stato dell'arte e prospettive delle
Batterie allo Stato Solido**

Relatore: Prof. Giuseppe Chitarin

Laureando: Pietro Valerio
1217893-IMC

ANNO ACCADEMICO: 2021-22

SOMMARIO

Data la grande spinta del settore dell'auto verso i veicoli ibridi ed elettrici, dovuta principalmente a motivi ambientali, risulta necessario trovare delle alternative per gli accumulatori di energia, in grado di fornire autonomie simili ai motori termici. Risulta quindi necessario trovare delle batterie in grado di superare alle correnti limitazioni, imposte dall'utilizzo di batterie agli ioni di litio come ad esempio la ridotta densità di energia immagazzinabile.

Questa tesi si propone di studiare la fattibilità dell'impiego delle batterie allo stato solido come sostitute delle batterie agli ioni di litio, attualmente utilizzate nel settore *automotive*. Dapprima vengono illustrati, in maniera concisa, i parametri fondamentali utilizzati per la caratterizzazione delle batterie. Successivamente vengono analizzate tipologie diverse di produzione per le batterie allo stato solido comparandole con le attuali tecnologie impiegate per produrre le batterie agli ioni di litio; vengono inoltre illustrati i pregi e difetti delle due tecnologie.

I vantaggi che le batterie allo stato solido portano confermano che le queste ultime sono in grado di sostituire le batterie agli ioni di litio. L'unico svantaggio portato dall'impiego delle batterie allo stato solido è dovuto alla mancanza di processi produttivi in grado di portare a produzioni di grandi dimensioni con conseguente elevato costo di produzione. Dopo che le prime case automobilistiche inizieranno ad utilizzare questa tecnologia, la produzione grazie all'esperienza maturata diventerà più semplice ed efficiente.

INDICE

1	Introduzione	1
2	Le Batterie	3
2.1	Introduzione	3
2.2	La prima batteria, la pila di volta	3
2.3	Il funzionamento delle moderne batterie	4
2.4	Parametri fondamentali delle batterie	6
2.4.1	Tensione	7
2.4.2	Capacità	7
2.4.3	Densità di Energia	8
2.4.4	Tensione di Scarica	9
2.4.5	State of Charge	10
2.4.6	State of Health	11
2.4.7	Autoscarica	12
2.4.8	Efficienza	12
2.4.9	Sicurezza	13
3	Batterie allo stato solido	15
3.1	Introduzione	15
3.2	Batterie allo stato solido	15
3.2.1	Confronto tra le strutture di batterie agli ioni di litio e batterie allo stato solido	16
3.3	Requisiti per la produzione su larga scala delle batterie allo stato solido	17
3.4	Requisiti per i componenti della batteria allo stato solido	18
3.4.1	Elettrolita solido [9]	19
3.4.2	Interfaccia e design della cella	20
3.5	Processi produttivi per le batterie allo stato solido	21
3.6	Produzione dello strato di elettrolita	21
3.6.1	Lavorazione con utilizzo di solventi	22
3.6.2	Lavorazione ad elevata viscosità	25
3.6.3	Lavorazione di polveri	26
3.7	Produzione dell'anodo	27
3.7.1	Utilizzo di litio in lamine	28
3.7.2	Applicazione di litio fuso in atmosfera inerte	29
3.7.3	Deposizione di vapori di litio su collettore di corrente o su elettrolita solido	29
3.7.4	Placcatura	29

3.8	Produzione del catodo	30
3.8.1	Lavorazione mediante solventi chimici	30
3.8.2	Lavorazione ad alta viscosità	31
3.9	Assemblaggio cella	32
3.9.1	Fase di taglio dei fogli che formano gli elettrodi e l'elettrolita solido	32
3.9.2	Impilamento celle elementari	32
3.9.3	Pressatura contatto e confezionamento	33
3.10	Confronto linea di produzione batterie allo stato solido e batterie agli ioni di litio	33
	Conclusioni	37
	Bibliografia	39

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 2.1	La pila di Volta	3
Figura 2.2	Cella elettrochimica [6]	6
Figura 2.3	Caratteristica capacità temperatura di una batteria agli ioni di litio	8
Figura 2.4	Densità energetica di vari tipi di celle elettrochimiche [NASA]	9
Figura 3.1	Confronto tra la struttura di una batteria agli ioni di litio (sx) e la struttura di una batteria allo stato solido (dx) [9]	17
Figura 3.2	Possibili fasi produttive adottate per produrre l'elettrolita solido [9]	22
Figura 3.3	Esempio di linea di produzione con lavorazione con utilizzo di solventi[3]	24
Figura 3.4	Fase di miscelazione ed estrusione dell'elettrolita [4]	25
Figura 3.5	Possibili lavorazioni per la produzione dell'anodo [9]	27
Figura 3.6	Possibili lavorazioni per la produzione del catodo [9]	31
Figura 3.7	Comparazione tra produzione batterie allo stato solido e batterie agli ioni di litio [9]	34

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 2.1	Tasso di autoscarica di vari tipi di celle	12
-------------	--	----

INTRODUZIONE

Il settore dei trasporti è attualmente un grande consumatore di combustibili fossili ed è responsabile di circa un quinto delle emissioni globali di CO₂[7]. Negli ultimi anni la sensibilità verso le tematiche ambientali di riduzione delle emissioni di anidride carbonica ha portato all'introduzione di veicoli ibridi (HEVs) che può migliorare l'efficienza dei carburanti e diminuire le emissioni[1]; un'ulteriore diminuzione delle emissioni può essere raggiunta con l'utilizzo di veicoli completamente elettrici (EVs).

Data la grande varietà dei requisiti energetici richiesta dai veicoli elettrici e dalle nuove direttive europee per la transizione verde, i costruttori di automobili hanno dovuto affrontare nuove sfide tecnologiche che hanno portato allo sviluppo di nuove tecnologie. La maggiore sfida tecnologica è quella legata alle batterie ed alla loro capacità di immagazzinare energia, infatti, sia gli HEV che gli EV sono dei validi sostituti ai veicoli a combustione interna solo se sono in grado di garantire gli stessi standard di sicurezza, prestazioni, autonomia e costi. Nel recente passato sia gli EV che gli HEV hanno utilizzato batterie agli ioni di litio, le quali hanno superato tecnologicamente tutti gli altri sistemi di accumulo energetico, vale a dire le batterie a Pb-acido, Ni-Cd e Ni-MH, sia per densità volumetrica di energia sia per densità gravimetrica di energia [2], cioè il rapporto tra densità di energia contenuta all'interno della batteria ed il suo peso. Entrambi i due fattori sono estremamente importanti per valutare la capacità dei veicoli elettrici di sostituire i veicoli a combustione interna. Considerando che la densità volumetrica di energia delle batterie fino ad ora utilizzate è dell'ordine di [0,9-1,9]MJ/L contro i 34,5 MJ/L ed i 42,3 MJ/L di benzina e gasolio, si può notare che gli odierni sistemi di accumulo energetico non sono in grado di fornire la stessa densità volumetrica di energia dei carburanti fossili. Lo stesso discorso vale per la densità gravimetrica di energia: i veicoli elettrici che utilizzano le tecnologie odierne non sono in grado di competere con i combustibili fossili.

Un'altro fattore importante nella riduzione dei consumi è il peso della batteria che va ad incidere fortemente sul peso totale

del veicolo: a parità di energia immagazzinata un accumulatore agli ioni di litio ha un peso circa di 10 volte maggiore, il quale va ad aumentare il peso complessivo del veicolo, aumentandone dunque i consumi e di conseguenza diminuendone l'autonomia complessiva.

Inoltre, un altro punto a sfavore delle batterie attualmente utilizzate nei EV e HEV è legato al problema della ricarica delle batterie:

- in primo luogo, mancano le infrastrutture pubbliche dove ricaricare i veicoli, oppure queste infrastrutture sono molto sparse geograficamente e non garantiscono quindi la possibilità di ricaricare i veicoli in caso di viaggi lunghi. È stato tuttavia osservato dall'International Energy Agency nella pubblicazione "Electric and Plug-in Hybrid Electric Vehicles che: "In Europa, il 50% dei viaggi è inferiore di 10 km e l'80% dei viaggi sono inferiori a 25 km. Negli Stati Uniti, circa il 60% dei veicoli percorre meno di 50 km al giorno e circa l'85% percorre meno di 100 km"[1]
- In secondo luogo, il tempo di ricarica delle batterie non è veloce, quindi non è possibile sopperire alla minore densità volumetrica di energia con una ricarica frequente dei veicoli.

Per sopperire a questi vincoli è necessario progettare batterie più performanti in grado di immagazzinare più energia in modo da permettere di migliorare l'autonomia dei veicoli elettrici e di aumentarne le loro performance. Lo scopo di questo studio è quello di valutare la possibilità di impiego di dispositivi di accumulo elettrochimici, in particolare delle batterie allo stato solido, nei veicoli elettrici al fine di incrementare il loro utilizzo e di renderle vantaggiose rispetto all'utilizzo dei combustibili fossili. Verranno inoltre analizzati e confrontati i sistemi di accumulo energetico allo stato solido con quelli di uso più comune utilizzati recentemente.

LE BATTERIE

2.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo si va ad esporre la storia delle batterie e si va a spiegare il principio di funzionamento e i processi fisici che avvengono in queste ultime.

2.2 LA PRIMA BATTERIA, LA PILA DI VOLTA

L'invenzione della prima batteria, si deve ad Alessandro Volta che, nel 1799 pubblicò i suoi studi su un dispositivo inizialmente denominato *organo elettrico artificiale*, che poi sarebbe stato rinominato in pila di Volta per la sua forma caratteristica.

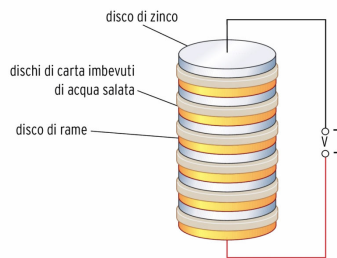


Figura 2.1: La pila di Volta

Il dispositivo realizzato, riportato in figura 2.1, è molto semplice ed è formato da dischi metallici di zinco e argento sovrapposti tra loro in maniera alternata e separati da carta o tessuto imbevuti di acqua salata o di acido solforico. Il funzionamento della pila si deve alle reazioni elettrochimiche che avvengono tra i due materiali metallici, che fanno da anodo e catodo, e all'elettrolita che in questo caso è il tessuto imbevuto di soluzione salina. Il sistema formato dai dischi di zinco e rame e dal tessuto è una cella galvanica che può essere collegata ad un circuito inizialmente aperto. Questa condizione fa sì che all'anodo ci sia una reazione di ossidazione, che porta alla diminuzione del numero di elettroni dell'anodo, ed una reazione di riduzione che porta all'aumento del numero di elettroni all'interno del catodo. L'apporto di elettroni da anodo a catodo è reso possibile dall'elettrolita presente tra i due metalli: lo spostamento

di elettroni fa sì che all'interno della singola cella galvanica si venga a generare una differenza di potenziale tra i due metalli. Collegando, gli estremi della pila, la quale è formata da un insieme di celle galvaniche poste in serie, si nota che si ha un passaggio di corrente attraverso il conduttore metallico con il quale si è chiuso il circuito.

Vale la pena far notare che la differenza di potenziale tra i due metalli non rimane la stessa perché il potenziale tra rame ed elettrolita viene alterato dall'idrogeno, prodotto dagli ioni H^+ dell'acido solforico, che rimane aderente al rame. Per questo motivo si parla di pila quando la reazione di ossido-riduzione, descritta nel paragrafo precedente, avviene solo in un verso e quindi si ha solo un processo di scarica; si parla, invece, di batterie quando la reazione di ossido-riduzione può avvenire in entrambi i versi e quindi è possibile avere un processo di ricarica.

2.3 IL FUNZIONAMENTO DELLE MODERNE BATTERIE

La batteria può essere vista come un sistema, del quale le celle elettrochimiche, conosciute anche come celle galvaniche, sono le componenti base. Infatti una batteria non è altro che un insieme di celle, ad un range di tensione di circa 0.5-5 V, che possono essere connesse in serie nel caso sia necessario avere una tensione più alta; o connesse in parallelo se è necessaria una maggiore capacità.

A seconda del funzionamento, le celle possono essere suddivise in due grandi categorie:

- Celle primarie, le quali hanno un numero finito di reagenti che consente solo un ciclo di scarica rendendo così la reazione elettrochimica irreversibile. Un esempio di cella primaria è già stato visto nella cella di Volta in [2.2](#)
- Celle secondarie, le quali possono essere ricaricate: affinché questo sia possibile le reazioni di ossido-riduzione, che sono la causa della generazione elettrochimica di energia, devono essere reversibili. La ricarica, processo che avviene con la somministrazione di energia elettrica che inverte la reazione chimica che avviene all'interno della cella, rende possibile l'immagazzinamento di energia da parte della cella, consentendo così di subire più cicli di scarica.

La cella trasforma l'energia chimica in essa contenuta in energia elettrica mediante l'utilizzo di anodo, catodo ed elettrolita. Si fa notare che questo sistema è l'unico ad essere in grado di convertire l'energia senza passaggi intermedi, si prenda in esempio una centrale termoelettrica in questo sistema il carburante è trasformato in energia termica, la quale è successivamente trasformata in energia meccanica ed infine in energia elettrica.

La reazione che avviene all'interno della singola cella avviene tra due elettrodi formati da materiali A e B, differenti e separati tra di loro ed un elettrolita. La separazione tra anodo e catodo può essere ottenuta in due modi: immergendo gli elettrodi in un ponte salino, che è una soluzione inserita solitamente in un tubo che permette il passaggio degli ioni da una parte all'altra della cella, metodo solitamente utilizzato in applicazioni di laboratorio; oppure utilizzando un materiale poroso imbevuto con la soluzione salina che funge da separatore. Quest'ultima configurazione permette di occupare meno spazio rispetto al ponte salino e permette in primo luogo il passaggio degli ioni attraverso le due soluzioni ed in secondo luogo la riduzione della velocità con cui anolita¹ e catolita² si mescolano. L'elettrolita, cioè il mezzo attraverso il quale le cariche si spostano tra i due elettrodi, è una soluzione contenente un sale, un acido o una base di qualche tipo che fornisce ioni positivi e negativi, rispettivamente chiamati cationi e anioni.[6]



Si consideri inizialmente che non ci sia collegamento elettrico esterno tra i due elettrodi formati dai metalli A e B, i quali immersi nella soluzione di elettrolita iniziano parzialmente ad ossidarsi e ridursi come riportato in 2.1 e in 2.2, e durante questo processo i due metalli disciolgono ioni nell'elettrolita e si vanno a depositare sulle superfici dei materiali elettronici nell'anodo in questo caso. A causa della velocità differente con cui le due reazioni avvengono, catodo e anodo hanno una densità di elettroni diversa; in particolare l'anodo è il terminale con maggiore densità di elettroni e il catodo quello con minore densità di elettroni.

¹ Anolita: elettrolita che viene a contatto con l'anodo

² Catolita: elettrolita che viene a contatto con il catodo

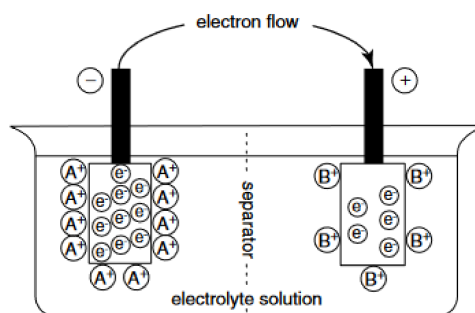


Figura 2.2: Cella elettrochimica [6]

Una volta collegati i due elettrodi con un collegamento elettrico esterno, come riportato in figura 2.2, si ha un flusso di elettroni dal catodo all'anodo. Durante questo processo il sistema formato da elettrolita ed elettrodo cerca di mantenere costante la densità di elettroni che il materiale inizialmente aveva senza collegamento elettrico; dunque, il materiale A andrà di nuovo incontro alla reazione di ossidazione mentre il materiale B andrà incontro alla reazione di riduzione come riportato in 2.1 e 2.2.

Questo processo si ferma una volta che il materiale A si è completamente sciolto o quando tutti gli ioni di B sono precipitati nell'elettrolita.

2.4 PARAMETRI FONDAMENTALI DELLE BATTERIE

A causa degli svariati usi delle batterie, dei requisiti e delle diverse condizioni in cui vengono utilizzate queste ultime, sono necessari numerosi tipi di batterie e design, i quali hanno la migliore resa se rispettano specifiche condizioni di utilizzo.

La batteria ideale dovrebbe essere in grado di lavorare in qualsiasi condizione, mantenendo inalterata la sua performance, avere un costo molto basso e con una quantità di energia molto elevata se non infinita. In realtà le batterie non sono in grado di lavorare al di fuori di un certo range di temperature e hanno capacità molto basse il che non permette, ad esempio nel caso di batterie per auto elettriche, di avere grandi autonomie. Inoltre, le batterie non possono essere ricaricate all'infinito e dopo un certo numero di cicli di scarica e carica devono essere sostituite. A fronte di tutti questi elementi analizzati, risulta necessario individuare dei parametri fondamentali che rendano possibile scegliere la batteria più adatta allo specifico campo di utilizzo; di seguito vengono descritti i parametri fondamentali

di una batteria.

2.4.1 Tensione

In una batteria si hanno dei valori di tensione, riferiti alla tensione tra morsetti, che ne definiscono la tensione nominale e la tensione di *cut-off*. La tensione nominale è la tensione di riferimento della batteria: va fatto notare come la tensione nominale dipenda dai materiali con i quali la cella è realizzata e da come le varie celle sono collegate tra loro all'interno della batteria (serie o parallelo).

Per quanto riguarda la tensione di *cut-off*, è invece la minima tensione ammissibile, alla quale la batteria viene considerata scarica.

Sono proprio questi due valori fondamentali di tensione che ci permettono di valutare lo stato di carica della batteria, noto anche come *state of charge*, e lo stato di salute della batteria, *state of health* che verranno di seguito trattati

2.4.2 Capacità

La capacità di una batteria va a definire la quantità di energia che è possibile immagazzinare nella batteria e viene misurata in Ah e quantifica dunque quanto tempo una batteria dura ad una specifica corrente di scarica.

Il valore della capacità è calcolato solitamente a temperatura ambiente con la formula 2.3, alternativamente espresso in Wh come in 2.4

$$C_t = \int_0^t i(t) \delta t \quad (2.3)$$

$$C_t = \int_0^t e(t) i(t) \delta t \quad (2.4)$$

Bisogna tenere conto che questo fattore deve essere contestualizzato alla temperatura alla quale va ad operare la batteria, perchè dipendente molto da quest'ultima. Si intuisce facilmente il motivo per il quale la capacità sia strettamente dipendente dalla temperatura come illustrato in 2.3.

Ricordando come detto in 2.3, l'elettrolita è una soluzione, quindi è possibile che questa, a basse temperature, si geli diminuendo conseguentemente la capacità della batteria. Altresì in caso di alte temperature la capacità della batteria aumenta, ma

a pari passo con il rischio di esplosione della stessa, come verrà poi trattato in 2.4.9.

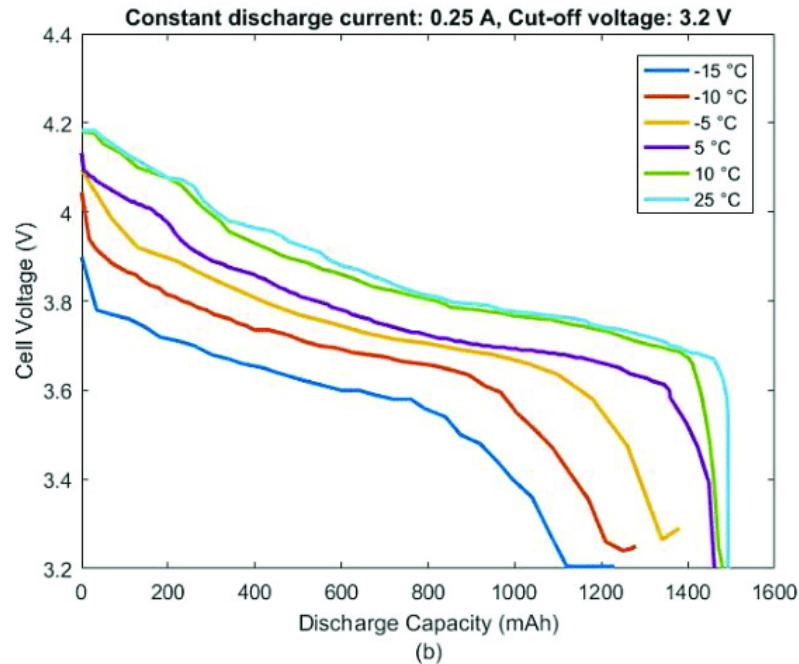


Figura 2.3: Caratteristica capacità temperatura di una batteria agli ioni di litio

Per mitigare i problemi dovuti al funzionamento a basse temperature, alcuni veicoli (e.g Tesla) preriscaldano il pacco batterie in modo che quest'ultimo sia alla temperatura corretta di funzionamento. Si può capire come questa soluzione sia subottimale dal momento che per riscaldare la batteria, bisogna spendere energia delle batterie; proprio per questo motivo e per minimizzare i rischi di esplosione successivamente verranno trattate le batterie allo stato solido, le quali impiegano un elettrolita solido che permette di minimizzare i problemi qui evidenziati.

2.4.3 Densità di Energia

La densità di energia, come accennato nel capitolo 1, è un valore estremamente importante per capire quanta energia è contenuta in una batteria in relazione al suo peso. Per calcolare questo valore è necessario conoscere la tensione nominale V della batteria, la sua capacità C ed il peso complessivo M , da cui per la 2.5 si ottiene, in questo caso, μ la densità di energia gravimetrica della batteria.

$$\mu = \frac{V * C}{M} \quad [Wh/kg] \quad (2.5)$$

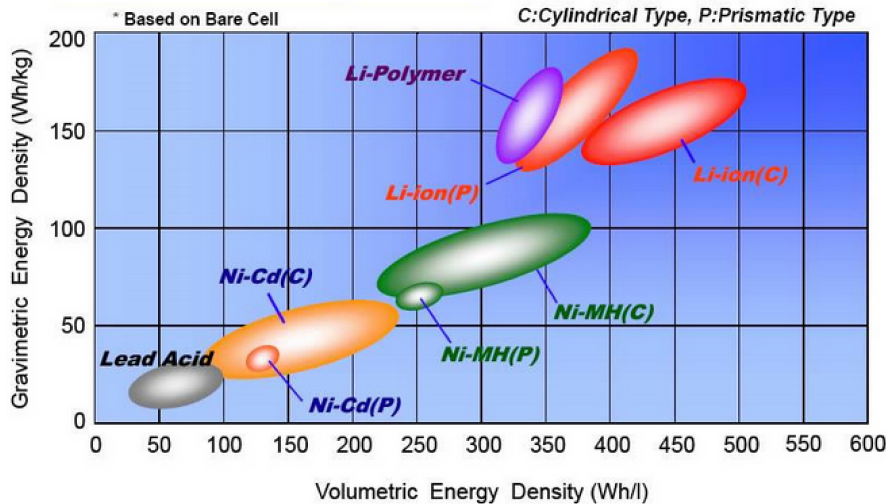


Figura 2.4: Densità energetica di vari tipi di celle elettrochimiche [NASA]

Nel caso di veicoli elettrici questo parametro va assolutamente considerato, in quanto il peso delle batterie va ad influire sulla massima autonomia del veicolo, che deve trascinare anche il peso aggiuntivo delle batterie. Per diminuire l'incidenza di questo fattore sull'autonomia complessiva dell'automobile si possono usare batterie con densità energetica maggiore, viene riportato in un grafico 2.4 che descrive sia la densità energetica, sia quella volumetrica di vari tipi di celle elettrochimiche. Si può confermare il motivo per cui le batterie agli ioni di litio siano, attualmente, le più usate in ambito *automotive*. Grazie alle loro caratteristiche, si intuire che queste ultime, a parità di energia, pesino meno ed occupino meno spazio, proprio perchè hanno maggiore densità volumetrica rispetto alle altre batterie.

2.4.4 Tensione di Scarica

La tensione di scarica è il parametro che descrive qual'è la tensione disponibile ai capi dei morsetti della batteria quando questa si sta scaricando.

La tensione disponibile, infatti, diminuisce durante la scarica. L'andamento può essere riportato in un grafico e dipende

dalla natura delle reazioni elettrochimiche che avvengono durante la fase di scarica della batteria. Idealmente la tensione ai terminali si porta a zero quando tutta l'energia immagazzinata viene consumata. Ad esempio, la batteria agli ioni di litio ha una caratteristica per la gran parte piatta per poi crollare quando l'energia immagazzinata è quasi nulla.[8]

2.4.5 *State of Charge*

Al fine di conoscere l'autonomia della batteria si può valutare lo *state of charge* o in breve SoC, valore in percentuale che va da 0% corrispondente alla batteria completamente scarica, o richiamando ciò che è stato visto in 2.4.1 quando la batteria ha raggiunto la tensione di *cut-off*, a 100% con la batteria completamente carica. Alternativamente si può definire la profondità di scarica, conosciuta anche con l'acronimo di *DoD* (*depth of discharge*), che è il complemento a uno dello SoC.[10]

Lo SoC non è facilmente calcolabile direttamente e ne consegue la necessità di andarlo a stimare con le seguenti tecniche:

- chimicamente andando a misurare il pH dell'elettrolita, che durante la fase di scarica varia. Tramite una *look-up table* di valori noti viene poi stimato lo SoC.
- convertendo le misurazioni di tensione della batteria, usando la caratteristica vista in 2.4.4 che deve essere nota a priori, in SoC. Si evidenzia che la precisione di questo metodo varia a seconda della temperatura, del rateo di scarica e dello stato di salute della batteria. Tenendo conto di tutte queste non idealità si può compensare l'errore di stima dello SoC.
- utilizzando il metodo di integrazione della corrente, dove la capacità residua della batteria viene calcolata misurando la corrente in entrata (carica) o in uscita (scarica) dalla batteria, tramite un sensore di corrente e integrandola nel tempo.

Il valore di riferimento del flusso di carica è quello che si ha quando la batteria è completamente carica. Lo SoC si ottiene sottraendo il flusso di carica netto dal valore di riferimento. Questo metodo, noto come metodo di Coulomb, fornisce una maggiore precisione rispetto alla maggior parte delle altre misurazioni SoC poiché misura direttamente il flusso di carica. Tuttavia, ha ancora bisogno

di una compensazione per tenere conto delle condizioni operative, come con il metodo basato sulla misurazione della tensione precedentemente trattato.

- utilizzo di reti neurali (metodo più recente) che permettono di tener conto dei numerosi fattori in gioco per la determinazione dello SoC. In questo caso la stima dello SoC è migliore, quanto migliore è l'algoritmo usato per calcolare i pesi dei singoli neuroni.

2.4.6 *State of Health*

Se con lo SoC si va a stimare l'autonomia di una batteria con lo *State of Health*, in breve SoH, si va a valutare lo stato di salute della batteria e la capacità di quest'ultima di fornire energia rispetto ad una batteria nuova.

Lo SoH si va a misurare per avere un'indicazione sullo stato di vita della batteria, la quale, a causa di danni causati da cambiamenti chimico-fisici irreversibili, va a diminuire la propria capacità di fornire energia.

Visto che lo SoH non può essere valutato tramite la misura diretta di parametri della batteria, come visto per lo SoC in 2.4.5, la valutazione dello SoH viene interpretata in modi differenti. Visto inoltre che lo SoH è dipendente dalle condizioni della batteria nuova, il sistema di stima dello SoH deve registrare le condizioni iniziali di funzionamento della specifica batteria; un possibile metodo è quello di contare quante scariche e cariche della batteria sono avvenute, tenendo conto che le sole condizioni iniziali non prendono in considerazione tutti quegli episodi di carica-scarica dovuti a condizioni avverse, come ad esempio, un utilizzo a basse temperature[11].

Anche questo parametro è importantissimo per le applicazioni delle batterie sui veicoli elettrici, le quali subiscono forti stress termici e devono subire molti cicli di carica e scarica. Una batteria non in grado di durare per un tempo utile renderebbe in primo luogo l'utilizzo dei veicoli elettrici inutile e in secondo luogo contribuirebbe ad aumentare anziché diminuire l'inquinamento a causa della necessità di smaltire le batterie non più utilizzabili, andando così contro gli obiettivi ambientali ed ecosostenibili dei veicoli elettrici.

2.4.7 Autoscarica

Con autoscarica si intendono tutte le perdite di capacità che avvengono a causa di reazioni chimiche parassitiche. Questo fenomeno è anche conosciuto come ritenzione di carica. A volte è citato come tasso di perdita di capacità per una certa unità di tempo, solitamente mesi o anni, che rappresenta il tempo necessario affinché lo stato di carica della batteria si deteriori a un livello di uscita minimo specificato dal produttore. Questo fenomeno, inoltre, può essere non lineare: solitamente è veloce all'inizio e più lento con il passare del tempo.

Il tasso di autoscarica è legato alle componenti chimiche della batteria, al design della cella, alla purezza dei materiali utilizzati, alla profondità di scarica e alla temperatura; facendo notare, inoltre, che solitamente maggiore è la temperatura, maggiore è il tasso di autoscarica[8].

Vengono ora riportati in tabella 2.1 contenente i tassi di autoscarica delle tecnologie fino ad oggi utilizzate.

Tipo di cella	Tasso di autoscarica
Piombo acido	15% - 20% al mese
Nichel-metallo idruro(NiHM)	12% - 25% al mese
Ioni di litio	2% - 5% al mese

Tabella 2.1: Tasso di autoscarica di vari tipi di celle

2.4.8 Efficienza

L'efficienza è definita come il rapporto tra energia convertita ed energia utilizzata: si può notare che la carica (Q_{carica}) necessaria a caricare batteria è sempre più alta della carica ($Q_{scarica}$) rilasciata durante la fase di scarica[6].

L'efficienza di una batteria può essere quantificata in due modi: tramite l'efficienza di Faraday o tramite l'efficienza energetica.

- Efficienza di Faraday

$$q_{Ah} = \frac{Q_{carica}}{Q_{scarica}} \quad (2.6)$$

- Efficienza energetica

$$q_{Wh} = q_{Ah} \frac{\bar{U}_{scarica}}{\bar{U}_{carica}} \quad (2.7)$$

dove $\bar{U}_{scarica}$ e \bar{U}_{carica} sono rispettivamente i valori medi della tensione ai terminali della batteria durante la fase di scarica e carica.

2.4.9 Sicurezza

Le batterie sono progettate in modo tale da rilasciare l'energia in esse contenuta in modo controllato, e questo dipende da molti fattori. I composti chimici utilizzati e la progettazione meccanica giocano un ruolo importante nel determinare la capacità e l'abilità nel fornire in modo affidabile energia in un'ampia gamma di condizioni ambientali e in lunghi periodi di tempo. Si ricorda infatti, riprendendo il concetto dei veicoli elettrici e ibridi, che questi ultimi lavorano in condizioni estreme, quali ad esempio climi molto caldi, o freddi, o climi molto umidi[8].

Le batterie montate a bordo dei veicoli inoltre hanno anche il rischio di subire danni dovuti ad esempio ad un incidente stradale. Questi rischi possono essere suddivisi nel seguente modo:

- Perdite e fuoriuscite di elettrolita o gas che escono da uno sfiato destinato a rilasciare pressione, lo scoppio della batteria, sfiato di sicurezza o una guarnizione danneggiata. Il gas in eccesso può essere generato all'interno delle batterie come il risultato di normali reazioni degli elettrodi della batteria o attraverso una reazione chimica parassita.
- Rotture con un rilascio considerevole di elettrolita, gas o materiale solido si verificano attraverso prese d'aria, guarnizioni o la custodia della batteria che, ad esempio, può essere bucata da un frammento di metallo della macchina.
- Surriscaldamento che si verifica quando viene prodotto calore da reazioni interne, come il contatto diretto tra elettrodo positivo e negativo (cortocircuito), o durante la carica o la scarica rapida. Per diminuire i rischi di surriscaldamento, molto spesso le batterie sono raffreddate tramite sistema apposito o inserite all'interno di liquido per aumentare la dissipazione termica.

- Esplosione con la rapida distruzione della batteria che porta a un rapido rilascio di gas, schegge e, talvolta, fuoco con conseguente rischio per gli occupanti e tutti le persone vicine al veicolo. Un'esplosione può essere classificata come deflagrazione (esplosione a bassa pressione) o detonazione (esplosione ad alta pressione). Le esplosioni di solito si verificano quando avviene un cortocircuito interno o esterno. Una fonte di calore o una scintilla crea le condizioni per una reazione esotermica (di rilascio di calore) tra i materiali degli elettrodi della batteria.
- *Thermal runaway* La velocità delle reazioni chimiche di solito aumenta in modo esponenziale con la temperatura. Il calore derivante da reazioni interne, come una scarica rapida dovuta al contatto diretto tra materiali degli elettrodi, fonti di calore esterne, sovraccarico o scarica eccessiva forzata, è la causa dell'aumento della velocità delle reazioni chimiche. Man mano che le reazioni chimiche procedono, può essere generato più calore che, a sua volta, aumenta ancora di più la velocità delle reazioni chimiche. Se la velocità di generazione del calore è sufficientemente alta, la velocità delle reazioni chimiche aumenterà rapidamente, generando ancora più calore che accelererà in modo incontrollabile le reazioni chimiche che potrebbe portare all'esplosione della batteria.

[6, 8]

BATTERIE ALLO STATO SOLIDO

3.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo si vanno ad analizzare le batterie allo stato solido, in particolare si illustreranno le tecnologie attualmente adottate, i processi produttivi di queste ultime ed i relativi costi di produzione ed infine si confronterà la produzione delle batterie al litio con quella delle batterie allo stato solido.

3.2 BATTERIE ALLO STATO SOLIDO

Le batterie allo stato solido nascono per superare le limitazioni che le attuali batterie hanno[5], soprattutto per quanto riguarda le batterie agli ioni di litio, che ad oggi sono largamente impiegate. Le problematiche che portano alla ricerca di nuove tecnologie per lo stoccaggio di energia sono ad esempio: la perdita di performance della batteria a causa di continui cicli di carica e scarica, i rischi dovuti all'infiammabilità dell'elettrolita[3, 5, 9] e la complessità nella produzione su larga scala rende difficile tener fronte alla diffusione dei veicoli elettrici [5].

Le batterie ad oggi impiegate, come ad esempio le batterie agli ioni di litio, sfruttano un elettrolita liquido per trasferire gli ioni di litio da e verso il catodo e l'anodo. Tuttavia l'elettrolita risulta essere alla base delle limitazioni che le attuali batterie devono affrontare; infatti l'impiego di un elettrolita liquido ha come maggiore svantaggio la possibile formazione di dendriti di litio all'interno della batteria i quali aumentano la possibilità di esplosione della batteria[5].

Per risolvere i problemi sopra citati, l'elettrolita solido è stato sostituito da un elettrolita solido posizionato tra anodo e catodo. Questo è il principio su cui si basano le batterie allo stato solido. L'utilizzo di un elettrolita solido inoltre porta a molti vantaggi, il più importante, nel caso del settore automotive, è la maggiore densità di energia che si riesce ad immagazzinare all'interno di una batteria allo stato solido rispetto ad una batteria agli ioni di litio [5, 9]. Altri vantaggi che l'impiego di elettroliti solidi porta sono: la riduzione del peso complessivo, un'auto-scarica molto bassa ed un'usura molto bassa[5], tutti quanti fat-

tori molto importanti per il settore *automotive* se si tiene conto a quanto la mobilità elettrica stia diventando predominante.

3.2.1 *Confronto tra le strutture di batterie agli ioni di litio e batterie allo stato solido*

Si vanno ora a confrontare le strutture delle batterie agli ioni di litio e delle batterie allo stato solido al fine di evidenziare i vantaggi portati dall'impiego di quest'ultime rispetto alla controparte agli ioni di litio.

Una cella di una batteria agli ioni di litio, raffigurata in 3.1, è costituita da tre elementi: due elettrodi porosi, che vanno a formare anodo e catodo, ed un separatore poroso imbevuto con un elettrolita liquido. Gli elettrodi inoltre sono collegati ad un collettore di corrente, che permette poi di connettere le varie celle al fine di formare la batteria. Come detto in 3.2, i problemi che le batterie agli ioni di litio hanno sono dovuti all'impiego di elettroliti liquidi, che non solo rendono la batteria meno sicura, ma anche rendono la produzione di quest'ultima molto costosa a causa delle lunghe procedure produttive a cui sono sottoposte; come ad esempio la fase di degassificazione[4, 9].

Nelle batterie allo stato solido, raffigurata in 3.1, l'elettrolita, invece si comporta come isolante elettrico e conduttore ionico allo stesso tempo[9]. Così facendo, l'impiego di un elettrolita solido che agisce come barriera fisica per i dendriti di litio, è possibile impiegare il litio metallico come materiale per l'anodo che consente di aumentare la densità di energia volumetrica fino al 70% rispetto alle batterie agli ioni di litio che impiegano materiali convenzionali(ad esempio la grafite) [3, 4, 9].

Nelle batterie agli ioni di litio l'elettrolita liquido ha la funzione di connettere tutti i componenti che sono all'interno della batteria; dunque tutte le celle risultano essere connesse in parallelo. Al contrario, in una batteria allo stato solido l'elettrolita permette la connessione dei singoli componenti all'interno della cella. Questa differenza permette un facile impilamento in serie[4, 9], dove le singole celle di una batteria allo stato solido sono collegate in serie da uno strato isolante agli ioni di litio [9]. Il collegamento in serie permette così di aumentare la tensione di una cella della batteria e di ottimizzare lo spazio occupato complessivamente dalla cella [4, 9].

Infine le batterie allo stato solido, a differenza di quelle agli ioni di litio, non hanno bisogno di un sistema di raffreddamento sia perchè non contengono componenti organici infiamma-

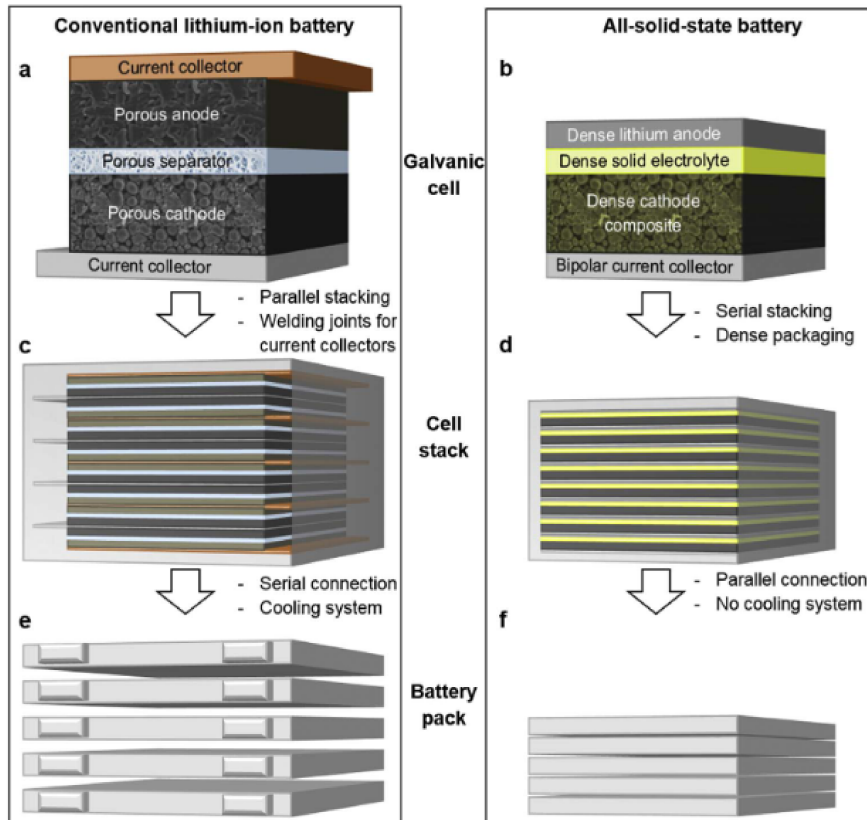


Figura 3.1: Confronto tra la struttura di una batteria agli ioni di litio (sx) e la struttura di una batteria allo stato solido (dx) [9]

bili [9] sia perchè temperature più alte portano piuttosto ad una maggiore conducibilità all'interno della batteria [3, 9], parametro di fondamentale importanza che verrà analizzato in 3.3.

3.3 REQUISITI PER LA PRODUZIONE SU LARGA SCALA DELLE BATTERIE ALLO STATO SOLIDO

Le batterie allo stato solido nascono per sopperire ai nuovi bisogni del settore della mobilità elettrica. È necessario infatti che le batterie impiegate abbiano capacità elevate in modo da permettere di avere maggiore autonomia di viaggio; anche se si ribadisce ci che è stato detto in 1 dove si faceva notare che nella maggior parte dei viaggi si percorrono tra i 50 e i 100km al giorno. Nel settore *automotive* in questo momento vengono utilizzate le batterie agli ioni di litio (LIB), le quali hanno un costo di circa 150\$/kWh[9] ma che probabilmente hanno già raggiunto il massimo limite teorico di densità di energia [3].

Questo pone una sfida sostanziale alle batterie allo stato solido (SSB), che devono al fine di risultare competitive, avere un prezzo paragonabile alla controparte LIB. Per riuscire a raggiungere questo traguardo è necessario andare a studiare meticolosamente il processo produttivo, in modo da individuare un processo che permetta di contenere gli scarti produttivi e di valutare se processi produttivi già usati per produrre le LIB possano essere adattati alla produzione delle SSB. Questa analisi porta ad una diminuzione dei costi sia per il fatto che con processi produttivi migliori si ha una diminuzione degli scarti produttivi, sia per il fatto che tutte le tecnologie e conoscenze già utilizzate nella produzione delle LIB[9] possono essere trasportate nella produzione delle SSB diminuendo i costi di investimento iniziale e i costi per la formazione del personale.

La produzione su larga scala delle SSB, dopo aver superato la sfida dei costi di produzione, è molto vantaggiosa rispetto alla controparte delle LIB fondamentalmente per le due proprietà delle SSB introdotte in 1: sicurezza e maggiore densità di energia[3, 9].

Nella sezione 3.4 vengono fatte considerazioni su i requisiti che si devono raggiungere al fine di ottenere delle SSB con le migliori prestazioni possibili

3.4 REQUISITI PER I COMPONENTI DELLA BATTERIA ALLO STATO SOLIDO

Nel settore automobilistico è necessario, per le attuali esigenze, che i pacchi batteria raggiungano densità volumetriche di 800 Wh/l e gravimetriche di 300 Wh/kg giocano dunque un peso importante i requisiti richiesti sui materiali.

I requisiti tecnici dei materiali, inoltre, devono permettere la produzione su larga scala. Questi ultimi sono: lo spessore dei vari strati di elettrolita, catodo e anodo; il grado di porosità dei vari strati, le proprietà chimico-fisiche dei materiali e la loro reattività con l'ambiente[9].

Per ottenere una produttività molto alta è consigliato in [9], di utilizzare dei processi continui come quello *roll-to-roll*, dove in input si hanno i fogli dei vari componenti della cella e in output si ha un rotolo continuo formato dai vari componenti stratificati tra loro. In questo caso le proprietà di flessibilità e elasticità dei materiali giocano un fattore molto importante, in quanto solo materiali flessibili possono utilizzare questo processo produttivo.

Si fa notare che tutti i requisiti riportati in questa sezione, non devono essere visti come un insieme di requisiti necessari che devono essere applicati in ogni tipo di produzione, piuttosto devono essere visti come delle linee guida che vanno declinate a seconda della tipologia di produzione scelta.

Un parametro che invece risulta di fondamentale importanza per l'ottenimento di alte densità energetiche, è lo spessore dello strato dell'elettrolita solido che determina la massima densità di energia ottenibile. Lo spessore deve essere il più basso possibile, perchè le batterie allo stato solido, a differenza delle LIB, non avendo un elettrolita allo stato liquido l'area di contatto tra ed elettrolita ed elettrodi è più bassa che porta a prestazioni peggiori [3]. È necessario dunque sviluppare elettroliti con conducibilità molto alte e con spessori molto bassi in modo da sopperire a questa limitazione delle SSB [3, 9]. Spessori dell'ordine di $30\mu\text{m}$ sono generalmente sufficienti per ottenere celle di SSB di qualità, tenendo conto che è necessario trovare un compromesso per lo spessore: infatti se spessori più bassi sono in grado di portare ad una maggiore conducibilità all'interno dell'SSB è anche vero che uno spessore più alto garantisce una sicurezza maggiore all'interno della cella, che sollecitata potrebbe criccarsi [9].

Per ottenere un aumento della densità energetica nelle SSB rispetto alle LIB è necessario che sia utilizzato un anodo in litio metallico[3, 5, 9], anche in questo caso lo spessore gioca un fattore importante: utilizzando infatti delle lamine di litio di spessore compreso tra i $10\mu\text{m}$ e $30\mu\text{m}$ si riescono ad ottenere densità gravimetriche e volumetriche competitive. Bisogna evidenziare però che questi livelli di spessore non sono ottenibili. Gli attuali processi produttivi sono solo in grado di ottenere fogli dello spessore di $50\mu\text{m}$, quasi il doppio del tetto massimo richiesto per ottenere densità di energia competitive. Alternativamente come elettrodi si possono utilizzare materiali già impiegati nella produzione delle LIB come ad esempio la grafite progettandoli in modo che possano garantire la carica e scarica rapida della cella [9].

3.4.1 Elettrolita solido [9]

Al fine di poter utilizzare le SSB a bordo di veicoli elettrici è necessario che l'elettrolita possa operare in una grande varietà di ambienti e sotto a molti tipi di stress, in particolare stress meccanici e stress termici. L'elettrolita infatti deve essere in grado di

operare all'interno di un ampio range di temperatura, altrimenti uno dei maggiori vantaggi delle SSB di avere un elettrolita solido al posto di uno liquido sono inutili. Come discusso nella sezione 3.4 è necessario avere un'alta conduttività dell'elettrolita in modo da contrastare alla minore conduttività che le SSB hanno per design, rispetto alle LIB. I livelli di conducibilità ad ora ottenuti, che permettono una fase di carica e scarica veloce, con elettroliti polimerici sono dell'ordine di 10^{-4} S/cm.

Il maggiore svantaggio portato dall'impiego di elettroliti polimerici è che questi ultimi hanno una bassa conducibilità a temperatura ambiente, rendendo così necessario riscaldarli. Si può notare come questa azione sia controproducente, perché parte dell'energia immagazzinata dovrebbe essere spesa per riscaldare l'elettrolita.

È conveniente che l'elettrolita sia formato da materiali con proprietà plastiche ed elastiche in modo da resistere agli stress meccanici che si hanno in fase di ricarica dove la cella varia la sua forma, e per resistere alle naturali sollecitazioni dovute alle vibrazioni che si hanno durante la fase di marcia del veicolo.

Non da ultimo bisogna, nella scelta dell'elettrolita solido, tenere conto dei costi e la disponibilità nel mercato delle materie prime.¹

3.4.2 *Interfaccia e design della cella*

La cella deve essere progettata in modo da avere la maggior superficie di contatto possibile portandola così ad avere una minore impedenza all'interfaccia tra l'elettrolita solido e gli elettrodi. Quando si progetta una cella, soprattutto se per il settore automobilistico, si desidera avere una cella con una vita utile molto alta, per fare questo bisogna ottenere una stabilità elettrochimica tra elettrolita ed elettrodi. Nel caso specifico per migliorare la stabilità elettrochimica di anodo e catodo si inserisce tra questi e l'elettrolita uno strato polimerico al fine di proteggere tutti gli elementi che compongono la cella, per evitare l'innescio di reazioni chimiche tra i componenti.

¹ In alcuni casi gli elettroliti hanno al loro interno terre rare come ad esempio il lantanio che rendono difficile la produzione su larga scala

3.5 PROCESSI PRODUTTIVI PER LE BATTERIE ALLO STATO SOLIDO

In questo paragrafo verranno esposti i processi produttivi che vengono utilizzati per produrre le SSB. L'analisi dei vari processi produttivi verrà fatta trattando singolarmente la produzione di anodo, catodo ed elettrolita solido esponendo le possibili tipologie di lavorazione che possono essere utilizzate come ad esempio le lavorazioni: ad utilizzo di solventi, ad elevata viscosità e quelle basate sulla lavorazione di polveri.

3.6 PRODUZIONE DELLO STATO DI ELETTROLITA

La produzione dell'elettrolita può essere suddivisa in tre macrofasi, illustrate in figura 3.2: nella prima fase della produzione l'elettrolita in polvere viene mescolato con un legante in modo da ottenere la viscosità desiderata. Una volta finita la fase di miscelazione si passa alla fase della formazione dello strato: in questo caso si può creare uno strato formato dal solo elettrolita, oppure è possibile applicarlo direttamente all'anodo. La seconda opzione risulta la migliore se teniamo conto che maggiore è il grado di compattazione minore è la resistenza all'interfaccia tra elettrodi ed elettrolita solido, consentendo così di produrre batterie di migliore qualità[9]. Una volta completata la fase di formazione dello strato è possibile, come riportato in 3.4.2, applicare uno stato polimerico sull'elettrolita in modo da ottenere una migliore stabilità della cella.

Infine elettrodo ed elettrolita vengono compattati sia per assicurare una densità di energia maggiore sia per evitare che ci siano cortocircuiti tra elettrodo ed elettrolita.

Come si può osservare nella fase di produzione dell'elettrolita solido è molto importante che i processi produttivi siano molto precisi perchè in questa fase produttiva si definiscono alcune proprietà fondamentali della batteria come: densità di energia e resistenza all'interfaccia tra elettrolita ed elettrodi. Qualsiasi tipo di difetto produttivo può portare a cortocircuiti interni, ad esempio dovuti ad un basso grado di compattazione tra elettrolita ed elettrodo, che possono inficiare la sicurezza della batteria. Per diminuire il numero di difetti è dunque necessario lavorare in un ambiente completamente pulito al fine di diminuire il rischio di contaminazione[9].

Vengono ora trattate le varie tipologie di lavorazioni che possono essere impiegate nella produzione dell'elettrolita.

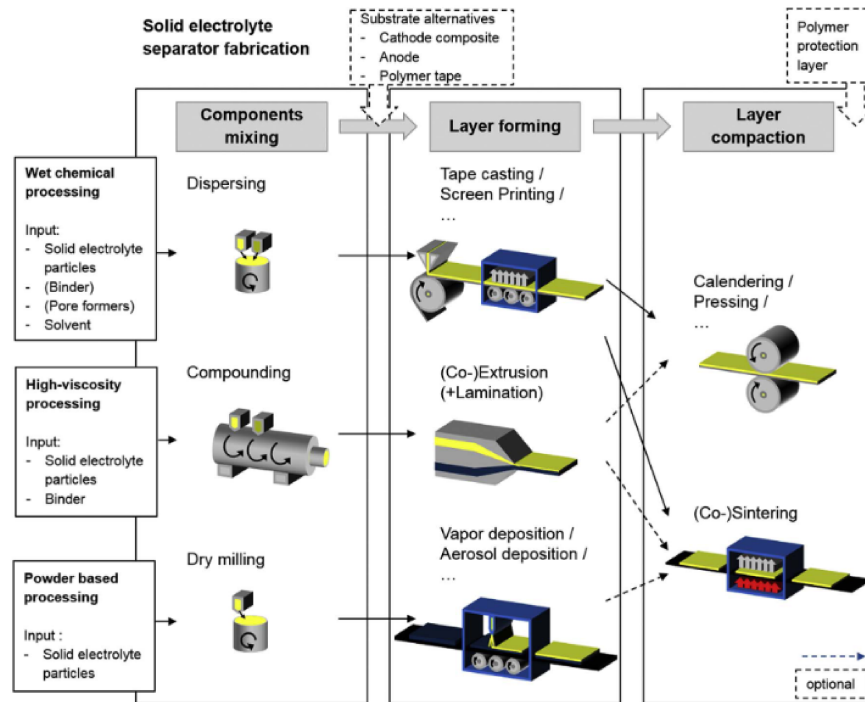


Figura 3.2: Possibili fasi produttive adottate per produrre l'elettrolita solido [9]

3.6.1 Lavorazione con utilizzo di solventi

3.6.1.1 Miscelazione dei componenti

In questo tipo di lavorazione, la polvere di elettrolita viene mescolata con solventi in modo da ottenere un composto omogeneo e con la viscosità richiesta. Per fare questo vengono impiegati dei miscelatori ad alta intensità oppure estrusori a vite, in modo da essere in grado di separare eventuali agglomerati formati [9]. Nella fase di miscelazione è molto importante ottenere un composto omogeneo, in modo che lo strato ottenuto abbia le stesse proprietà chimico fisiche.

A causa dell'utilizzo di solventi è necessario creare delle condizioni di lavoro che non permettano la contaminazione del luogo di lavoro con vapori tossici; proprio per questo motivo si stanno studiando dei processi che utilizzano solo acqua anche se la sostituzione dei solventi organici con l'acqua è contrastata dalla difficoltà di controllare la fase di evaporazione di un composto a base di acqua [3].

3.6.1.2 *Formazione dello strato di elettrolita*

Il composto ottenuto nella fase precedente della produzione vista in 3.6.1.1 viene utilizzato per formare lo strato di elettrolita che può ottenuto utilizzando varie tecniche ad esempio tramite un processo di litografia dove l'elettrolita viene stampato su un substrato o facendo passare il composto all'interno di un imbuto, posizionato sopra al substrato in movimento, in questo caso la distribuzione del composto è controllata dalla forma della parte finale dell'imbuto e il suo spessore invece è determinato dalla velocità con la quale il substrato inferiore si muove. Infine l'elettrolita è inserito in un evaporatore in modo da far evaporare i solventi impiegati.

Si fa notare che nel caso si depositi il composto direttamente sul substrato è necessario che il solvente utilizzato in 3.6.1.1 non reagisca con il materiale che forma il substrato su cui è depresso l'elettrolita [9].

3.6.1.3 *Compattazione dello strato di elettrolita*

Una volta ottenuto lo strato di elettrolita solido è necessario che venga eseguita una compattazione di quest'ultimo, fase che è molto dipendente dai materiali impiegati. Solitamente la fase di compattazione può tramite l'utilizzo di una pressa, tramite un processo di calandratura oppure utilizzando dei trattamenti termici come la sinterizzazione.

Nel processo di calandratura lo strato di elettrolita viene fatto passare sotto a dei rulli che possono essere sia a temperatura ambiente sia essere riscaldati. Applicando una pressione di 360 MPa si riescono ad ottenere buoni livelli di compattazione dello strato, anche se il risultato migliore, in termini di densità e conduttività, può essere ottenuto riscaldando i rulli utilizzati nel processo di calandratura come illustrato in [9]. Il processo di compattazione tramite pressa permette di compattare lo strato a temperatura ambiente con lo svantaggio dell'impossibilità d'uso nel caso di elettroliti contenenti materiali che portano ad un'alta durezza del composto incompatibili con i processi che sfruttano la pressatura [3]. Per i materiali più duri è necessario il processo di sinterizzazione dove lo strato di elettrolita subisce un processo di sinterizzazione dove grazie alle alte temperature (~1100 °C) si riesce ad ottenere un grado di compattazione dello strato molto alto.

Si può notare che i processi di compattazione che forniscono risultati migliori sono quello della calandratura e quello della

sinterizzazione. La calandratura però risulta essere la miglior scelta per una produzione di massa delle SSB questo perchè è una tecnologia già utilizzata nella produzione delle LIB. Il processo di sinterizzazione, anche se porta ad un grado di compattazione dello strato maggiore, ha come limiti sia l'alto costo di produzione dovuto all'alto uso di energia sia le reazioni chimiche con la maggior parte dei componenti utilizzati per fabbricare l'elettrolita solido che vengono causate dalle alte temperature utilizzate. Affinchè quest'ultima tecnica possa essere utilizzata per un range più ampio di materiali è necessario diminuire le temperature e la durata di questo processo [3, 9].

Il vantaggio di questa lavorazione, risiede nel fatto che le tecnologie ed i processi utilizzati sono molto simili a quelli per la produzione delle LIB; consentendo quindi di adattare questi processi per la produzione delle batterie allo stato solido che porta ad un più facile trasferimento di conoscenze e metodologie.

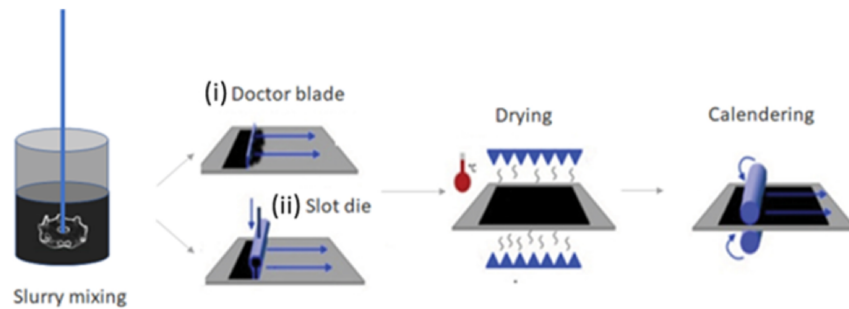


Figura 3.3: Esempio di linea di produzione con lavorazione con utilizzo di solventi[3]

I maggiori svantaggi portati da questa tecnica di produzione illustrata in figura 3.3 sono la necessità di avere una fase di compattazione successiva in modo da garantire un certo grado di compattazione e di adesività tra i livelli[9], l'utilizzo di solventi tossici non solo per gli ovvi problemi portati nella fase di produzione, ma anche perchè l'utilizzo di questi ultimi può portare a reazioni collaterali (ad esempio tra tracce residue di solvente ed il litio metallico) e disomogeneità di concentrazione all'interno dello strato di elettrolita[3].

3.6.2 Lavorazione ad elevata viscosità

Un'alternativa alla lavorazione con l'utilizzo di solventi chimici è la lavorazione ad elevata viscosità che permette di ottenere lo strato di elettrolita solido senza ricorrere all'uso di questi ultimi. Questo porta a molti vantaggi quali la sicurezza dell'ambiente di lavoro, l'assenza di reazioni collaterali con il litio all'interno della batteria e la diminuzione del numero di processi che l'elettrolita solido deve subire[3]. La mancanza di solventi, infatti, rende non necessario il processo di asciugatura dello strato ottenuto come visto in 3.6.1.2 ed inoltre grazie all'elevata densità.

3.6.2.1 Fase di miscelazione dei componenti o fase di compounding

In questa fase, riportata in 3.4, i componenti dell'elettrolita solido, sotto forma di polvere, vengono miscelati ad alte temperature con un legante all'interno di un estrusore a doppia vite; utilizzando tecniche produttive simili già utilizzate nel campo della produzione dei materiali plastici e già applicate nella produzione di elettroliti a base di polimeri.

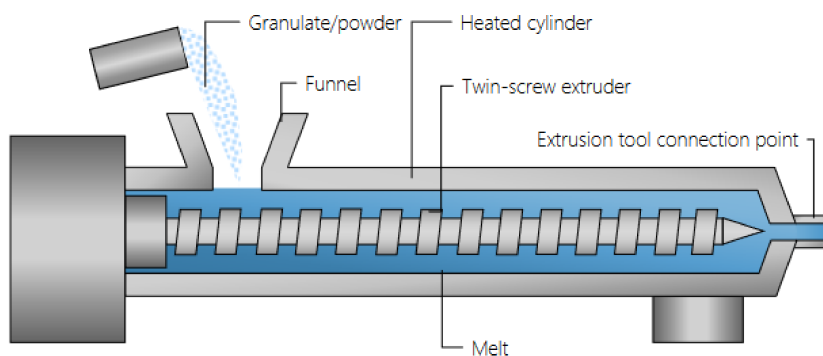


Figura 3.4: Fase di miscelazione ed estrusione dell'elettrolita [4]

3.6.2.2 Formazione dello strato di elettrolita

Una volta ottenuto un composto denso, quest'ultimo viene estruso al fine di ottenere un sottile strato di elettrolita. Alternativamente è possibile co-estrudere l'elettrolita solido con uno dei due elettrodi (anodo o catodo).

I vantaggi derivanti della lavorazione ad elevata viscosità risiedono nella mancanza di solventi che permettono di eliminare una parte di processi produttivi, come ad esempio i processi di sinterizzazione illustrati in 3.6.1.3 che erano la causa principale degli elevati costi di produzione con l'utilizzo di solventi delle SSB [3, 9], portando dunque ad una conseguente diminuzione dei costi di produzione. Lo svantaggio maggiore è che con questa tecnica produttiva si ha una velocità di produzione minore rispetto a quella vista in 3.6.1.

3.6.3 *Lavorazione di polveri*

In questo tipo di lavorazione, la fase di miscelazione consiste semplicemente nel mescolare e polverizzare le particelle di elettrolita solido per mezzo di sfere all'interno di un cilindro rotante. L'obiettivo di questa fase è quello di ottenere una omogeneità tra le particelle di polvere [4].

3.6.3.1 *Formazione dello strato di elettrolita*

Per la formazione dello strato di elettrolita sono le seguenti:

- Deposizione mediante spruzzatura, che avviene in un ambiente sottovuoto permette di ottenere strati di elettrolita molto sottili e di altissima qualità, senza aver bisogno di sinterizzazione. Gli svantaggi legati all'uso di questa tecnica risiedono nel fatto che questo tipo di processo è lento e difficilmente scalabile, rendendo difficile la produzione su vasta scala delle SSB tramite l'utilizzo di questa tecnica [3, 4, 9]
- Rivestimento a spruzzo in gas che permette, al contrario della deposizione mediante spruzzatura, di avere una maggiore resa produttiva. In questo caso le particelle di elettrolita solido sono trasportate su uno degli elettrodi grazie all'utilizzo di un gas [9]. La velocità di quest'ultimo controlla la qualità dello strato che viene prodotto, ne risulta quindi che la maggior sfida in questo tipo di produzione è posta dalla capacità di avere un grande controllo sul flusso di gas utilizzato come mezzo di trasporto per le particelle [3, 9].
- Deposizione utilizzando aerosol di polveri, tecnica che permetterebbe di creare strati di elettrolita densi con velo-

cità di deposizione molto alti; tuttavia essendo una tecnologia ancora giovane non ha portato all'ottenere strati di elettrolita solido con il necessario livello di conduttività[3, 9].

3.7 PRODUZIONE DELL'ANODO

Nella produzione dell'anodo, le possibili fasi di produzione sono riportate in figura 3.5 il materiale che viene più utilizzato è il litio, che grazie alle sue proprietà permette di ottenere la maggior densità energetica all'interno delle SSB, come detto in 3.4. Tuttavia l'utilizzo del litio porta a svantaggi quali la tendenza di generare dendriti, che inficiano sulle prestazioni della batteria, che deve essere evitata dall'elettrolita solido [4]. Inoltre la produzione di fogli di litio risulta difficoltosa sia per le proprietà adesive del litio che ne rendono la produzione difficile, sia l'alta reattività del litio, che reagendo con l'aria, tende a creare uno strato di ossido; risulta quindi necessario che la fase di produzione sia fatta in un ambiente inerte in modo da evitare le reazioni tra aria e litio [4, 9].

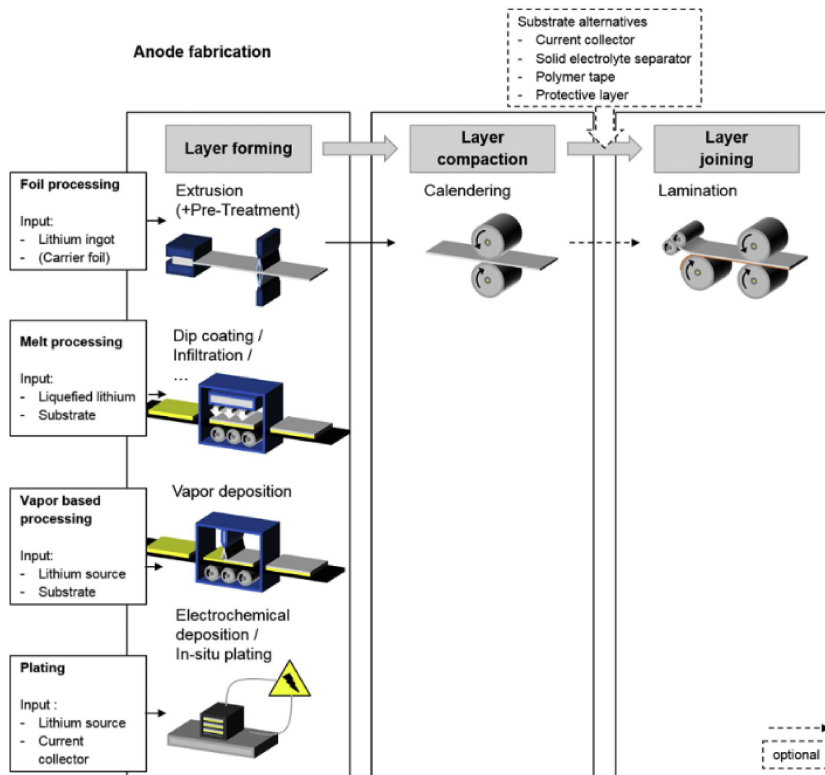


Figura 3.5: Possibili lavorazioni per la produzione dell'anodo [9]

Un'alternativa all'utilizzo del litio è proposta da Heimes et al. in [4], dove si considera l'utilizzo del silicio come componente dell'anodo. Tuttavia l'utilizzo del silicio ha come svantaggio che quest'ultimo tende a variare di molto il proprio volume durante la fase produttiva.

Visto che il litio porta, a livello teorico, la batteria ad avere la massima densità di energia possibile e che quest'ultimo risulta il materiale più adatto per la produzione; si vanno ora a descrivere le varie possibilità di produzione dell'anodo.

3.7.1 *Utilizzo di litio in lamine*

Nel caso di produzione dell'anodo con litio in lamine esistono due possibilità: la prima è quella di comprare i fogli di litio se questi ultimi vengono prodotti nello spessore necessario, tuttavia bisogna sottolineare che comprare i fogli di litio non è più vantaggioso sia quando è necessario avere spessori molto piccoli, per limiti tecnologici visti in 3.4, sia per evitare di avere fogli di litio che hanno al loro interno presenza di strati di ossido che andrebbero ad inficiare sulle prestazioni complessive della batteria[9].

La seconda possibilità è quella di produrre i fogli di litio che permette la riduzione del rischio di formazione di strati di ossido. La produzione dei fogli di litio può essere suddivisa in tre fasi: estrusione, compattazione e accoppiamento dello strato.

3.7.1.1 *Estrusione*

Nella fase di estrusione il litio viene inserito all'interno di un pistone ed estruso fino a formare uno strato omogeneo.

3.7.1.2 *Compattazione*

Una volta estruso lo strato di litio subisce molti passaggi di calandratura per ottenere uno strato con spessore molto basso. Le proprietà di adesività del litio rendono necessario l'uso di lubrificante per evitare di danneggiare lo strato compattato dai rulli utilizzati nella fase di calandratura [4, 9], inoltre come riportato in [4] è necessario utilizzare rulli rivestiti ad esempio con poliacetato per contrastare l'adesività del litio.

3.7.1.3 *Accoppiamento*

Opzionalmente, una volta ottenuto uno strato di litio omogeneo, quest'ultimo può essere direttamente accoppiato con un collettore di corrente, oppure può essere direttamente applicato all'elettrolita solido [9]. Nel caso di accoppiamento diretto con l'elettrolita solido, in questa fase è possibile applicare lo strato polimerico citato in 3.6.1.2 tenendo conto che la maggior parte dei polimeri ha una bassa conducibilità a basse temperature; risulta dunque essere molto importante la scelta dello spessore di quest'ultimo [9].

3.7.2 *Applicazione di litio fuso in atmosfera inerte*

In questo tipo di produzione dell'anodo viene creato un bagno di litio fuso, il quale può essere applicato su una pellicola polimerica andando a formare uno strato omogeneo di litio oppure può essere direttamente applicato all'elettrolita solido. A seconda che l'elettrolita sia poroso o meno il processo di applicazione varia leggermente. In caso di elettrolita poroso il litio fuso viene fatto infiltrare all'interno dell'elettrolita mentre nel caso di elettrolita non poroso il litio viene applicato sulla superficie di quest'ultimo [9].

Questa tecnica produttiva ha come maggiore svantaggio quello dell'impiego di litio fuso, il quale essendo molto reattivo ne rende difficile e pericoloso l'utilizzo.

3.7.3 *Deposizione di vapori di litio su collettore di corrente o su elettrolita solido*

In questo caso il litio viene portato ad ebollizione, all'interno di un ambiente sottovuoto, in modo da permetterne il passaggio allo stato di vapore; il vapore così ottenuto viene diretto o sul collettore di corrente o sullo strato di elettrolita solido [4, 9]. Questa tecnica di produzione permette di avere una deposizione dello strato di litio molto precisa e fina; tuttavia quest'ultima risulta poco utilizzabile su larga scala in quanto la produzione è limitata ed il tempo di produzione è molto alto [4].

3.7.4 *Placcatura*

Un metodo completamente diverso da quelli sopra riportati, è la placcatura elettrochimica che è già stata utilizzata nella

produzione di SSB con strati molto fini.

Tuttavia secondo Schnell et al. in [9], non sono stati creati, per ora, dei sistemi in grado di produrre su larga scala l'anodo per le SSB. Questo tipo di produzione potrebbe ridurre i rischi implicati all'impiego di litio allo stato metallico come visto in 3.7.1 3.7.2 e 3.7.3.

Si va ora ad analizzare, con l'aiuto di [4] e quanto riportato nel paragrafo 3.7, quale dei metodi riportati, di produzione dell'anodo, sia più conveniente per consentire la produzione di massa delle SSB. Si ricorda che l'obiettivo che la produzione deve raggiungere è quello di produrre batterie ad un costo simile a quello delle LIB. Come si può osservare però la produzione dell'anodo risulta essere costosa e le tecniche utilizzate hanno una produzione limitata. La tecnica più promettente, di quelle riportate, è la 3.7.1 soprattutto nel caso che i fogli di litio vengano acquistati già con le caratteristiche necessarie. Questo perché a differenza degli altri metodi il metodo riportato in 3.7.1, pur non potendo contare sulla trasferibilità delle competenze produttive maturate nella produzione di LIB, è l'unico in grado di produrre molto materiale.

3.8 PRODUZIONE DEL CATODO

Si vanno ora ad illustrare le principali tecniche produttive impiegate nella produzione del catodo, riportate in figura 3.6. Queste ultime sono molto simili a quelle già descritte nella produzione dello strato di elettrolita solido in 3.6; vengono infatti riutilizzate le tecniche di lavorazione ad alta viscosità e quelle che utilizzano solventi chimici.

Lo strato ottenuto da queste lavorazioni può essere quindi depositato direttamente sullo strato di elettrolita o alternativamente può essere depositato su un collettore di corrente, che è solitamente formato da uno strato di alluminio [9].

3.8.1 *Lavorazione mediante solventi chimici*

In questa lavorazione, similmente a quella vista in 3.6, i materiali che compongono l'elettrolita vengono miscelati con leganti e solventi, i quali devono essere scelti in modo da evitare che ci siano reazioni tra materiali che compongono la cella, al fine di formare un composto liquido. Successivamente, per formare lo

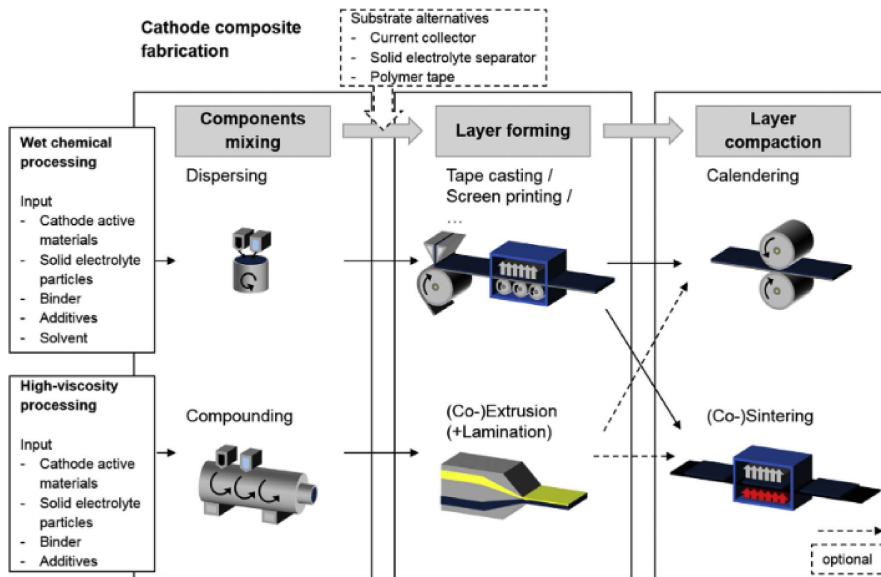


Figura 3.6: Possibili lavorazioni per la produzione del catodo [9]

strato di catodo, si usano le tecniche di rivestimento, maggiormente utilizzate quando lo strato di catodo viene direttamente depositato sul collettore di corrente[9], e litografia, utilizzate invece nel caso lo strato di catodo sia direttamente depositato sullo strato di elettrolita solido[9], utilizzate in 3.6.

Una volta terminato il processo di deposizione, il composto deve essere fatto asciugare in modo da permettere la completa evaporazione dei solventi utilizzati nella fase della miscelazione. Infine lo stato ottenuto viene compattato in modo da ottenere una maggiore adesione tra il catodo e lo strato sottostante (collettore di corrente o elettrolita solido)[9], tenendo tuttavia conto che non tutti i materiali utilizzati nella produzione del catodo sono compatibili alla fase di compattazione, in questo caso quindi si rende necessaria una fase di sinterizzazione dello strato [9].

3.8.2 Lavorazione ad alta viscosità

Similmente a quanto visto in 3.6.2 i materiali vengono miscelati al fine di ottenere un composto flessibile. Successivamente, viene formato lo strato di catodo tramite estrusione. Nel caso lo strato di elettrolita sia formato anch'esso tramite estrusione, risulta conveniente unire le due fasi di estrusione ottenendo quindi uno strato composito[9].

3.9 ASSEMBLAGGIO CELLA

Rispetto alla produzione delle LIB, nella produzione delle SSB alcune fasi produttive non sono esistenti o sono semplificate. Visto che l'elettrolita è solido, nelle SSB le fasi di riempimento e degassificazione, che solitamente richiedono molto tempo per essere completate, non sono necessarie diminuendo così i costi di produzione [4].

3.9.1 *Fase di taglio dei fogli che formano gli elettrodi e l'elettrolita solido*

Finite le fasi produttive illustrate in 3.6 3.7 e 3.8 i vari fogli che formano elettrodi ed elettrolita sono tagliati al fine di ottenere la geometria dello strato desiderata. È possibile che nelle fasi precedenti di produzione di sia deciso di unire più strati assieme, come visto ad esempio in 3.8.2. In questo caso aumenta il rischio di cortocircuiti a causa della molto probabile contaminazione degli strati che formano la batteria durante la fase di taglio[9].

Visto che è necessario che durante la fase di taglio non si abbiano sbavature [4], per diminuire il rischio di cortocircuito, bisogna considerare che gli strumenti di taglio sono sottoposti a grande usura in quanto i materiali utilizzati nella produzione delle batterie sono abrasivi[9]. Una possibilità è quella di utilizzare lame in ceramica che hanno minore bisogno di affilatura; tuttavia al fine di avere una produzione più flessibile ed un taglio più preciso è necessario utilizzare il taglio laser[4, 9]. Anche il taglio laser ha degli svantaggi: il principale è che se utilizzato ad un'energia troppo alta può, durante il taglio, fondere i vari strati connettendoli così elettricamente e portando al rischio di cortocircuiti[4]. Nel caso siano impiegati materiali che, dopo la fase di formazione dello strato, necessitano di una fase di sinterizzazione è conveniente eseguire la fase di taglio prima tenendo conto dell'eventuale ritiro del materiale durante la fase di sinterizzazione[9].

3.9.2 *Impilamento celle elementari*

Le batterie allo stato solido, al contrario degli altri tipi di batteria che solitamente vengono prodotti avvolgendo i vari strati, possono soltanto essere prodotte impilando i vari fogli di elettrolita, anodo e catodo a causa dell'alta rigidità flessionale

di questi ultimi. Finora questa fase produttiva, per nel caso di SSB in grande formato, è stata fatta in maniera manuale. Per automatizzare il processo di impilamento in [4] viene proposto l'utilizzo di pinze manipolatrici, che tuttavia l'utilizzo di pinze manipolatrici ha come svantaggi principali la velocità di processo e la precisione di posizionamento dei vari fogli.

3.9.3 *Pressatura contatto e confezionamento*

Una volta impilati i vari strati vengono pressati e riscaldati in modo da garantire il massimo contatto tra i vari strati; la fase di riscaldamento inoltre può essere utile a far evaporare i residui di legante utilizzati nelle precedenti fasi di produzione aumentando così le prestazioni della batteria. Infine, nel caso di stack bipolare all'interno della cella, vengono saldati tra loro solo i due collettori di corrente più esterni e la cella inserita all'interno di un involucro in modo da isolare la cella dall'esterno[4, 9].

3.10 CONFRONTO LINEA DI PRODUZIONE BATTERIE ALLO STATO SOLIDO E BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

In 3.5 sono state illustrate più tipologie di produzione per le batterie allo stato solido, si vuole ora valutare la fattibilità di queste ultime in ottica di produzione su larga scala delle batterie allo stato solido.

L'impiego di un elettrolita solido risulta essere allo stesso tempo uno dei maggiori vantaggi e svantaggi delle batterie allo stato solido. Questo perché permette di ottenere densità di energia immagazzinata maggiore rispetto alla controparte delle batterie agli ioni di litio. Allo stesso tempo però porta a delle limitazioni che poi si vanno a riflettere sulla complessità dei processi produttivi e dei costi di produzione, una tra queste la limitata conduttività all'interfaccia dell'elettrolita. Risulta quindi necessario su questo fronte che le ricerche future si concentrino maggiormente su la ricerca di materiali che siano in grado di minimizzare questi svantaggi[3, 9]; considerando che non esiste nemmeno una classe di materiali in grado di eliminare tutte le problematiche di produzione poiché quelli che hanno le migliori prestazioni in un certo ambito solitamente mancano di caratteristiche in altri ambiti [3].

Un'altra grande sfida è data dal fatto che in primo luogo tutte le tecniche produttive proposte non sono mai state applicate in

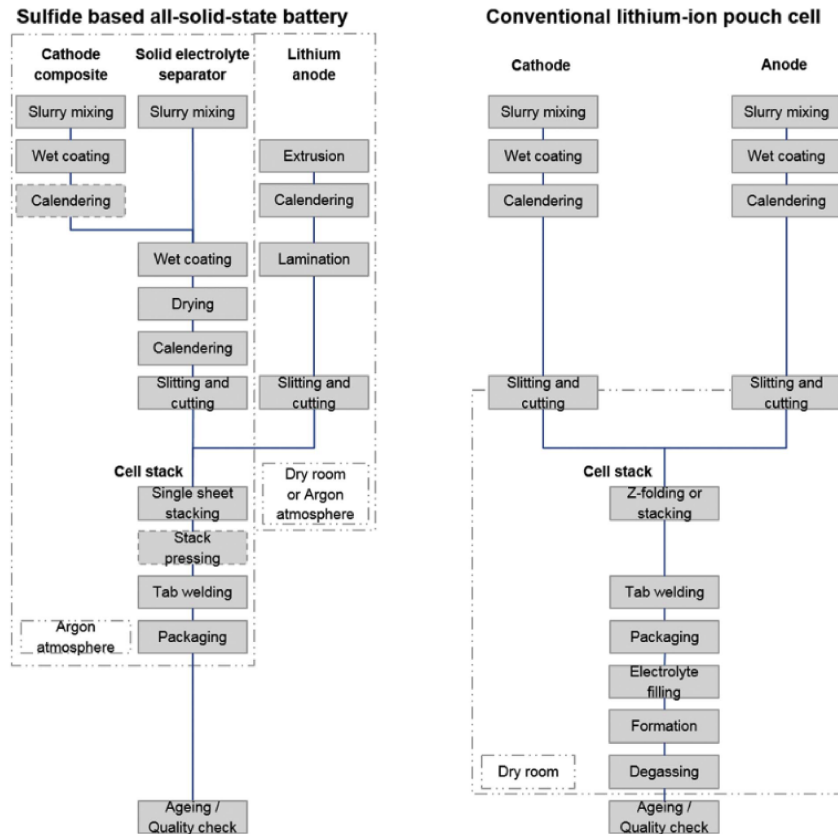


Figura 3.7: Comparazione tra produzione batterie allo stato solido e batterie agli ioni di litio [9]

ambito industriale, ma sono state elaborate in ambito sperimentale che non sempre tengono in conto la scalabilità dei processi industriali[9]; e che in secondo luogo i processi produttivi sono altamente dipendenti dai materiali utilizzati[3, 9]. Un esempio di questo si può vedere in 3.7.3, dove le tecniche produttive assicurano la massima qualità della lavorazione tuttavia impiegando processi molto lunghi e molto costosi. Per essere in grado di produrre maggiori quantità di batterie, è necessaria la ricerca di materiali e processi meno costosi.

Creare processi produttivi che possano essere utilizzati nella produzione di massa delle batterie allo stato solido, non è difficile se si sfrutta l'imponente background di conoscenze derivante dalla produzione di batterie agli ioni di litio [3, 4, 9]. Una possibile soluzione risulta infatti quella di adattare le linee produttive già utilizzate per la produzione, come illustrato in figura 3.7, delle LIB, consentendo così di abbattere i costi dovuti alla creazione di nuove linee produttive e trasferire le conoscenze maturate nel campo della produzione delle LIB in modo da

velocizzare il processo di adozione su larga scala delle batterie allo stato solido.

In Schnell et al.[9] è proposta una possibile linea produttiva, illustrata in 3.7, dove sono stati selezionati i processi produttivi delle SSB in modo da corrispondere il più possibile a quelli utilizzati nella produzione delle LIB.

I vantaggi portati dall'impiego su larga scala di batterie allo stato solido anche se non ancora propriamente affermate sul mercato, dopo le considerazioni fatte all'interno di questa ricerca, giustificano la produzione di quest'ultime anche se con costi maggiori rispetto alla controparte agli ioni di litio, a causa della mancanza di processi produttivi consolidati e testati, i quali però possono essere mitigati applicando ad esempio le tecniche viste in 3.10.

CONCLUSIONI

In questo elaborato si sono affrontate le tematiche di immagazzinazione energetica nel settore *automotive*, nel quale le attuali tecnologie di immagazzinazione hanno ormai raggiunto il limite massimo di densità di energia gravimetrica e volumetrica. Inizialmente sono stati illustrati i parametri fondamentali che descrivono una batteria, successivamente dopo una descrizione della struttura della batteria allo stato solido si sono illustrate possibili tecniche di produzione di queste ultime, illustrando le tecniche produttive che più si avvicinano alle tecniche usate per produrre le batterie agli ioni di litio in modo da rendere l'adozione delle batterie allo stato solido più semplice.

Alla luce delle recenti spinte del settore *automotive* sulla mobilità elettrica, si è reso necessario trovare dei nuovi sistemi di accumulo energetico. Le batterie allo stato solido, sono un possibile sostituto delle batterie agli ioni di litio attualmente usate, infatti come si è illustrato all'interno di questa tesi le batterie allo stato solido hanno alti valori di densità energetica rispetto alla controparte agli ioni di litio e sono più sicure grazie alla mancanza dell'elettrolita liquido. Anche se questa tecnologia risulta un ottimo sostituto delle attuali batterie agli ioni di litio, non risulta esente da svantaggi; i quali sono portati principalmente in primo luogo dall'impiego di un elettrolita solido che porta ad avere una bassa conducibilità all'interfaccia della cella e in secondo luogo dalla mancanza di processi produttivi che possono essere applicati su larga scala, dovuto principalmente alla mancanza di convalida dei processi studiati in laboratorio.

Si può concludere, quindi, che le batterie allo stato solido siano in grado di sostituire le batterie agli ioni di litio. Risulta però necessario, al fine che questo sia possibile, la valutazione la fattibilità tecnica delle tipologie di produzione illustrate ed il continuo studio di materiali innovativi in grado di diminuire gli svantaggi dovuti all'impiego di elettroliti allo stato solido.

BIBLIOGRAFIA

- [1] International Energy Agency. *Electric and Plug-in Hybrid Electric Vehicles*. 2009, p. 52. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1787/9789264088177-en>. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/9789264088177-en>.
- [2] R C Agrawal e G P Pandey. «Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview». eng. In: *Journal of physics. D, Applied physics* 41.22 (2008), pp. 223001–. ISSN: 0022-3727.
- [3] Nicola Boaretto, Iñigo Garbayo, Sona Valiyaveetil-SobhanRaj, Amaia Quintela, Chunmei Li, Montse Casas-Cabanas e Frederic Aguesse. «Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing». In: *Journal of Power Sources* 502 (2021), p. 229919. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229919>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321004511>.
- [4] Heiner Heimes, Achim Kampker, Ansgar Hemdt, Christoph Schön, Sarah Michaelis e Ehsan Rahimzei. *PRODUCTION OF ALL-SOLID-STATE BATTERY CELLS*. First Edition. Frankfurt am Main: PEM of RWTH Aachen e VDMA, dic. 2018. ISBN: 978-3-947920-04-4.
- [5] Joo Gon Kim, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung e Sam Park. «A review of lithium and non-lithium based solid state batteries». In: *Journal of Power Sources* 282 (2015), pp. 299–322. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.054>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315002773>.
- [6] Ru-Shi Liu. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and conversion*. 2^a ed. Vol. 1. Wiley-VCH, 2012.
- [7] Hannah Ritchie. *Cars, planes, trains: Where do CO₂ emissions from transport come from?* Dic. 2020. URL: <https://ourworldindata.org/co2-emissions-from-transport#note-1>.

- [8] Michael Root. *The TAB Battery Book: An In-Depth Guide to Construction, Design, and Use*. 1^a ed. McGraw-Hill/TAB Electronics, 2010. ISBN: 9780071739900.
- [9] Joscha Schnell, Till Günther, Thomas Knoche, Christoph Vieider, Larissa Köhler, Alexander Just, Marlou Keller, Stefano Passerini e Gunther Reinhart. «All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production». In: *Journal of Power Sources* 382 (2018), pp. 160–175. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318301836>.
- [10] *State of Charge (SOC) Determination*. Mar. 2022. URL: <https://www.mpoweruk.com/soc.htm>.
- [11] *State of Health (SOH) Determination*. Mar. 2022. URL: <https://www.mpoweruk.com/soh.htm>.