

UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA  
DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

---

**Tecnologie per sistemi di  
accumulo di energia nelle auto  
elettriche: funzionamento,  
evoluzione ed innovazione**

---

*Relatore:*

Prof. Matteo Meneghini

*Laureando:*

Valerio Grava

Anno Accademico 2021-2022

Data di laurea: 21/09/2022

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Introduzione sulle batterie nelle auto elettriche</b>	<b>5</b>
2.1	Funzionamento di una batteria . . . . .	5
2.2	Parametri e condizioni di lavoro . . . . .	6
2.2.1	Acquisizione della temperatura . . . . .	7
2.2.2	Acquisizione della tensione . . . . .	7
2.2.3	Acquisizione della corrente . . . . .	7
2.2.4	Comunicazione . . . . .	8
2.2.5	Interferenza elettromagnetica . . . . .	8
2.2.6	Contattori . . . . .	8
2.2.7	Isolamento galvanico . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Tipologie di batterie</b>	<b>10</b>
3.1	Batterie agli ioni di litio . . . . .	10
3.1.1	Catodi . . . . .	10
3.1.2	Anodi . . . . .	15
3.1.3	Conclusioni . . . . .	18
3.2	Batterie al nichel-metallo idruro . . . . .	18
3.2.1	Funzionamento ed elettrodi . . . . .	19
3.2.2	Ni-MH per veicoli elettrici . . . . .	21
3.2.3	Batterie cilindriche . . . . .	22
3.3	Batterie allo stato solido o ai polimeri di litio . . . . .	24
3.3.1	Magnetron sputtering . . . . .	26
3.3.2	Deposizione di laser pulsato (PLD) . . . . .	26
3.3.3	Deposizione di aerosol (AFD) . . . . .	26
3.3.4	Elettrolita . . . . .	27
3.3.5	Conclusioni . . . . .	29
3.4	Batterie a ricarica liquida . . . . .	30
3.4.1	Funzionamento generale . . . . .	30
3.4.2	Batterie litio-aria a flusso semi-solido (SLAFB) . . . . .	31

<b>4</b>	<b>Impatto ambientale: produzione, utilizzo e smaltimento</b>	<b>33</b>
4.0.1	Metodo LCA . . . . .	34
4.0.2	Consumo di energia . . . . .	35
4.0.3	Carbon footprint . . . . .	36
4.0.4	Seconda vita delle batterie . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Prospetto dell'andamento del costo delle batterie e relativa influenza sui prezzi totali delle automobili elettriche</b>	<b>40</b>
5.0.1	Vendita EV nel breve termine . . . . .	42
5.0.2	Vendita EV nel lungo termine . . . . .	44
5.0.3	Conclusioni . . . . .	44

# Capitolo 1

## Introduzione

Negli ultimi anni la mobilità elettrica sta riscuotendo successi significativi, nell'ottica di miglioramento delle prestazioni delle automobili e ancora di più per quanto riguarda l'impatto ambientale e l'inquinamento causato dai mezzi di trasporto privato. Le più grandi multinazionali stanno progettando di eliminare veicoli a benzina e diesel per produrre solamente vetture elettriche. Il gigante automobilistico americano General Motors ha dichiarato che prevede di effettuare questo passaggio entro il 2035 e Audi, con sede in Germania invece progetta di riuscirci entro il 2033. La ricerca e sviluppo nel settore dell'electric automotive verte sul cuore pulsante delle autovetture ovvero le batterie ricaricabili, dispositivi che tramite una reazione chimica sono in grado di produrre energia e che tramite un processo inverso possono essere ripristinate alla condizione di carica iniziale. Esse sono inserite all'interno del BMS Battery Management System del veicolo che si occupa di mantenere la batterie in una zona operativa sicura, monitorarne la ricarica, il carico applicato e lo stato di "salute" ovvero di usura.

Le batterie sono formate da due elettrodi, positivo e negativo, da una soluzione elettrolitica in cui sono inseriti e da un separatore che li isola. Tutti questi elementi possono essere costituiti da diversi materiali e composti e possono sfruttare varie tecnologie. Quelle maggiormente in uso sono le batterie agli ioni di litio e le batterie al nichel-metallo idruro e il vantaggio principale attualmente è il loro basso costo. Purtroppo questa è una caratteristica al-talenante e non duratura e proprio per questo sono in fase di sviluppo molte altre tecnologie come le batterie allo stato solido e a ricarica liquida. I problemi che vengono studiati e affrontati per migliorare i veicoli elettrici sono la disponibilità delle materie prime che deve essere sufficiente per soddisfare una possibile distribuzione di massa futura, la velocità di ricarica, che è il parametro maggiormente discusso in questi anni in quanto il tempo per una ricarica completa del veicolo è attualmente ancora abbastanza lungo ed

infine l'impatto ambientale delle batterie, non tanto durante il periodo di utilizzo ma soprattutto per le fasi di produzione e smaltimento. Si devono quindi effettuare studi approfonditi sulle emissioni durante tutta la vita della batteria tramite la metodologia LCA Life Cycle Assessment. Parallelamente alla scelta e sviluppo di tutti questi parametri è anche necessario però cercare di mantenere dei costi relativamente contenuti per poter permettere ai veicoli elettrici di poter prendere una grande fetta di mercato e ridurre l'inquinamento causato dai motori a combustione interna.

# Capitolo 2

## Introduzione sulle batterie nelle auto elettriche

### 2.1 Funzionamento di una batteria

Una batteria è un dispositivo in grado di trasformare un processo chimico in energia elettrica. Sono presenti due terminali denominati anodo, quello negativo e catodo, quello positivo. La corrente elettrica viene generata da un flusso di elettroni tra i due elettrodi, nello specifico all'anodo migrano anioni, ovvero ioni carichi negativamente e da esso vengono ceduti elettroni che fluiscono nel circuito esterno fino al catodo dove a migrare sono i cationi, gli ioni carichi positivamente. I due terminali sono immersi in una soluzione elettrolitica contenente dei sali dissociati che consentono il flusso degli ioni tra il negativo e il positivo, fornendo il meccanismo per il movimento della carica. Gli elettrodi sono divisi da un separatore poroso che permette di isolare le reazioni che devono avvenire all'anodo e al catodo. [12]

Per le auto elettriche le batterie necessitano di essere ricaricate per il riutilizzo, alle quali tramite l'applicazione di una sufficiente tensione inversa è infatti possibile invertire il processo e far muovere gli elettroni dal catodo all'anodo ripristinando la situazione iniziale e la possibilità di generare nuovamente corrente elettrica.

Una batteria è composta da moduli che a loro volta sono formati dall'unione di un grande numero di celle elettrochimiche. Le celle possono essere collegate in vari modi, definiti topologie, sulla base dello scopo che si desidera ottenere.

Vengono collegate in serie per ottenere una precisa tensione di output e ridurre la corrente assorbita per un determinato valore di potenza, al contrario

una connessione in parallelo aumenta la capacità totale. A queste configurazioni si possono aggiungere però numerose varianti. E' possibile utilizzare celle di piccola capacità in parallelo per formare moduli dalla capacità più elevata, poi collegati in serie con altri per aumentarne la tensione complessiva. Un'altra configurazione possibile è un collegamento in serie di celle ad elevata capacità.

E' necessario quindi valutare la topologia da utilizzare sulla base delle esigenze da soddisfare. Per esempio per ottenere un determinato valore di tensione sono necessarie  $m$  celle in serie e per una certa capacità  $n$  celle in parallelo. Possiamo avere quindi due configurazioni per il risultato desiderato: un numero  $m$  di celle in serie su  $n$  linee in parallelo (figura 2.1d) oppure connessione di  $m$  serie di  $n$  paralleli di celle (figura 2.1e). La differenza tra le due versioni è che nel primo caso necessitiamo di un numero  $m$  di canali di verifica della tensione mentre nel secondo caso i canali di cui abbiamo bisogno sono pari a  $m * n$

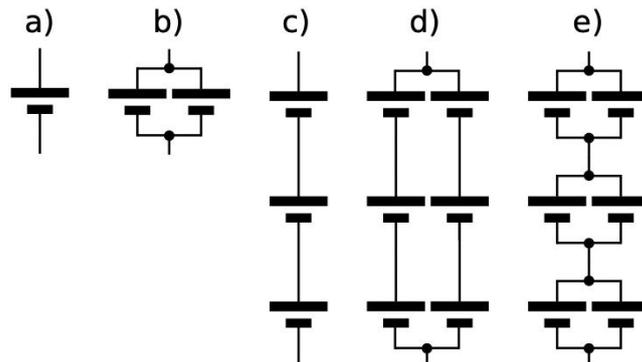


Figura 2.1: Diversi tipi di collegamento delle celle: (a) cella singola, (b) in parallelo, (c) in serie, (d) parallelo di due stringhe fatte da una serie di tre celle, (e) serie di tre moduli fatti da paralleli di due celle

## 2.2 Parametri e condizioni di lavoro

Il sistema di gestione delle batterie, in inglese BSM Battery Management System, è un elemento dalla complessità di progettazione molto elevata all'interno di un'auto elettrica in quanto devono essere rispettate varie condizioni sulla base del risultato che si vuole ottenere. I seguenti requisiti funzionali

e componenti devono quindi essere progettati in ordine di rilevanza per il progetto.

### **2.2.1 Acquisizione della temperatura**

Uno dei più importanti e difficili aspetti da tenere monitorati all'interno di un BSM è la temperatura del sistema, che risulta rilevante perché il veicolo possa funzionare in modo sicuro senza occorrere in problemi di surriscaldamento e malfunzionamento. Il primo problema nel processo di design del sistema di acquisizione della temperatura consiste nella scelta del tipo di sensori da inserire, digitali o analogici. Si deve decidere inoltre dove inserire i sensori all'interno del pacco batterie, per farlo è necessario effettuare una simulazione per stabilire le posizioni più strategiche che possano garantire misure più efficaci. In molti casi potrebbe essere necessario misurare le temperature periferiche, come quelle dei contattori, dei fusibili o dei collegamenti che portano la corrente dal pacco batterie.

La temperatura del sistema batterie deve essere presa in considerazione e valutata nei tre casi: carica, scarica e immagazzinamento dell'energia. In nessuna di queste fasi la temperatura dovrebbe essere troppo bassa o troppo alta, ma si dovrebbe mantenere in un determinato range per garantire il funzionamento corretto delle celle di energia.

### **2.2.2 Acquisizione della tensione**

Un BSM per auto elettriche solitamente necessita di almeno un canale di acquisizione della tensione per ogni cella in connessione seriale. Il rate di conversione dei dati può raggiungere i Kilohertz nonostante una velocità così alta non è quasi mai richiesta da questo tipo di sistemi. Un alto rapporto di conversione è comunque consigliato soprattutto nel caso in cui si verifichino delle forti correnti impulsive. I chip di controllo tensione più comuni hanno accuratezza di 1 mV e un range completo dai 12 ai 16 bit che consentono una risoluzione di circa  $380 \mu V$ .

Per ottenere precisione maggiore sono necessari costi maggiori. Migliore è la misura della tensione, migliore sarà la stima generabile per lo stato di carica della batteria, tenendo a mente che questo è comunque un parametro necessario ma non sufficiente alla sua determinazione.

### **2.2.3 Acquisizione della corrente**

Un altro parametro per la determinazione dello SOC (State of Charge, stato della carica) consiste nella considerazione della corrente, utilizzando il meto-

do definito conteggio coulombiano. Definito uno SOC ben preciso, ad esempio 100% di carica è possibile utilizzare un contatore coulombiano per valutare la variazione dello SOC in maniera isolata. Questo metodo è comunque particolarmente rischioso in quanto i sensori di corrente sono soggetti a non idealità e disturbi, come correnti di drift, offset ed errori di temperatura. Inoltre i sensori di temperatura per automobili potrebbero dover essere in grado di misurare correnti dai milliAmpere ai 1000 Ampere, oppure richiedere un'ampia larghezza di banda per catturare dei veloci cambiamenti di corrente. Considerando poi la precisione del sensore e la presenza del rumore, è chiaro che il SOC risultante da questo metodo non coincide perfettamente con quella reale. E' necessario quindi per utilizzare questo dato utilizzare degli algoritmi che combinano le misure di vari parametri per migliorare la stima finale dello SOC.

#### **2.2.4 Comunicazione**

Il BSM deve comunicare con il sistema completo del veicolo per ricevere istruzioni e trasmettere parametri sul proprio stato e per farlo ha bisogno di utilizzare un protocollo. Uno dei più usati nell'ambito automobilistico è il CAN Controller Area Network che setta velocità, modalità e affidabilità della comunicazione. Come in molti protocolli vengono definiti Master e Slaves per la comunicazione.

#### **2.2.5 Interferenza elettromagnetica**

Tutti i sensori sono suscettibili all'interferenza elettromagnetica che potrebbe influenzare la trasmissione dei dati del BSM. Per evitare questo problema tutti gli elementi del sistema devono essere progettati e scelti in maniera appropriata. E' possibile inoltre utilizzare filtri, come induttanze di modo comune oppure condensatori di blocco.

#### **2.2.6 Contattori**

L'utilizzo di contattori, ovvero dispositivi in grado di controllare l'accensione e lo spegnimento di un circuito, è necessario in un BSM per poter disconnettere almeno uno dei due poli della batteria dal resto del circuito. Devono essere in grado di sostenere la corrente principale ed, in caso di errori nel sistema, in grado di poter tagliare correnti DC anche molto alte. La corrente DC è un caso a cui prestare particolare attenzione perché non ha eventi ripetitivi di attraversamento degli zero ampere. E' necessario che il contattore sia a potenziale nullo per evitare situazioni pericolose come la saldatura per

contatto del pacco batteria che non ne permette la disconnessione completa dal circuito oppure l'accensione della batteria quando è ancora presente del potenziale residuo tra le lame di contatto, causando il surriscaldamento delle stesse e quindi la fusione.

### **2.2.7 Isolamento galvanico**

I pacchi batterie sono divisi solitamente in due parti: quelle ad alta tensione e quella a bassa tensione. Queste due parti devono necessariamente essere isolate galvanicamente tra loro, cioè i segnali digitali devono essere disaccoppiati con mezzi ottici, induttivi o capacitivi. Anche tutti i sensori devono essere isolati per evitare cadute di tensione troppo alte. [7]

# Capitolo 3

## Tipologie di batterie

### 3.1 Batterie agli ioni di litio

Le batterie agli ioni di litio *Li-ion* sono le batterie attualmente più utilizzate per l'elettronica portatile, per quella di potenza e per le auto elettriche e ibride. Le batterie agli ioni di litio hanno alta efficienza energetica, il litio ha potenziale di riduzione minore di tutti gli elementi, permettendo alla cella di avere quindi il potenziale più alto possibile. Inoltre Li è uno degli elementi più leggeri e con raggio atomico minore, il che fa avere alle batterie Li-Ion elevata capacità gravimetrica e volumetrica e quindi anche densità di potenza molto alta. Uno svantaggio di questo tipo di batterie è che nonostante i cationi multivalenti permettano un'alta capacità di carica per ione, la carica in eccesso ne limita la mobilità. Questo è un problema per le celle ad elettrodi solidi perché la diffusività solida è il parametro limitante per questa tecnologia, rendendo difficile lo sviluppo e l'evoluzione delle Li-Ion con questo tipo di materiali. Inoltre ci sono alcuni dubbi riguardo alla possibile carenza di Litio e altri metalli di transizione in futuro, anche se, in termini assoluti, la quantità di litio presente nella crosta terrestre sarebbe sufficiente a soddisfare la richiesta necessaria per tutte le automobili elettriche a livello globale. Il problema reale consiste nel continuo aumento di costo per queste batterie, aumento che deriva però dal costo della lavorazione delle materie e dal costo del cobalto, elemento utilizzato nei catodi.

#### 3.1.1 Catodi

##### Catodi di intercalazione

Un catodo di intercalazione è una rete host che può immagazzinare ioni ospiti che possono essere inseriti e rimossi dalla rete in maniera reversibile. Nelle

batterie Li-Ion il  $Li^+$  è lo ione ospite e i composti della rete sono calcogenuri metallici, ossidi di metalli di transizione e composti polianionici. Dei calcogenuri metallici sono stati studiati  $TiS_3$  e  $NbSe_3$ .  $TiS_3$  ha dimostrato una parziale reversibilità mentre  $NbSe_3$  un comportamento reversibile. E' stato studiato anche  $LiTiS_2$  per la sua elevata densità di energia gravimetrica e per l'alto numero di cicli di vita, circa 1000. Le attuali ricerche sui catodi di intercalazione si concentrano sull'ossido di metallo di transizione e sui composti polianionici per la loro maggiore tensione operativa e conseguente maggiore capacità di accumulo di energia. Tipicamente, i catodi di intercalazione hanno una capacità specifica di 100–200 mAh/g e una tensione media di 3–5 V rispetto a Li/Li+.

- **Metalli di ossido di transizione**

$LiCoO_2$  (LCO) è stato il primo catodo con metallo di ossido di transizione. E' attualmente uno dei più utilizzati all'interno del mercato. Cobalto e litio si trovano in dei siti ottaedrici e sono su strati alternati, formando una simmetria esagonale. LCO è un materiale catodico così importante per la capacità specifica teorica relativamente alta di  $274 \text{ mAhg}^{-1}$ , elevata capacità volumetrica teorica di  $1363 \text{ mAhcm}^3$ , bassa autoscarica, alta tensione di scarica e buone prestazioni di ciclo. I difetti di questo catodo sono i costi elevati, derivati dal Co, la bassa stabilità termica e la dissolvenza della capacità in caso di elevate correnti o per deep-cycle, ovvero quando dovrebbe fornire tensione costante durante la scarica.

Un sostituto che è stato valutato per LCO è  $LiMnO_2$  (LMO), dato che Mn è un materiale molto più economico e meno tossico del Cobalto o del Nichel. Il funzionamento però non era paragonabile ed è stato quindi modificato in  $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ , che è stata cambiata ulteriormente aggiungendo una percentuale di Cobalto  $Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33})O_2$ . Questo composto è stato ritenuto quello più ottimale a sostituire l'LCO, è chiamato NMC ed è molto usato nel mercato.

- **Composti polianionici**

Studiando i materiali catodici i ricercatori hanno sviluppato una nuova classe di composti chiamati polianioni. I polianioni grandi  $(XO_4)^{-3}$  (X=S,P,Si,As,Mo,W) che occupano posizioni reticolari e aumentano il potenziale redox del catodo stabilizzando la sua struttura.  $LiFePO_4$  (LFP) è il materiale rappresentativo per la struttura dell'olivina, noto

per la stabilità termica e per l'elevata capacità di potenza. In LFP,  $Li^+$  e  $Fe^{2+}$  occupano siti ottaedrici, mentre P si trova in siti tetraedrici in un vettore di ossigeno esagonale (HCP) leggermente distorto. Alcuni punti deboli del catodo LFP sono il potenziale medio relativamente basso e la bassa conduttività elettrica e ionica. L'intensa ricerca nell'ultimo decennio ha portato a miglioramenti significativi sia nelle prestazioni che nella comprensione meccanicistica dell'LFP. Si è dimostrato efficace ridurre la dimensione delle particelle con rivestimento in carbonio se le particelle sono di dimensioni nanometriche uniformi e se nei catodi sono utilizzati nanocarburanti attivi. In generale, la bassa densità degli elettroni LFP nanostrutturati e il loro basso potenziale limitano la densità delle celle. Altre strutture di olivina includono  $LiMnPO_4$  (LMP) che offre tensione media più elevata di 0,4 V rispetto all'LFP, con conseguente maggiore energia specifica ma minore conduttività.

Un composto promettente è il  $LiFeSO_4$  (LFSF), per la sua elevata tensione di cella e con una ragionevole capacità specifica ( $151 \text{ mAhg}^{-1}$ ), ha migliore conduttività elettronica/ionica per cui non necessita di rivestimento in carbonio o nanoparticelle. E' economico perché le risorse con cui viene realizzato sono abbondanti.

### Catodi di conversione

Gli elettrodi di conversione subiscono reazione redox allo stato solido durante la litiazione e delitiazione durante la quale viene modificata la struttura cristallina con rottura e ricombinazione dei legami chimici. La reazione elettrochimica completamente reversibile che avviene negli elettrodi di conversione è di due tipi:



Nei catodi che sviluppano la reazione descritta nella 3.1 sono inclusi alogenuri metallici con ioni metallici con alta valenza per fornire capacità teoriche più elevate. Per esempio con le particelle di  $FeF_2$  gli ioni F avendo maggiore mobilità si diffondono fuori da  $FeF_2$  formando LiF mentre dietro di esso si formano fasi nanometriche di Fe generando nanoparticelle metalliche sparse in un mare di LiF, questo processo si verifica in quasi tutti i materiali di tipo A.

La reazione B, 3.2 si verifica con S, Se, Te e I. Il materiale più studiato è lo zolfo per l'elevata capacità specifica teorica, basso costo e la sua abbondante

presenza nella crosta terrestre. Come catodo di tipo B sarebbe possibile utilizzare anche l'ossigeno per batterie litio-aria, complicando però il sistema essendo un gas.

- **Composti di Fluoro e Cloro**

I fluoruri metallici MF e i cloruri MCI si stanno studiando con maggiore attenzione di recente per la loro tensione di funzionamento intermedia e per le elevate capacità teoriche. I loro difetti sono però scarsa conducibilità, espansione del volume, grande isteresi di tensione, reazioni collaterali indesiderate e dissoluzione del materiale attivo. La scarsa conducibilità sia dei MF che dei MCI deriva dall'ampio band gap dato del legame fortemente ionico di metallo-alogeno. Questa caratteristica comporta insieme alla mobilità ionica un grande ciclo di isteresi di tensione. Inoltre al contrario dei materiali di conversione del tipo A che formano nanoparticelle metalliche allo stato completamente litato,  $BiF_3$  e  $FeF_2$  catalizzano la decomposizione dei carbonati ciclici a temperature particolarmente elevate riducendo significativamente il tempo di vita. Alcuni fluoruri sono solubili in solventi polari come molti composti ionici e i cloruri metallici, sono ancora più suscettibili alla dissoluzione.

Nei materiali MF e MCI più studiati si è visto che le espansioni di volume calcolate con la densità a temperatura ambiente prima e dopo la litiazione si aggira nel range 2-25%. Non è un valore eccessivamente alto ma comunque potrebbe comportare fenomeni di frattura e perdite del contatto elettrico.

Per migliorare la scarsa conducibilità si utilizza la sintesi di nanoparticelle di materiali di conversione. Per MF e MCI i materiali attivi vengono dispersi oppure avvolti in altri a matrice conduttiva per realizzare composti a conducibilità migliorata, insieme a modifiche sugli elettroliti per ridurre al minimo le reazioni sfavorevoli tra l'elettrolita e il materiale attivo durante i vari stadi di carica e scarica.

- **Zolfo e solfuro di litio**

Lo zolfo ha alta capacità teorica, pari a  $1675 \text{ mAhg}^{-1}$  ed è presente in quantità abbondante nella crosta terrestre il che gli permette di avere un costo abbastanza basso. Nonostante ciò, i catodi a base di zolfo hanno potenziale molto basso contro quelli  $Li/Li^+$ , hanno bassa conducibilità elettrica e dissoluzione dei prodotti di reazione intermedi

e temperatura di vaporizzazione molto bassa per S puro, il che rende difficile l'essiccazione degli elettrodi sotto vuoto per perdite di zolfo. Lo zolfo può subire variazioni di volume anche fino all'80% rendendolo pericoloso negli elettrodi con carbonio standard. Per ridurre la probabilità che si verifichi questo fenomeno è possibile incapsulare lo zolfo in strutture cave con spazio vuoto in eccesso. Le capsule realizzate in polimero di polivinilpirrolidone, carbonio e  $TiO_2$ , in cui lo zolfo è stato inserito mediante infiltrazione o precipitazione chimica, hanno dimostrato sotto test di poter resistere a volte anche a 1000 cicli di vita. Per ridurre ulteriormente i difetti dello zolfo puro come elettrodo, sono stati implementati con  $Li_2S$ , composto che ha temperatura di fusione molto più alta per cui si infila più difficilmente ma in compenso la sua elevata solubilità con alcuni solventi ecocompatibili può essere utilizzata per formare nanocompositi a base di  $Li_2S$ . Quando completamente litiato il solfuro di litio non si espande nemmeno dopo 400 cicli di carica/scarica, per cui non sono necessari spazi vuoti. Inoltre gli elettroliti allo stato solido possono prevenire la dissoluzione del polisolfuro e migliorare la sicurezza delle celle evitando cortocircuito da aggregazione di litio.

- **Selenio e Tellurio**

Se e Te sono stati studiati recentemente per le loro capacità volumetriche teoriche nello stato litiato, superiori a quelle dello zolfo, rispettivamente  $1630 \text{ mAhcm}^3$  e  $1280 \text{ mAhcm}^3$ . Come per S, i catodi a base di Se sono suscettibili alla dissoluzione di poliselenuri di ordine elevato e ciò comporta rapida perdita di capacità, scarse prestazioni di ciclo e bassa efficienza coulombica. Se e Te hanno, come S, grandi variazioni di volume e anche essi possono essere infiltrati in celle di carboni o dispersi in matrici conduttive per ridurre questo fenomeno. Questi due elementi per il costo elevato e la scarsa disponibilità nella crosta terrestre, ne rendono improbabile il loro utilizzo per produzioni di massa.

- **Iodio**

La batterie con litio-iodio utilizza  $LiI$  come elettrolita solido ( $10 \text{ Scm}^{-1}$ ), con conseguente basso tasso di autoscarica e alta densità di energia. Viene utilizzata come alimentazione per pacemaker cardiaci. L'I catodico viene ridotto nello ione tri-ioduro e poi nello ione iodruro durante

la scarica. Nella maggior parte delle applicazioni questo tipo di evoluzione risulta complessa da gestire in quanto ha bassa capacità di potenza. Dato che iodio, triioduro e ioduro di litio sono altamente solubili, nei solventi organici gli ioni di iodio si stanno studiando per l'uso nelle batterie a flusso di litio.

Recentemente lo iodio attivo è stato infiltrato nei pori del carbonio a causa del basso punto di fusione dello I<sub>2</sub> (1138°C). Questo composto di nerofumo conduttivo allo iodio ha mostrato un range di tensione di scarica elevata, attribuita alla maggiore conduttività elettronica e alla soppressa dissoluzione del materiale attivo.

### 3.1.2 Anodi

I materiali utilizzati per gli anodi delle batterie agli ioni di Litio devono essere scelti accuratamente in quanto il metallo forma dendriti che possono causare cortocircuiti, avviare fughe termiche al catodo e causare l'incendio della batteria. I materiali utilizzati per gli anodi sono descritti di seguito.

- **Grafite e carboni duri**

Gli anodi in carbonio sono quelli più utilizzati da 20 anni a questa parte nelle batterie al litio. L'attività elettrochimica del carbonio deriva dall'intercalazione del Li tra i piani di grafene, offrendo buona stabilità meccanica, conduttività elettrica e di trasporto del Li, permettendo di tenere un atomo di Li ogni sei di C. I vantaggi del carbonio sono il basso costo, abbondante disponibilità nella crosta terrestre, basso potenziale di delitiazione, elevata diffusività del Li, elevata conduttività elettrica e variazione di volume relativamente bassa. La capacità gravimetrica del carbonio è superiore a tutte quelle dei materiali catodici, ma la capacità volumetrica degli elettrodi di grafite in commercio è ancora limitata. I carboni grafitici hanno grandi grani di grafite che gli permettono di avere un'elevata capacità di carica che raggiunge quasi quella teorica. Il problema principale è che i carboni grafitici non si combinano bene con elettroliti a base di carbonato di propilene (PC), molto utilizzato per il basso punto di fusione e la capacità di trasporto rapido del Li. PC intercala tra i piani della grafite, provocandone la disgregazione degli strati superficiali e quindi la perdita di capacità. Durante l'intercalazione del Li, le particelle grafitiche si deformano fino al 10% lungo i piani dei bordi, il che potrebbe danneggiare l'interfaccia elettrolitica solida (SEI) riducendo il ciclo di vita della cella. Lo

sviluppo più recente è stato un'aggiunta di rivestimento di un sottile strato di carbonio amorfo ai carboni grafite per proteggere i bordi vulnerabili dall'elettrolita. I carboni duri hanno piccoli piani di grafite. I carboni duri sono un materiale ad alta capacità e ciclo di vita elevato, questo è dovuto anche alla presenza di nanovuoti tra i grani di grafite, causando espansione ridotta del volume e isotropa. Tuttavia questo riduce l'efficienza coulombica nei primi cicli in quanto l'elevata quantità di bordi di piano esposti aumenta la quantità assoluta di interfaccia elettrolitica formata, soprattutto per il fatto che la cella agli ioni di litio completa può contenere un numero di atomi di Li limitati, ciò diventa un grande svantaggio. Gli spazi vuoti riducono la densità delle particelle, riducendo a loro volta quindi la capacità volumetrica.

- **Ossido di litio e titanio ( $Li_4Ti_5O_{12}$ /LTO)**

LTO è stato commercializzato con successo perchè consente la combinazione di stabilità termica superiore, rate elevato, capacità volumetrica relativamente elevata e durata del ciclo elevata, con svantaggio di avere il costo più alto del Ti, tensione della cella ridotta e una capacità inferiore. L'elevato rate e la stabilità derivano da un meccanismo di intercalazione a "deformazione zero" in combinazione con un altro potenziale di litiazione. Questo significa che il cambiamento di fase dato dalla litiazione/delitiazione è solamente dello 0,2% del volume. Inoltre un alto potenziale elettrochimico permette all'LTO di funzionare in una finestra di potenziale superiore evitando la formazione dell'anodo SEI, che può indurre perdite e rallentamenti. Ma anche quando si forma, la mancanza di variazione del volume ne migliora la stabilità. LTO è estremamente sicuro perchè il suo alto potenziale impedisce la formazione di dendriti di Li. Per cui nonostante LTO non abbia conduttività elettrica particolarmente elevata, è un buon materiale per batterie agli ioni di litio a bassa energia, ma ad alta potenza e ciclo elevato. Purtroppo però questi tipi di anodi soffrono di una forte gassificazione a causa di una reazione tra l'elettrolita organico e il materiale attivo. La reazione può essere controllata rivestendo con carbonio, che potrebbe però catalizzare e accelerare la decomposizione dell'elettrolita nella formazione del SEI. Gli anodi LTO possono durare per migliaia di cicli per cui sono ideali per applicazioni ad alta potenza.

- **Materiali di conversione - materiali in lega (Tipo B)**

Con materiali in lega si intendono quegli elementi che legano elettrochimicamente e formano fasi composte con Li a basso potenziale. I materiali di lega possono avere capacità volumetrica e gravimetrica estremamente elevata, ma hanno enormi variazioni di volume con la litiazione. Potrebbero quindi causare la rottura delle particelle e la perdita del contatto elettrico, portando anche alla decomposizione continua dell'elettrolita, perdita delle scorte di Li e aumento dell'impedenza della cella, causando agli anodi di lega breve durata del ciclo di vita.

La strategia di maggior successo è stata produrre un composto di carbonio in cui le particelle di lega siano di dimensioni sufficientemente piccole da garantire stabilità meccanica, trasporto degli elettroni e trasporto del Li, mantenendo i percorsi di diffusione del Li all'interno dell'elettrodo. Per allungare il ciclo di vita e stabilizzare il SEI è inoltre possibile lasciare dello spazio vuoto per permettere l'espansione delle leghe senza causare danni. Inoltre, le nanoparticelle hanno intrinsecamente un'area superficiale elevata che vuol dire grandi quantità di formazione del SEI e grande perdita di capacità irreversibile durante i cicli iniziali. Il materiale in lega a cui è stata dedicata maggiore attenzione è il Si per il suo potenziale medio basso, capacità gravimetrica e volumetrica elevate, abbondanza, stabilità chimica e non tossicità. Sn ha caratteristiche simili ma capacità gravimetrica inferiore e soffre di facile rottura. Il Ge non si frattura ma è troppo costoso per quasi tutte le applicazioni pratiche, così come anche il Ga che avrebbe l'interessante proprietà di essere liquido vicino alla temperatura ambiente.

Tra le leghe economiche ci sono Zn, Cd e Pb che hanno buona capacità volumetrica ma bassa gravimetrica, Al soffre di facili rotture. P e Sb invece hanno buone capacità e buone prestazioni ma sono tossici e hanno potenziali di litiazioni relativamente alti.

- **Materiali di conversione (Tipo A)**

Un approccio utilizzato in passato consisteva nell'utilizzare ossidi in cui si forma  $Li_2O$  durante la carica iniziale della batteria, utilizzato per tenere insieme le particelle del materiale di lega, riducendo anche la variazione complessiva di volume.  $Li_2O$  però ha bassa conduttività elettrica, il che significa grande capacità irreversibile e grande isteresi

di tensione anche a basso rate. In alternativa  $Li_2O$  può essere utilizzato come materiale attivo se viene ampliato l'intervallo di tensione consentendo l'uso di materiali non di lega (come ossido di manganese). Ciò riduce la perdita di capacità del primo ciclo e aumenta quella di carica, ma riducendo ovviamente la differenza di potenziale con il catodo. Se viene consumata la fase  $Li_2O$  le nanoparticelle dei materiali di lega attivi si possono sintetizzare in particelle più grandi e aumentare la resistenza, causando però anche possibili variazioni di volume, come negli anodi in lega.

Dei vari materiali di tipo A i più considerati sono  $MgH_2$  e  $Li_{1.07}V_{0.93}O_2$  per le loro isteresi di tensione e potenziali di litiazione relativamente piccoli a basso rate.

### 3.1.3 Conclusioni

Le batterie al litio hanno chiaramente vantaggi fondamentali e decenni di ricerca che le hanno rese batterie ad alta densità di energia, ciclo di vita elevato ed alta efficienza come l'abbiamo oggi. Ma nonostante questo, la ricerca di nuovi materiali per elettrodi per superare i limiti di costo, densità di energia, di potenza, durata del ciclo e sicurezza. I materiali più promettenti soffrono di scarsa conduttività elettrica, trasporto del Li lento, dissoluzione o altre interazioni sfavorevoli con l'elettrolita, bassa stabilità termica, espansione ad alto volume e fragilità meccanica come descritto precedentemente. Negli ultimi anni si sta avendo una crescita della commercializzazione per quello che riguarda i catodi di intercalazione come anche la tecnologia dei materiali di conversione per gli anodi. [8]

## 3.2 Batterie al nichel-metallo idruro

Le batterie al nichel metallo idruro (Ni-MH) sono principalmente commercializzate per i piccoli dispositivi portatili per cui la produzione annua raggiunge anche 1 miliardo di celle. Il loro vantaggio principale è sia tecnico che ambientale. Le batterie Ni-MH stanno però avanzando anche nelle applicazioni in veicoli elettrici e ibridi, considerate le migliori prestazioni complessive nei requisiti imposti dalle case automobilistiche. I vantaggi sono innumerevoli e sono: dimensione delle celle flessibile da 30 mAh a 250 Ah, funzionamento sicuro ad alte tensioni a +320 V, ottima energia e potenza volumetrica, facile inserimento in stringhe di serie o paralleli, e possono essere cilindriche o prismatiche. Sono parametri importanti per le Ni-MH anche sicurezza in carica e scarica, in abuso di sovraccarico o per scarico eccessivo, assenza di necessità

di manutenzione, eccellenti proprietà termiche, capacità di utilizzare frenata rigenerativa, semplici ed economici circuiti di ricarica e controllo ed infine i materiali sono accettabili dal punto di vista ecologico e sono riciclabili. [4]

### 3.2.1 Funzionamento ed elettrodi

La batterie Ni-MH è definita come una batteria alcalina per l'uso dell'idrossido di potassio (KOH) come elettrolita. La batterie Ni-MH sono molto simili a quelle nichel cadmio dal punto di vista di funzionamento. L'elettrolita, che è una soluzione acquosa di idrossido di potassio, ha una conduttività molto elevata e di solito non entra nella reazione cellulare in misura significativa. La concentrazione dell'elettrolita (che è una componente importante per la resistenza della cella) rimane abbastanza costante nell'intero intervallo di stato di carica o scarica. Questi fattori permettono alla batterie di essere di lunga durata.

I materiali attivi nella Ni-MH sono formati da composti metallici o ossidi metallici che (in uno stato carico) sono conduttori abbastanza buoni. L'elettrodo di ossido di nichel - idrossido scambia solo un protone nella reazione di scarica-carica e il trasferimento di elettroni è molto rapido contribuendo ad avere una capacità di potenza elevata. La piccola variazione delle dimensioni dell'elettrodo tra carica e scarica si traduce anche in una maggiore stabilità meccanica e quindi una maggiore durata del ciclo.

#### Anodo

L'elettrodo positivo o anodo della batteria Ni-MH è fatto di idrossido di nichel. Questo è un materiale che è stato sviluppato per gli elettrodi da più di 100 anni, poichè questo tipo di anodo prima di essere utilizzato nelle Ni-MH era utilizzato nelle batterie nichel cadmio. L'elettrodo di nichel può essere fabbricato con superfici molto grandi che permettono capacità e densità di corrente molto elevate. L'elettrolita, come precedentemente accennato, non entra nella reazione dell'elettrodo, permettendo in questo modo che la conduttività rimanga ad un livello elevato per tutta la capacità utilizzabile della batteria. Inoltre, il materiale attivo di nichel è insolubile nell'elettrolita KOH, portandolo ad avere una maggiore durata e una migliore tolleranza ad utilizzi scorretti. Essendoci solo un protone coinvolto nella reazione di carica e scarica si hanno cambiamenti di densità molto piccoli, migliore stabilità meccanica durante il ciclo. L'elettrodo di Ni ha inoltre buone densità di energia gravimetrica e volumetrica.

La reazione semplificata che avviene nell'anodo è:



La reazione vista da sinistra a destra indica il processo di carica, mentre il viceversa la scarica.

La reazione che avviene realmente è complicata da diversi fattori, come ad esempio la non stechiometria dell'elettrodo di nichel, il fatto che la reazione prevederebbe diffusione di protoni allo stato solido, gli additivi all'elettrodo influiscono sul trasferimento di carica e sulla struttura cristallina dell'elettrodo e che NiOOH è un semiconduttore di tipo p a bassa conducibilità quando la valenza del nichel è inferiore a 2,25 e le sue trasformazioni di verificano nella soluzione KOH.

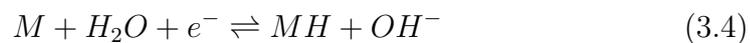
### Catodo

Il materiale attivo per l'elettrodo negativo, catodo, è idrogeno, lo stesso utilizzato per le batterie al nichel idrogeno, a differenza del fatto che gli ioni idrogeno (protoni) sono immagazzinati nella struttura dell'idruro metallico che funge anche da elettrodo. L'idruro metallico può, a seconda della composizione, trattenere tra l'1% e il 7% di idrogeno in peso. Come materiale per immagazzinare l'idrogeno, l'idruro metallico è molto efficiente, perchè permette una migliore efficienza volumetrica rispetto all'idrogeno liquido. I materiali odierni per le batterie Ni-MH contengono tra l'1 e il 2 % di idrogeno.

Esistono molti tipi di idruri metallici che però non sono stati utilizzati per realizzare le celle delle Ni-MH a causa dell'elevata pressione di equilibrio che questi materiali hanno a temperatura ambiente. La rivoluzione avvenne quando furono sviluppati i primi composti intermetallici che combinavano materiali che formavano idruri forti e deboli. Il rapporto tra questi due tipi di componenti dei materiali permettono di regolare a valori scelti la pressione di equilibrio ed altri parametri chimici.

I composti intermetallici sono leghe di due o più elementi metallici con bande strette di stechiometrie intere. I composti sono divisi in gruppi classificati da  $A_xB_y$  in base alla composizione e struttura cristallina. La variazione dei componenti dell'idruro metallico permette la progettazione di materiali con le caratteristiche desiderate a seconda dell'uso. [6] Nella tabella in figura 3.1 sono riportati alcuni esempi:

La reazione che avviene all'elettrodo negativo è:



A <sub>x</sub> B <sub>y</sub> Class (Basis)	Components	Storage Capability (mA/g)	Comments
AB <sub>5</sub> (LaNi <sub>5</sub> )	A: Mischmetal, La, Ce, Ti B: Ni, Co, Mn, Al	300	Most commonly used alloy group for NiMH battery applications
AB <sub>2</sub> (TiNi <sub>2</sub> )	A: V, Ti B: Zr, Ni (+Cr, Co, Fe, Mn)	400	Basis of 'multi-component alloys' used in some NiMH battery systems
AB (ZrNi)	A: Zr, Ti B: Ni, Fe, Cr, V		Used in early development of hydrogen storage
A <sub>2</sub> B (Ti <sub>2</sub> Ni)	A: Mg, Ti B: Ni		

Note: Mischmetal is a naturally occurring mixture of 'rare earth' elements and other metals.

Figura 3.1: Materiali catodo batteria Ni-MH

dove M rappresenta l'idruro metallico, e il processo da sinistra a destra è la carica mentre l'inverso la scarica.

Il processo completo della reazione che avviene nella batteria Ni-MH come in figura 3.2 è:

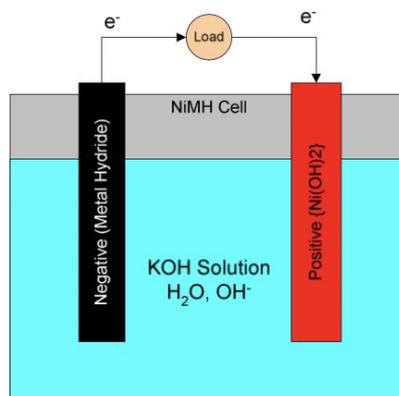
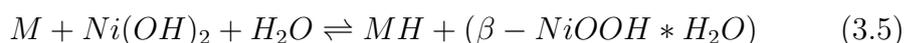


Figura 3.2: Cella completa

### 3.2.2 Ni-MH per veicoli elettrici

Due batterie utilizzate per le auto elettriche sono le unità EV-95 (95 Ah) e EV-28 (28 Ah). L'EV-95 ha caratteristiche di lunga durata di oltre 1000 cicli e 4 anni di guida a bordo ed ha eccellenti prestazioni complessive per il veicolo. Le batterie EV-28 invece si stanno principalmente studiando per essere

utilizzate nelle automobili più compatte, come citycar, oppure in quelle ibride che non necessitano di eccessiva potenza. Queste batterie sono state sviluppate con Ni-MH utilizzando delle tecnologie critiche: ottimizzazione degli additivi per una migliore efficienza di carica degli elettrodi positivi, sistema  $MmNi_5$  (tipo AB5) di lega assorbente ad idrogeno per elettrodi negativi e separatore in polipropilene idrofilo ad alte prestazioni.

La struttura dell'EV-95 è costituita da gruppi di elettrodi positivi impilati in maniera alternata ad elettrodi negativi intercalati con separatori. L'inserimento di questi gruppi di elettrodi in una custodia di batterie in resina e la sigillatura con un coperchio dotato di una valvola dopo il riempimento con elettrolita alcalino formano la cella. Un modulo batteria è composto da 10 celle collegate in serie con piastre metalliche, configurate per consentire il flusso d'aria tra le celle per garantire distribuzione uniforme della temperatura, evitando quindi aree che si possano surriscaldare. La miniaturizzazione e l'elevata potenza specifica delle EV-28 avviene grazie alle stesse tecnologie utilizzate per le EV-95, la custodia dei moduli è ridisegnata per garantire il raffreddamento tra cellule anche in condizioni più ristrette e sono presenti nuove strutture di collegamento dove i bus sono formati all'interno della custodia del modulo. Le celle EV-95 12 V sono state messe in serie e utilizzate per creare un pacco batteria da 288 V e sempre 95 Ah e sono state utilizzate nella commercializzazione della Toyota RAV4L EV erogando una potenza di 50 kW anche con il 90% di profondità di scarica (DOD).

### **Andamento della scarica e carica**

Nella guida pratica, il comportamento della scarica è di tipo ad impulsi a causa di tutti i meccanismi di accelerazione, decelerazione, guida a velocità costante e carica rigenerativa. La potenza di uscita sia per EV-95 che per EV-28 rimane stabile fino a quando la DOD non raggiunge l'80-90%. La potenza specifica dell'EV-28 considerate le sue dimensioni ridotte raggiunge 300 W/kg pari a circa 1,5 volte tanto della dell'EV-95.

### **3.2.3 Batterie cilindriche**

Questo tipo di batterie Ni-MH vengono principalmente utilizzate per veicoli ibridi oppure di piccole dimensioni che non necessitino di lunga durata, ha elevate prestazioni per la potenza specifica, la densità di energia e l'efficienza di carica. La loro efficienza in amperora (Ah) è del 100% e quella in Wattora (Wh) è del 90-95% nello stato di carica (SOC) intermedio. Ha inoltre grande resistenza al sovraccarico e allo scaricamento eccessivo.

La struttura di queste batterie cilindriche, come si vede in figura 3.3 è fatta

da una piastra di tenuta dotata di una valvola per evitare lo scoppio con l'aumento della pressione interna. La custodia della batteria è in acciaio e gli elettrodi positivi e negativi sono avvolti a spirale e divisi dal separatore. Questa batteria è stata sviluppata ottimizzando l'area di reazione degli elettrodi, riducendo la resistenza per la raccolta di corrente e migliorando la composizione dell'elettrolita per ottenere caratteristiche di potenza elevate. La capacità nominale è di 6,5 Ah e la potenza massima in uscita è superiore a 100 W per cella. E' necessario introdurre la resistenza interna della connessione della cella per formare un modulo. Per montare i moduli su un veicolo è necessaria anche la resistenza alle vibrazioni e agli urti e per soddisfare queste specifiche sono state inserite delle piastre a disco per il collegamento tra le celle, è stata accorciata la distanza di connessione e ridotta la resistenza di connessione ed anche il peso della piastra è stato ridotto.

E' possibile ottenere un'elevata potenza di scarica di circa 800 W in un'uscita in 2 s e 650 W in un'uscita di 10 s, potenza che può essere ottenuta anche con SOC basso. Queste caratteristiche garantiscono input e output costanti, molto vantaggioso per il funzionamento del veicolo. Anche l'efficienza di carica è elevata, fornendo alta accettabilità rigenerativa nell'intervallo SOC principalmente utilizzato per i veicoli. L'efficienza di carica è praticamente del 100% e grazie a questo può praticamente raccogliere molta energia durante la decelerazione con il sistema della frenata rigenerativa. Inoltre a causa della bassissima perdita di energia la generazione di calore della batteria può essere ridotta al minimo. [11]

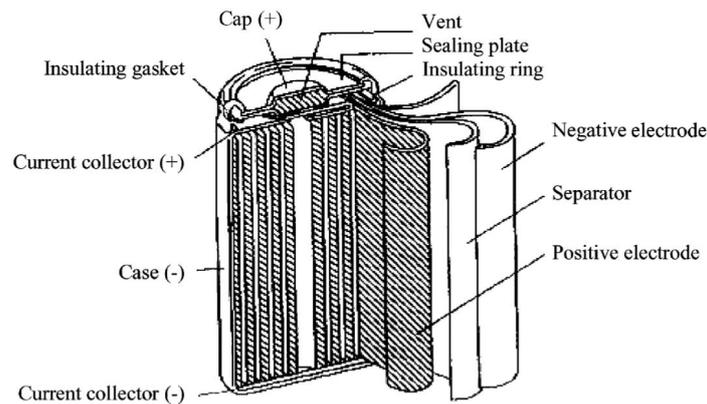


Figura 3.3: Batteria Ni-MH cilindrica

### 3.3 Batterie allo stato solido o ai polimeri di litio

Le batterie allo stato solido sono una promettente alternativa futura alle batterie ad elettroliti liquidi. Queste ultime sono vantaggiose per l'elevata densità di potenza ma hanno il difetto di soffrire intrinsecamente di perdite, avere scarsa stabilità chimica e alto rischio di infiammabilità.

La principale differenza tra le batterie allo stato liquido e allo stato solido è il corrispondente stato della batteria che porta a diverse conducibilità ioniche; quelle allo stato solido hanno conduttività ionica inferiore, questa caratteristica è direttamente collegata alla densità di potenza, migliore è la conduttività, più alta è la densità di potenza. Attualmente la conducibilità dello stato solido si aggira intorno al 10-15% del valore teorico, non permettendogli ancora di poter essere inserite in commercio per dispositivi a grande consumo di energia.

Il funzionamento delle batterie allo stato solido è essenzialmente lo stesso di tutte le batterie: è composta da anodo, catodo, elettrolita e involucro, l'energia viene trasportata tramite reazione redox ma la differenza sostanziale è che tutti i materiali utilizzati sono solidi.

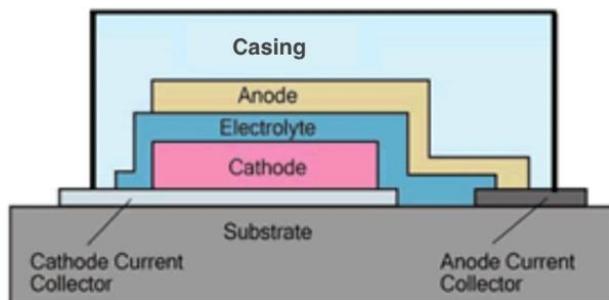


Figura 3.4: Cella di una batteria allo stato solido

L'anodo funge da deposito per gli ioni dopo che la batteria è stata caricata, per cui ha bisogno di alta conduttività ionica ed elettronica. Uno dei materiali studiati per l'anodo è il litio metallico per il suo basso potenziale elettrochimico, bassa densità e capacità specifica estremamente elevata. Tuttavia, non sono ancora stati commercializzati perché c'è un notevole incremento di dendriti durante i processi di carica e scarica, il che causa il guasto della batteria, incendi e altri pericoli. Altri materiali utilizzabili sono essenzialmente gli stessi delle batterie agli ioni di litio come grafite, silicio, germanio e stagno ma allo stato solido, con i medesimi vantaggi e svantaggi

precedentemente descritti.

Il catodo, che deve fornire gli ioni, deve essere termicamente e chimicamente stabile, per questo si stanno utilizzando ossidi di litio metallico. Due tra le principali opzioni per i materiali catodici sono ossido di litio cobalto ( $LiCoO_2$ ) e ossido di litio manganese ( $LiMn_2O_4$ )

L'elettrolita per funzionare bene deve avere elevata conduttività ionica, elevata resistenza elettronica e bassa resistenza interna. Le limitazioni per le batterie allo stato solido attualmente sono principalmente tre. La prima è che i materiali soffrono di scarsa durata del ciclo e basso rendimento a causa di variazioni volumetriche, fino al 400%, dell'elettrodo durante la carica e la scarica. Le sollecitazioni e le deformazioni indotte dalla variazione di volume provocano fessurazioni e sbriciolamenti dei materiali, determinando una bassa efficienza coulombica e una capacità decrescente, creando anche un'interfaccia instabile tra elettrodo e superficie dell'elettrolita limitando l'area di contatto massima. La seconda limitazione sono le reazioni collaterali, che si verificano anche nelle batterie a elettrolita liquido, ma per cui non è un grosso problema in quanto il sottoprodotto può essere trasportato lontano dall'interfaccia al contrario di quelle allo stato solido in cui il sottoprodotto rimane tra elettrolita ed elettrodi riducendo l'area interfacciale. La terza è, come precedentemente citato, la bassa conduttività ionica del materiale, la maggiore conduttività migliora la densità di potenza riducendo al minimo la resistenza interna della batteria.

Il movimento ionico attraverso un elettrolita solido è diverso da quello con elettrolita liquido. Il meccanismo di trasferimento della carica prevede la delitiazione dal catodo e la litiazione nell'anodo tramite diffusione attraverso l'elettrolita. Per la litiazione maggiore è il numero di ioni che fluiscono negli elettrodi maggiore sono la corrente e la potenza erogate. Il movimento degli ioni nell'elettrolita solido avviene tramite migrazione di ioni attraverso lacune o interstiziali nello stesso. Per cui i difetti del reticolo cristallino facilitano il trasferimento nell'elettrolita e ci devono essere una quantità sufficiente di posti liberi nel reticolo degli elettrodi per far avvenire la diffusione.

Attualmente la difficoltà nella commercializzazione delle batterie allo stato solido deriva dagli elevati costi di produzione. La deposizione delle strutture stechiometriche complesse si ottiene attraverso diversi metodi quali magnetron sputtering, deposizione di laser pulsato e deposizione di aerosol. Queste tecniche sono sfavorite da pressioni elevate in quanto queste comportano uno scarso contatto interfacciale tra elettrolita ed elettrodi.

### 3.3.1 Magnetron sputtering

Il magnetron sputtering è una tecnica di rivestimento al plasma. Il materiale destinato viene ionizzato e vaporizzato esponendolo alle microonde. La deposizione fisica da vapore ionizzato (IPVD) avviene sulla superficie, comportando come conseguenza materiale uniforme e densamente rivestito. Durante il processo, gli atomi di metallo vengono ionizzati da plasma intenso e diretto da campi elettrici ortogonali alla superficie, assicurando che il metallo copra gli elettrodi. Il magnetron sputtering consente il controllo sulla deposizione dell'elettrolita e quindi può essere utilizzato come strumento per la costruzione di celle. Aumentando la densità dell'elettrodo e del materiale elettrolitico è possibile massimizzare la densità di energia e l'efficienza di trasferimento. La limitazione di questa tecnica è data dalla bassa efficienza di ionizzazione, dal lento tasso di deposizione e dagli elevati effetti di riscaldamento del substrato.

### 3.3.2 Deposizione di laser pulsato (PLD)

Nella tecnica a deposizione di laser pulsato pellicole estremamente sottili (fino a 1,2 nm) vengono depositate sopra un substrato scelto tramite meccanismo di rimozione del materiale laser in una camera sottovuoto. Il PLD si basa su un'interazione di fotoni per espellere le particelle dalla superficie solida, consentendo a qualsiasi materiale di trapiantare da una soluzione sfusa ad una pellicola superficiale. Nel processo un substrato viene posizionato vicino al materiale target, il raggio laser vaporizza questo bersaglio formando un vapore chiamato pennacchio laser. Il processo di espulsione può essere considerato come piccole esplosioni della superficie target del surriscaldamento quindi sono coinvolti processi fisici più complessi. Successivamente tutti gli strati della batteria vengono applicati tramite questa tecnica uno sopra l'altro. Molti materiali possono essere depositati con questo metodo grazie ad un'ampia gamma di gas che possono essere prodotti. A differenza dello sputtering, il PLD funziona solamente con bersagli piccoli. Il vantaggio è che un laser può essere utilizzato in molti sistemi diversi e non deve essere sostituito dopo ogni utilizzo. Come contro, l'utilizzo del PLD richiede molta energia.

### 3.3.3 Deposizione di aerosol (AFD)

Una sostanza che viene aerosolizzata significa conversione in forma di particelle (conversione da gas a particella o da liquido a particella). Pertanto, l'AFD è fondamentalmente un meccanismo di formazione di particelle. L'elettrolita viene aerosolizzato mentre una fiamma ad ossigeno-idrogeno estre-

mamente calma viene alimentata al materiale. Ci sono molti diversi passaggi come nucleazione, condensazione, evaporazione, cristallizzazione e sinterizzazione. Questo porta a uno strato depositato di "fuliggine di vetro" sul materiale dell'elettrodo e dopo aver rimosso le impurità può essere utilizzato per la batteria. I materiali prodotti sono di elevata purezza e altamente cristallini con sottoprodotti liquidi minimi. Pertanto la sintesi della fiamma consente una funzionalità controllata sui processi energetici e ambientali. Per la deposizione di pellicole sottili, il periodo di tempo di ogni passaggio in AFD è il fattore decisivo. Dato che i processi sono continui, la produzione delle particelle potrebbe essere aumentata per l'industria ma la difficoltà si verifica per le particelle multicomponenti dato che richiedono processi di preparazione complessi ed inoltre la segregazione di fase causata da un breve tempo di resistenza è anch'essa causa di problemi.

### 3.3.4 Elettrolita

I fattori che devono essere considerati per scegliere l'elettrolita per la batteria sono: alta conduttività ionica, stabilità termica e chimica, alta forza meccanica e costo ragionevole.

#### Elettroliti di ossido

Gli elettroliti di ossido si distinguono in due gruppi: il gruppo cristallino (perovskite, NASICON e granato) e il gruppo amorfo che include  $Li_2O - MO_x$  (M rappresenta Si, B, P, Ge, ecc.). Il forte legame con ossido di litio ha una grande influenza negativa sulla conduttività degli elettroliti di ossido. Per indebolire questo legame si possono lasciare gli ioni di ossido ( $O^{2-}$ ) a formare un legame con quattro cationi di rete, in questo modo tutti e quattro gli orbitali  $SP_3$  vengono riempiti e le cariche di ossigeno vengono polarizzate lontano dagli ioni di litio.

Perovskite è una gamma di strutture cristalline che hanno formula generale  $AB_3$ . A rappresenta ioni alcalino terrosi e B ioni di metalli di transizione. I cristalli del materiale A hanno ioni  $La^{3+}$ ,  $Li^+$  e lacune distribuiti casualmente. Questi atomi hanno grande influenza sulla conducibilità in quanto l'occupazione di La, con alta valenza crea lacune, che promuovono il trasporto di litio. Il principale svantaggio di questi elettroliti è la rarità del lantanio La. Altri sono l'elevata quantità di intercalazione del litio quando a contatto con l'elettrodo di litio e l'instabilità dell'elettrolita solido con il metallo di litio.

NASICON sta per Sodium (Na) Super Ionic CONductor. Gli elettroliti di questo tipo hanno formula generale  $AM_2(BO_4)_3$  dove A contiene atomi alcalini ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) mentre M ha ioni tetravalenti ( $Ge^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ). La conduttività degli ioni di litio nelle strutture NASICON è correlata alla dimensione del canale di conduzione, migliore è la corrispondenza tra diffusione ionica e dimensione del canale di conduzione, maggiore è la conduttività. Può essere anche aumentata sostituendo Ti con un elemento più stabile che aumenta la forza del legame M-O e diminuisce quella di Li-O. Il vantaggio di questi tipi di batterie agli ioni di Na, è che il sodio è disponibile in ampia quantità. La difficoltà però sta nella fabbricazione in quanto per il contatto tra elettrodo ed elettrolita viene impiegata la sinterizzazione ad alta temperatura che può creare uno strato altamente resistivo. Altri problemi nelle batterie NASICON sono l'instabilità al contatto del metallo con  $Ti^{4+}$  per la sua rapida riduzione con conseguente cortocircuito e il range di temperature in cui hanno funzionamento ottimale, cioè tra i 200 e i 300°C, difficilmente mantenibili per dispositivi di uso comune.

I granati hanno invece formula generale  $A_3B_2Si_3O_{12}$ . Gli elettroliti a granati possono avere conduttività ioniche molto diverse a seconda della disposizione delle molecole. Un esempio di molecola è  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  che può avere struttura cristallina cubica o tetraedrica. Per avere conduzione degli ioni di litio servono adeguate lacune che nella configurazione cubica sono disordinate, in quella tetraedrica invece a temperatura ambiente il sottoreticolo è ordinato ma quando le temperature raggiungono i 100-150°C tende a passare alla fase cubica che richiede sinterizzazione a temperature elevate, causando però delle carenze di litio. Per ridurre queste difficoltà è possibile drogare con Al per abbassare la temperatura di sinterizzazione, comportando però alcuni problemi nella stabilità. Si può altrimenti usare il processo con laser pulsato per convertire la struttura tetragonale in cubica oppure aumentare la concentrazione di ioni di litio nel lato tetraedrico distorto. In generale gli elettroliti di granati hanno elevata resistenza meccanica grazie ai forti legami atomici ma hanno limitazioni strutturali dovute alle strutture cristalline, sono sensibili a temperatura ed umidità e sono anche piuttosto costosi.

Infine gli elettroliti amorfi sono indicati con  $Li_2O - MO_xR$ , dove M rappresenta Si, B, P, Ge, ecc. Hanno struttura altamente disordinata che aumenta la conduzione veloce degli ioni di litio, hanno conducibilità elettronica trascurabile e processo di fabbricazione relativamente semplice. L'elettrolita amorfo più promettente è il  $Li_xPO_yN_z$ , chiamato LIPON, che con l'inserimento dell'azoto ha migliorato la stabilità chimica all'acqua, la temperatura

di transizione a vetro e la durezza del materiale. LIPON è inoltre stabile a contatto con litio metallico.

### **Elettroliti solidi di solfuri**

Gli elettroliti di solfuri possono raggiungere conduttività più elevate di quelli di ossido. Il primo tipo è il Li-S utilizzato principalmente per l'elevata capacità energetica, in cui aumentando la concentrazione degli ioni di litio aumenta la conduttività. Il secondo tipo è il conduttore superionico al litio o thio-LISICON, la cui struttura è  $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$  avente elevata conduttività ionica. Infine c'è il  $Li_2S - P_2S_5$  la cui conduttività può essere incrementata particolarmente se il composto è preparato tramite fresatura meccanica o temprato allo stato fuso oppure se drogato.

In conclusione i solfuri sono duttili il che permette di semplificarne la lavorazione, possono resistere ad alcune forze meccaniche ma si deformano facilmente con ripetuti stress e sollecitazioni. Il principale svantaggio di questi elettroliti è la bassa stabilità chimica, data dalla facilità di reazione con l'umidità.

### **3.3.5 Conclusioni**

I vantaggi delle batterie allo stato solido sono il modo in cui risolvono problemi di sicurezza e semplificano i meccanismi chimici. Permettono inoltre una struttura della batteria semplificata poiché tutte le celle possono essere inserite in uno stesso contenitore e la loro durata è potenzialmente più lunga pur essendo più leggere e piccole delle batterie convenzionali. Le più promettenti al momento sono quelle con i materiali a base di solfuro agli elettroliti in quanto aventi conduttività ionica più elevata. Il problema è nella mancanza di stabilità chimica per tutti i tipi di elettroliti come precedentemente descritto.

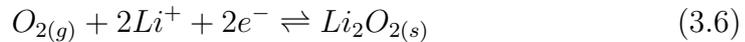
Attualmente le prestazioni delle batterie allo stato solido non sono comparabili a quelle in commercio ad elettrolita liquido e la ricerca si sta concentrando su nuovi materiali, nuove tecniche di caratterizzazione e calcoli e simulazioni delle prestazioni dei materiali. In particolare l'attenzione degli studi è posta sull'ottimizzazione delle strutture dei materiali, delle composizioni e delle interfacce altamente conduttive agli ioni di litio. [2]

## 3.4 Batterie a ricarica liquida

### 3.4.1 Funzionamento generale

Le batterie a ricarica liquida consistono nell'utilizzo di un liquido come elettrodo fluido che all'esaurimento della carica potrà essere sostituito per avere autonomia completa in pochi minuti, risolvendo quindi il problema dei lunghi tempi di ricarica dei veicoli elettrici. Attualmente la soluzione in fase di sviluppo di questo tipo di batterie è la batteria Li/O<sub>2</sub> a flusso semi-solido. Essa è una combinazione di due tecnologie di nuova generazione. La prima sono le batterie al Litio-Aria(O<sub>2</sub>) che hanno energia specifica molto elevata e le seconde le Redox Flow, che hanno per ora bassa densità di energia ma hanno un design altamente flessibile ed innovativo che disaccoppia energia e potenza.

Le batterie metallo-aria (ossigeno) (MABs) hanno il vantaggio di utilizzare il materiale catodico più leggero disponibile in natura: l'ossigeno. Poiché l'O<sub>2</sub> non è immagazzinato all'interno della cella ma è continuamente alimentato dall'aria, la capacità della cella non è limitata dall'esaurimento o dalla quantità del materiale attivo del catodo. La combinazione di un anodo metallico e di un catodo ad O<sub>2</sub> consente di raggiungere densità di energia teorica estremamente elevata (Wh/L), anche 10 volte quelle delle attuali batterie agli ioni di litio, ed hanno inoltre elevata energia specifica teorica (Wh/kg), soprattutto con l'utilizzo di metalli leggeri. Tra tutti i metalli proposti il più promettente è il litio perché è quello che permette di avere la massima densità di energia teorica di 3,5 kWh/kg. Queste batterie litio-aria (LAB) consistono in un anodo metallico al litio e un catodo "traspirante" esposto all'O<sub>2</sub> ovvero all'aria. I due elettrodi sono separati da una membrana imbevuta da soluzione elettrolitica composta da sale di litio sciolto in acqua o da solventi organici. Le reazioni agli elettrodi sono:



Per quanto riguarda l'anodo metallico la deposizione induce intrinsecamente cambiamenti nella morfologia del metallo, aumento dei dendriti e frammentazione del metallo in particelle con conseguente perdita sia del contatto elettrico che del materiale. L'elettrolita può svolgere un ruolo chiave formando un'adeguata interfaccia di elettrolita solido (SEI) che protegge l'anodo e controlla la deposizione uniforme del metallo. La membrana è anche un componente importante di LAB e dovrebbe essere progettata correttamente

per evitare o limitare il crossover di  $O_2$  dal catodo all'anodo. Una delle sfide principali per il ciclo di vita delle celle LAB è la durabilità dell'elettrodo di metallo Li e sono state proposte diverse strategie per aumentare la ciclicità e la sicurezza delle cellule. Dal lato catodico, durante i processi di scarica e carica si formano specie perossidiche che si riossidano a  $O_2$ . Sono state proposte molte strategie per cercare di ridurre la passivazione del catodo con  $Li_2O_2$ , fattore che limita la capacità di scarica e provoca un sovrapotenziale di ricarica superiore a 1 V e una tensione di ricarica anche di 4 V, riducendo l'efficienza energetica anche al di sotto del 70%. Una valida soluzione che è stata trovata è l'utilizzo di liquidi ionici (IL) o di elettroliti superconcentrati. Questi ambienti sono in grado di stabilizzare l'anione superossido e promuovere il meccanismo di formazione della soluzione, che ritarda l'intasamento del catodo.

### 3.4.2 Batterie litio-aria a flusso semi-solido (SLAFB)

Le batterie Li/ $O_2$  a flusso semi-solido (SLAFB) sono dotate di anodo metallico al litio, separatore ed un elettrolita semi-solido. L'elettrolita SLAFB differisce da quello delle altre batterie semi-solido a flusso redox perché la specie attiva, cioè l' $O_2$ , è disciolta nell'elettrolita ed è continuamente alimentata da un serbatoio esterno o direttamente dall'aria. L'elettrolita regola e controlla la temperatura o la pressione della cella, quello semi-solido presenta particelle di carbonio conduttivo disperse che non possono essere considerate componenti attive, ma si occupano di controllare le reazioni di riduzione ed evoluzione dell'ossigeno (ORR/OER).

I parametri chiave per la progettazione di SLAFB ad alte prestazioni sono la portata dell'elettrolita, il bilanciamento della massa tra litio ed elettrolita, il contenuto di carbonio nell'elettrolita semi-solido, lo spessore del litio e la dimensione del collettore di corrente. Maggiore è il numero di particelle di carbonio disperse nell'elettrolita che può ospitare il prodotto di scarico del  $Li_2O_2$ , maggiori sono le prestazioni gravimetriche e volumetriche. I principali miglioramenti sono ottenibili aumentando il contenuto di carbonio fino a circa il 10%. Sopra tale valore è necessario controllarlo con particolare attenzione per ottenere vantaggi. E' stato stimato che 1 kWh/kg e 700 Wh/L possono essere raggiunti utilizzando un anodo di litio spesso (1200  $\mu m$ ) e un impasto liquido con il 12 % di carbonio. Invece per ottenere potenza specifica e densità di potenza più elevate di 70 W/kg e 20 W/L sarebbe necessario utilizzare un anodo di litio sottile (100  $\mu m$ ) e un contenuto di carbonio del 6-8% nell'elettrolita.

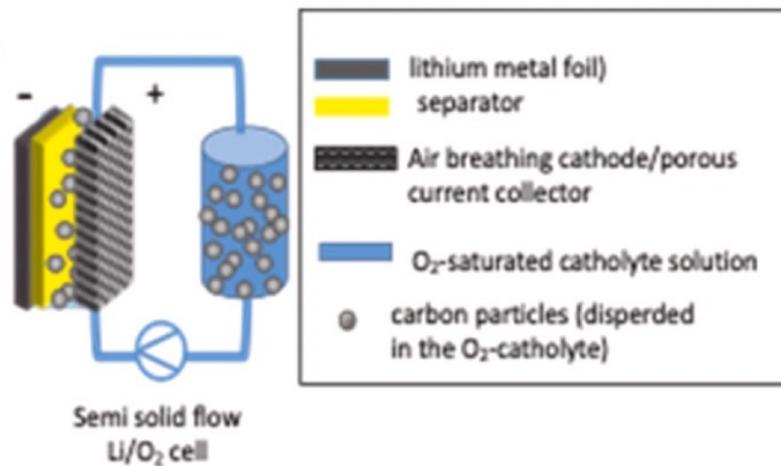


Figura 3.5: Cella batteria SLAFB

Le SLAFB sono una tecnologia altamente innovativa, che racchiude in una unica soluzione i vantaggi dell'elevata energia delle batterie LAB e la flessibilità di progettazione delle RFB. Deve ancora però essere sviluppato un percorso di ricerca per averne l'implementazione e l'accettazione nell'industria. La ricerca propende verso lo sviluppo di fluidi a bassa viscosità per gli elettroliti semi-solidi. Verranno fatti miglioramenti sfruttando catalizzatori o mediatori redox disciolti nel fluido o supportati su collettore di corrente poroso, che possono ridurre la passivazione delle particelle di carbonio da  $Li_2O_2$  e accelerare la cinetica OER/ORR. Una delle sfide più difficili è l'ottimizzazione dell'interfaccia al litio metallico perché l'elettrolita semi-solido consente il funzionamento delle celle a densità areali superiori ai regimi tipici delle classiche batterie litio-metallo. Inoltre, il crossover dell'ossigeno attraverso il separatore è dannoso non solo per l'autoscarica della cella, ma anche perché influisce negativamente sulla stabilità e sulle prestazioni elettrochimiche dell'interfaccia litio-metallo. La sostituzione del litio metallico con anoliti semisolidi competitivi, come quelli basati su materiali attivi o leghe a inserimento di ioni di litio, può essere un'opzione vantaggiosa per aggirare le limitazioni che ha litio metallico. [10]

## Capitolo 4

# Impatto ambientale: produzione, utilizzo e smaltimento

La diffusione su larga scala dei veicoli elettrici a batteria (BEV) è attualmente considerata una strategia adeguata per affrontare le carenze di sostenibilità nel settore dei trasporti, in particolare per l'inquinamento urbano e la sua dipendenza da combustibili fossili non rinnovabili. Nel 2006 il 24% delle emissioni mondiali di  $CO_2$  sono state attribuite al settore dei trasporti, di cui il 70% deriva solamente dal trasporto su strada. Nel 2010 i trasporti hanno rappresentato il 28% del consumo energetico finale mondiale e oltre il 50% del consumo mondiale di petrolio. Nell'unione europea il trasporto su strada ha utilizzato l'82% dell'energia totale del settore, di cui il 60% della quota è dovuto dalle autovetture. In uno scenario come questo i BEV presentano numerosi vantaggi rispetto alle autovetture convenzionali con motore a combustione interna (ICEV). I BEV infatti non presentano emissioni dallo scarico, i motori elettrici sono relativamente efficienti e l'elettricità richiesta per la propulsione può essere generata da diversi tipi di risorse, comprese quelle rinnovabili. Tuttavia questa tecnologia è stata criticata sul fatto che potrebbe spostare le emissioni dall'uso di veicoli alla produzione dei veicoli e alla generazione di elettricità, aumentando così potenzialmente l'impatto ambientale e sulla salute in settori diversi. Per questo, per i veicoli elettrici c'è la necessità di valutare l'impatto di un prodotto durante il ciclo di vita e non solamente durante la fase operativa. Questa situazione ha comportato la necessità di utilizzare una metodologia di valutazione del ciclo di vita (LCA - life cycle assessment) standardizzata a livello internazionale.

### 4.0.1 Metodo LCA

La metodologia LCA serve a quantificare gli impatti ambientali e sanitari dei BEV per confrontarli con quelli delle autovetture convenzionali. E' composto da un quadro standardizzato per la quantificazione e valutazione degli impatti di prodotti e servizi e si compone di quattro fasi dedicate:

- la definizione dello scopo chiarisce l'obiettivo della valutazione, il sistema del prodotto e i suoi limiti, l'ambito funzionale, le eventuali scelte relative alle procedure di allocazione, alle categorie di impatto coperte e alla metodologia di valutazione di impatto. Nella modellazione del ciclo di vita di un veicolo, il "sistema di primo piano" (produzione, fase di utilizzo e trattamento di fine vita) può essere differenziato da un "sistema di fondo" (materiali, risorse, elettricità, fornitura di infrastrutture e generazione dei rifiuti).
- l'analisi dell'inventario dell'LCA riguarda la raccolta di dati e la quantificazione degli input e output rilevanti del punto di vista ambientale del sistema in esame.
- vengono valutati gli input e output rispetto ai loro impatti sull'ambiente e sulla salute e aggrega gli impatti di una stessa categoria in un unico valore di impatto utilizzando i cosiddetti fattori di caratterizzazione.
- l'interpretazione discute i risultati in un contesto più ampio e trae conclusioni. Qui può essere inclusa un'analisi di sensitività (che potenzialmente richiede ulteriori dati di inventario) e l'articolazione di raccomandazioni per produttori o consumatori.

Nel definire l'obiettivo e l'ambito della LCA dei BEV, devono essere fatte diverse scelte, che sono particolarmente critiche per il risultato. Un LCA considera idealmente l'intero ciclo di vita del prodotto. L'adozione di questo approccio globale viene definita analisi "dalla culla alla tomba" o, a seconda della scelta del modello di fine vita, analisi "dalla culla alla culla". Aspetti specifici del ciclo di vita di un veicolo possono essere valutati, ad esempio, a fini normativi, attraverso

- analisi "tank-to-wheel" (TTW) focalizzata sulla conversione dell'energia di fine utilizzo nel motore dei veicoli
- analisi "well-to-wheel" (WTW) focalizzata sull'intera catena di approvvigionamento di combustibili ed elettricità, inclusa la conversione di fine utilizzo

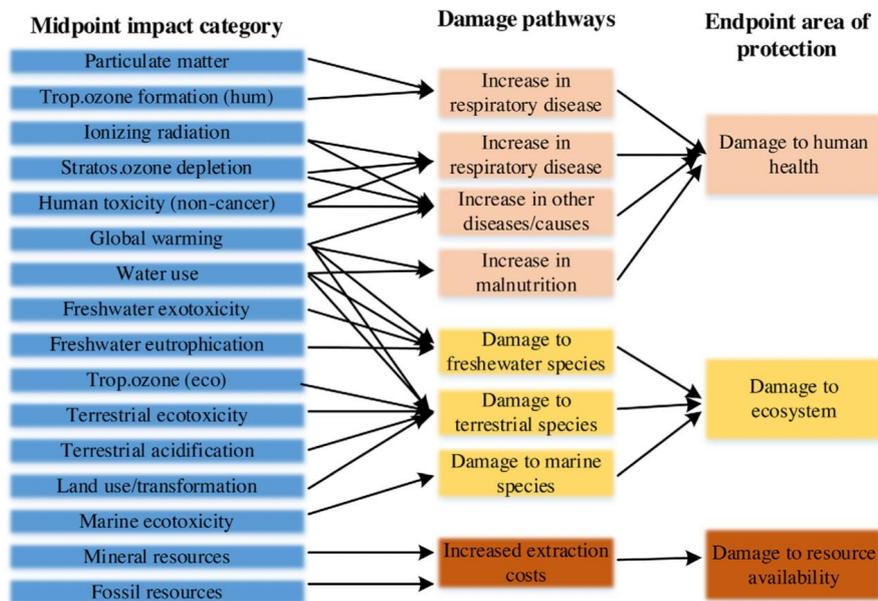


Figura 4.1: Fattori di inquinamento e relative categorie di impatto ambientale finali [9]

## 4.0.2 Consumo di energia

L'energia svolge un ruolo importante come funzione per descrivere il consumo di risorse nei modelli LCA. L'uso energetico dei BEV dipende dal fatto che si consideri TTW, WTW o intero ciclo di vita. In termini di consumo di energia TTW, il consumo di elettricità dei BEV varia ampiamente a seconda della cilindrata del motore, dello stile di guida presunto e delle condizioni ambientali. Intervalli di dati riscontrati sono intorno a circa 15 kWh/100 km, 10–20 kWh/100 km, e 17–27 kWh/100 km. Un consumo di elettricità di 10–20 kWh/100 km equivale a solo 1–2 L di combustibili fossili/100 km, che indica un fattore di 3–4 TTW di vantaggio in termini di efficienza dei BEV rispetto alle autovetture convenzionali. Inoltre, i veicoli elettrici guidano in modo più efficiente in condizioni urbane caratterizzate da una guida transitoria a velocità medio-basse, mentre i veicoli convenzionali con motori a combustione mostrano efficienza più bassa nella guida urbana. Sono presenti varie sfide che potrebbero essere affrontate per quantificare il consumo in maniera più accurata. Durante la fase di utilizzo dei veicoli BEV di classe mini e di quelli guidati prevalentemente in ambienti urbani il consumo può essere quantificato più precisamente utilizzando i dati effettivi di elettricità e consumo di carburante in strada, anziché i dati ottenuti in laboratorio. Il confronto

tra i consumi dei BEV e delle autovetture convenzionali è ostacolato anche dalle differenze nella massa del veicolo e nella resistenza aerodinamica. In risposta a questo è stato elettrificato un veicolo con motore convenzionale da Helmers e Marx, scoprendo una diminuzione del consumo di energia da 45,1 kWh/100 km a 10,8 kWh/100 km solamente con un cambiamento del motore in elettrico, con un miglioramento dell'efficienza energetica normalizzata nel TTW di un fattore 4.

I vantaggi in termini di efficienza dei BEV possono tuttavia diminuire quando la catena WTW di estrazione di risorse, conversione di energia e trasporto di energia è inclusa nella valutazione. Mentre le perdite derivanti dall'estrazione di risorse energetiche, dalla trasmissione di elettricità e dalla ricarica dei veicoli sono tipicamente piccole ma non trascurabili, le perdite di conversione nel settore energetico possono ammontare al  $60\% \pm 10\%$  se l'elettricità è prodotta da combustibili fossili. Di conseguenza, il consumo di energia WTW dei BEV può variare in un intervallo molto ampio a seconda della combinazione delle varie elettricità. Se l'elettricità è prodotta da centrali elettriche a carbone obsolete collegate ad un'inefficiente rete e infrastruttura di ricarica l'efficienza energetica dei BEV è dell'11%. Invece con energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili con reti e infrastrutture moderne l'efficienza energetica WTW può raggiungere il 77%.

### 4.0.3 Carbon footprint

L'impronta ecologica comprende la quantità totale di gas serra (GHD) emessi ed è l'impatto più esaminato dei BEV. La maggior parte degli studi viene fatta su questo parametro in quanto c'è un'ampia consapevolezza sociale del cambiamento climatico e dall'osservazione che la maggior parte degli altri impatti ambientali hanno origine dalla combustione di fossili e sono quindi correlati all'impronta ecologica. Le emissioni più rilevanti per la carbon footprint sono quelle di  $CO_2$  legate alla produzione di elettricità. Alcuni studiosi tendono a definire l'impronta di carbonio dell'elettricità rinnovabile nulla, tralasciando però gli impatti dell'installazione delle tecnologie per le energie rinnovabili. L'elettricità prodotta al 100% da energia eolica è associata ad un'impronta di carbonio di 21 g di  $CO_2$  equiv/kWh comprese le perdite di trasferimento. E' comunque errato assumere negli studi scenari di futuri in cui l'energia è esclusivamente rinnovabile, è infatti molto più probabile che si utilizzeranno dei mix di elettricità, un pronostico realistico per l'intensità di carbonio della Germania è di 131 g di  $CO_2$  equiv/kWh. Con valori di questo tipo si permette comunque ai veicoli elettrici di avere impronta ecologica nettamente inferiore a quella dei motori convenzionali.

	<b>GHG Emissions of Battery Production</b>	<b>Battery Pack Capacity</b>	<b>Lifetime Battery</b>	<b>GHG Emissions</b>
	[kg CO <sub>2</sub> -eq/kWh]	[kWh]	[km]	g CO <sub>2</sub> -eq/km
Q25%-quantile	70	25	200,000	9
Median	120	30	180,000	20
Q75%-quantile	175	40	150,000	47

Figura 4.2: Emissioni GHG (kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh) date dalla produzione delle batterie per percorrere 1 km [1]

Nelle LCA comparative, c'è il rischio di sottostimare l'impronta di carbonio dei veicoli convenzionali assumendo un consumo di carburante troppo basso. Allo stesso tempo, i BEV tendono a essere modellati con un consumo di elettricità urbano relativamente alto (fino a 30 kWh/100 km). I "paesi a media emissione di carbonio" sono quelli con un'impronta di carbonio per la produzione di elettricità comparabile a quella dell'UE27 nel 2009 che si prevede diminuirà del 61% fino al 2030 e ridurrebbe proporzionalmente l'impronta di carbonio dei BEV. I "paesi a basse emissioni di carbonio" includono Austria, Svezia, Norvegia e Islanda ed invece le economie ad alta emissione di carbonio (es. Cina, India, Australia e Polonia) basano la maggior parte della produzione di elettricità su centrali elettriche a carbone. Sebbene l'esercizio dei BEV nei paesi con un'elevata quota di carbone nel mix elettrico appaia mediamente sfavorevole. L'impronta di carbonio della produzione di elettricità dell'UE probabilmente diminuirà a medio termine, grazie a ricarica diretta, applicazioni di seconda vita delle batterie e in un secondo momento delle applicazioni vehicle-to-grid (V2G).

### **Emissioni tossiche e altri impatti ambientali**

Spesso la batteria e il gruppo propulsore sono identificati per avere impatti negativi (ad esempio per quanto riguarda l'eutrofizzazione dell'acqua dolce, l'occupazione del suolo urbano, l'esaurimento delle risorse minerarie e la tossicità umana) durante il ciclo di vita. La maggior parte delle categorie di impatto riguarda l'inquinamento ambientale e gli effetti tossici, mentre un gruppo più piccolo affronta l'esaurimento delle risorse. Finora sono state valutate frequentemente la formazione di ossidanti fotochimici, l'acidificazione terrestre, la tossicità umana, l'ecotossicità e la formazione di particolato. I BEV mostrano vantaggi rispetto agli ICEV per quanto riguarda l'esaurimento dell'ozono, la formazione di ossidanti fotochimici e l'acidificazione

terrestre. Tuttavia, la tossicità è valutata in base alla massa degli inquinanti emessi o scaricati, la valutazione non può quindi quantificare l'esposizione umana locale all'inquinamento.

#### **4.0.4 Seconda vita delle batterie**

Esistono diverse possibilità di riutilizzo delle batterie una volta terminato il loro ciclo di vita all'interno dei veicoli elettrici. La prima strategia consiste nella rigenerazione per il riutilizzo sempre nei veicoli, attraverso la sostituzione di qualsiasi gruppo con celle danneggiate all'interno della batteria. E' poi possibile riutilizzare riprogettando una batteria per un'altra applicazione oppure può essere riciclata nelle sue varie parti, disassemblando ogni cella ed estraendo in sicurezza i metalli preziosi, i prodotti chimici e tutti gli altri sottoprodotti che possono essere venduti sul mercato come materie prime o essere reintrodotti in un processo di produzione.

#### **Applicazioni V2G**

Per quanto riguarda il riutilizzo sono stato identificati ben 14 servizi energetici a cui potrebbero essere destinate le batterie esaurite, prevedendo un accumulo di capacità da esse di 100 GWh in Germania entro il 2030. E' stato modellato uno "stato di salute" (SOH) della batteria definita come capacità disponibile di una batterie caricata completamente rispetto alla sua piena capacità originale in percentuale. Per le batterie dei BEV dopo circa 10 anni, cioè il termine di fine del primo utilizzo lo SOH è circa del 78%, e quindi la batteria può essere ancora riutilizzata per altri 8-20 anni, fino a SOH del 60%, in base all'applicazione di seconda vita. Tuttavia, le applicazioni di seconda vita non sono sempre vantaggiose dal punto di vista ambientale, perché gli impatti dipendono dall'intensità di carbonio del mix elettrico e dalle perdite di efficienza aggiuntive delle batterie. Prima dell'adozione diffusa di applicazioni di seconda vita, potrebbe essere necessario ottimizzare la chimica e la costruzione delle celle delle batterie agli ioni di litio. Finora, le celle cilindriche agli ioni di litio possono subire un degrado improvviso dopo aver perso circa il 20% della loro capacità originale durante 800 cicli di carica completi. I fattori che portano a questo degrado improvviso della capacità utilizzabile sono legati alla profondità di scarica, alle correnti di carica elevate e basse temperature, nonché un design sfavorevole delle celle, che dovrebbe essere corretto in futuro insieme a una gestione ottimizzata della carica che protegge le celle per una maggiore durata.

La tecnologia vehicle-to-grid V2G che letteralmente significa dal veicolo alla rete, racchiude in se' la tecnologia della ricarica bidirezionale e il concetto di ecosistema elettrico. E' basato su sistemi capaci di trasferire energia sia dalla sorgente alla batteria ma anche in direzione opposta in modo che all'occorrenza le auto possano trasformarsi in riserve da cui prelevare energia per stabilizzare la rete ed evitare sovraccarichi. Anche questi tipi di applicazioni contribuiranno a diminuire l'impronta ecologica dei BEV consentendo nuove strategie di ricarica, trasformando la gestione operativa e l'intera rete. Di particolare interesse saranno le applicazioni da veicolo a casa (V2H) in cui tramite l'impianto fotovoltaico casalingo si potrà ricaricare l'auto, e tramite essa all'occorrenza sarà possibile fare l'inverso e alimentare la casa per ridurre il sovraccarico della rete elettrica cittadina. [5]

## Capitolo 5

# Prospetto dell'andamento del costo delle batterie e relativa influenza sui prezzi totali delle automobili elettriche

Nonostante l'elettrificazione dei veicoli sia in rapida crescita, la maggior parte delle automobili attualmente in circolazione sono basate ancora sui combustibili fossili. Alcuni paesi però, tra cui Usa, Giappone, Germania, Norvegia e Cina stanno fissando obiettivi aggressivi per quello che riguarda gli EV cercando di incentivarne l'uso per eliminare quelli a combustione interna. Per fare una stima dei costi e per rendere fattibile la commercializzazione ad una maggioranza degli EV è necessario fare uno studio approfondito soprattutto per quanto riguarda i costi operativi.

I costi delle batterie dei veicoli elettrici sono diminuiti rapidamente: da circa 1000\$ per kWh nel 2008 a 485\$ per kWh nel 2012. I prezzi e il prospetto di costo in letteratura sono in ritardo rispetto ai progressi tecnologici e i costi effettivi delle batterie sono inferiori a quelli stimati. E' stato stimato, sulla base dei prezzi dei principali produttori di auto elettriche che i costi medi per kWh nel 2014 fossero di 300\$, mentre la media riportata in letteratura era di 410\$. E' difficile fare una stima precisa dell'andamento futuro di costo a causa dei meccanismi di mercato e delle variazioni nella struttura della batteria, nella chimica e nella progettazione tecnologica. Le batterie di maggiore capacità costano di più ma hanno autonomia più lunga per cui sono maggiormente apprezzate dai consumatori. I veicoli elettrici possono essere distinti in 4 categorie, che vanno da una mini auto con una batteria di 17,7 kWh e un'autonomia di 133 km ad un'auto di lusso con una batteria di 60 kWh e un'autonomia di 317 km (nel 2016). La maggior parte dei veicoli

di Tesla Motors venduti nel 2016 avevano batterie ancora più grandi, da 75 o 90 kWh e nel 2018 sono stati introdotti anche pacchi batteria da 100 kWh. Il progresso nell'aumento della capacità delle batterie potrebbe essere contrastato da uno sviluppo delle tecnologie per l'aumento della velocità di carica. La velocità di transizione a EV è influenzata quindi da 4 fattori: i costi per kWh, l'impatto del prezzo del carbonio, l'impatto di programmi di incentivi mirati alla politica dei veicoli elettrici e la capacità della batteria. Per l'analisi dell'andamento di prezzo in due fasi, a breve e a lungo termine si utilizza un modello chiamato IMAGE cioè Integrated Model to Assess the Greenhouse Effect. In questo modello si sostiene che un costo di 100\$ per kWh, potrebbe, anche in assenza di una politica climatica, rendere i BEV competitivi con le alternative e quindi consentire ai BEV di costituire il 15% del mercato nel 2045. Un costo della batteria più elevato di 150 US\$ per kWh, tuttavia, non raggiungerebbe la parità di costo e quindi porterebbe solo a una quota trascurabile se non sono in atto politiche per stimolare i veicoli elettrici. A lungo termine, la questione chiave non è quindi solo la rapidità con cui diminuiscono i costi, ma anche quanto possono scendere.

Il prospetto di costo della batteria, come si può vedere in figura 5.1, si basa su 4 scenari. Il primo è quello precedentemente descritto, in cui il prezzo nel 2014 era di 300\$ per kWh, nel 2016 145 \$ per kWh con un prospetto di costo inferiore ai 100\$ entro il 2022. Nel secondo scenario, denominato "market leaders" ML il costo delle batterie dovrebbe diminuire da 150 \$/kWh entro il 2025. Terzo scenario "optimistic market leaders" OML suppone invece che nel 2025 il costo per kWh sarà inferiore ai 125\$ e nel 2045 scenderà sotto i 100\$. Il quarto scenario "Optimistic Floor Cost" OFL segue l'OML fino al 2025 ma successivamente stima un crollo del prezzo a 50-70 \$ per kWh nel 2030 e a 50\$ nel 2045.

In IMAGE, la politica climatica è solitamente modellata introducendo nel modello un prezzo del carbonio (ovvero un prezzo assegnato alle emissioni di CO<sub>2</sub>), che rappresenta una misura generica per simulare misure politiche che riducono le emissioni in modo efficiente in tutti i diversi settori. Nel settore dei trasporti, il prezzo del carbonio riduce la competitività delle tecnologie di trasporto e dei modi di trasporto che si basano sui combustibili fossili, e anche la domanda di trasporto. Per riflettere la possibile influenza della politica climatica, è stato studiato il caso predefinito in assenza di essa e poi è stato incluso uno scenario in cui è stato applicato un prezzo del carbonio uniforme a livello globale, seguendo la traiettoria dei prezzi IMAGE-standard. Nella linea di base del modello IMAGE, ciò porta a un forzante radiativo di 2,6 W/m<sup>2</sup> nel 2100 (cioè, a partire da 47 \$/tCO<sub>2</sub> nel 2020 e aumentando a 249 \$/tCO<sub>2</sub> nel 2050). I consumatori possono risparmiare denaro a lungo

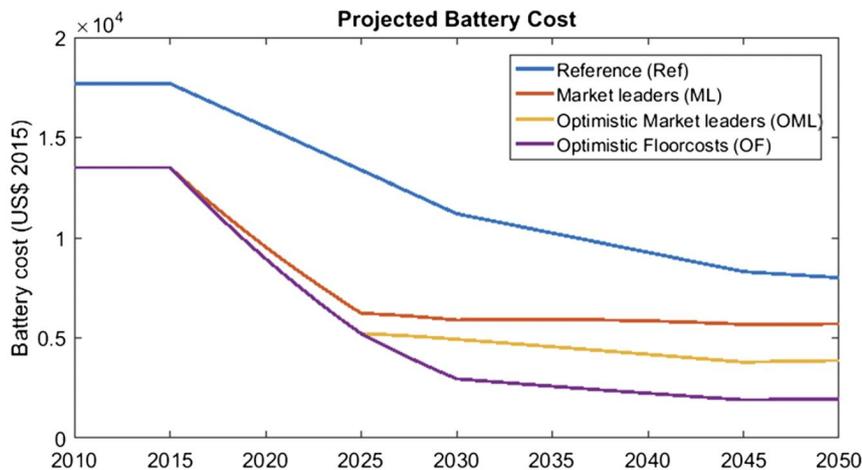


Figura 5.1: Proiezioni di costo delle batterie secondo i quattro scenari: di riferimento Ref, ML, OML e OF.

termine acquistando veicoli elettrici efficienti invece dei tradizionali motori a combustione interna (ICE) quando i prezzi del carburante aumentano a causa dell'attuazione di una tassa sul carbonio. Tuttavia, la scelta del veicolo non è puramente razionale e i consumatori si aspettano periodi di ammortamento molto brevi (2–3 anni) il che rende improbabile che l'efficienza sarà un fattore importante in una transizione tecnologica.

### 5.0.1 Vendita EV nel breve termine

Nella figura 5.2 sono raffigurati i prospetti di vendita di veicoli elettrici stimati nel 2015 per l'anno 2020 di tre paesi con sussidi (Giappone, USA e Cina) e uno senza (Brasile). Per questa modellizzazione si è assunto che lo sviluppo tecnologico sia lo stesso per tutti i paesi, mentre il consumo medio di energia, i prezzi del carburante e le sovvenzioni abbiano impatto sulle vendite degli EV. Nel 2015 la quota di vendita di questa categoria di veicoli era pari o inferiore all'1% e non si prospettava un aumento superiore al 20% della quota in quanto c'era un ritardo nella transizione proveniente da diversi fattori non modellati. In Cina, ad esempio, nel 2020 non vi è alcuna distribuzione BEV secondo le ipotesi di riferimento, ma la distribuzione sarebbe del 5% secondo le ipotesi ML e del 18% secondo le ipotesi OML. La combinazione del sussidio più elevato per i BEV in Cina e lo sviluppo tecnologico che porta a batterie meno costose alla fine si traduce in BEV che sono concorrenti di costo con i veicoli a combustione interna in questo scenario. L'ambizione politica della Cina del 2015 era di avere cinque milioni di veicoli elettrici in circolazione entro il 2020,

che è più o meno paragonabile alle proiezioni dello scenario ML. Tuttavia, si prevede di mettere in atto politiche urbane specifiche per consentire questa transizione, che non si riflettono nel modello. Negli Stati Uniti, il sussidio BEV è inferiore a quello in Cina, mentre i veicoli elettrici plug-in (PHEV), cioè veicoli con due motori, uno a combustione e uno elettrico la cui differenza con i veicoli ibridi è la maggiore dimensione della batteria ricevono un sussidio sostanzioso. Ciò, combinato con il maggiore consumo di energia per km (a causa dei diversi stili di guida, dimensioni medie del veicolo e fattore di carico) e il prezzo dell'elettricità relativamente alto e il basso prezzo del petrolio porta alla differenza nelle quote di veicoli previste negli Stati Uniti rispetto alla Cina. Il Giappone mostra risultati più simili alla Cina. Qui, la quota di veicoli elettrici più bassa può essere spiegata dal sussidio di veicoli elettrici più basso. I regimi di incentivazione incidono fortemente sulle vendite di veicoli elettrici negli scenari ML e OML. Nell'esempio del Brasile, dove non sono in vigore sussidi, nessuno degli scenari dei costi mostra una transizione ai veicoli elettrici e questo vale anche per le altre regioni senza sovvenzioni non inclusi nel grafico.

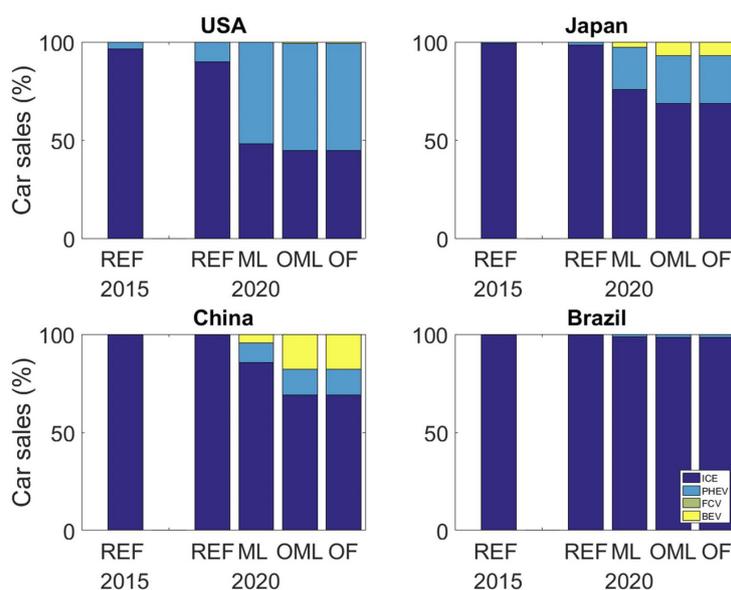


Figura 5.2: Vendite nel 2015 proiettate nel 2020 per USA, Giappone, Cina e Brasile nei vari scenari

## 5.0.2 Vendita EV nel lungo termine

L'andamento dei costi delle batterie ha anche importanti implicazioni per l'assorbimento di veicoli elettrici, sia per PHEV che per BEV, a lungo termine. Mentre negli scenari di riferimento e ML i BEV rimangono troppo costosi per raggiungere una quota significativa nel mercato globale, la diminuzione dei costi delle batterie nello scenario OML a 100 US\$/kWh porta BEV a raggiungere una quota del 15% nel 2045 senza alcuna politica aggiuntiva. Il prezzo aggiuntivo per l'elettrificazione del veicolo in quest'ultimo caso è di circa 4700 \$, mentre nello scenario ML è di circa 7500 \$. Quindi, oltre al ritmo del calo dei costi della batteria che è stato osservato, è anche importante comprendere il limite inferiore (il prezzo minimo) dei costi della batteria. Mentre la riduzione del costo della batteria porta a quote di PHEV più elevate (differenza tra ML e OML), negli scenari e nel tempo sembra esserci una penetrazione massima, dove l'abbassamento del costo della batteria porta ulteriormente alla sostituzione dei PHEV con i BEV. L'importanza del prezzo minimo è ulteriormente dimostrata dallo scenario OF. Se dopo il 2025 il costo della batteria continuasse a scendere a 75 \$/kWh e alla fine a 50 \$/kWh nel 2045, secondo le proiezioni del modello avverrebbe una transizione quasi completa senza ulteriori misure politiche. Sebbene questo sia uno scenario fin troppo ottimistico è conforme con parte della letteratura più recente sullo sviluppo dei costi delle batterie per il prossimo decennio.

## 5.0.3 Conclusioni

I veicoli elettrici sono attualmente più costosi dei veicoli convenzionali, principalmente a causa dei costi della batteria. Dai dati visti in precedenza viene mostrato che se il rapido calo dei costi delle batterie continua, ciò potrebbe accelerare il passaggio previsto ai veicoli elettrici in futuro. Per le proiezioni a lungo termine, tuttavia, è ancora più importante comprendere il costo minimo della batteria. Esistono importanti ipotesi di scenario che influenzano questi risultati. La capacità media presunta della batteria necessaria per competere con un ICE convenzionale è un'incertezza chiave. Le vendite del 2017 hanno mostrato una grande variazione nella capacità media della batteria e le prospettive sono altamente incerte. I vantaggi aggiuntivi di una maggiore autonomia dei veicoli stanno attualmente determinando l'implementazione di veicoli elettrici a batteria di maggiore capacità. Tuttavia, questo tipo di modello potrebbe diventare svantaggioso nel momento in cui la velocità di ricarica aumenta. Si può presumere che alcune regioni potrebbero seguire la tendenza degli Stati Uniti e la linea di prodotti di Tesla e passare ai BEV con batterie di maggiore capacità. In alternativa, e coerentemente

con l'urbanizzazione, la domanda potrebbe aumentare per i BEV più piccoli che hanno preso piede in Cina e Giappone. La percezione dei consumatori nei confronti dei veicoli elettrici gioca un ruolo importante nell'adozione dei veicoli elettrici. Alcuni studi mostrano che la disponibilità media del consumatore a pagare per un BEV con un'autonomia di 300 miglia, un tempo di ricarica di 1 ora e un'accelerazione del 20% più veloce è di 9625 \$, mentre per un BEV da 100 miglia con caratteristiche meno attraenti sarebbe 5606\$. Il calo dei costi della batteria per le applicazioni EV ha innescato le vendite iniziali di PHEV ed EV, con tre milioni di auto elettriche in circolazione in tutto il mondo nel 2017, avvicinando alla realtà il passaggio ai veicoli elettrici. Se i costi delle batterie continueranno a diminuire, come hanno suggerito diversi produttori di auto elettriche che potrebbero verificarsi già nel breve termine, si prevede che questa tendenza continuerà. Tuttavia, a lungo termine, le proiezioni del modello mostrano che la fattibilità di una transizione completa per raggiungere rigorosi obiettivi climatici dipende fortemente dal limite inferiore di costo e dallo sviluppo della capacità della batteria. [3]

# Bibliografia

- [1] Christian Aichberger and Gerfried Jungmeier. Environmental life cycle impacts of automotive batteries based on a literature review. *Energies*, 13(23):6345, 2020.
- [2] Sevim Aktas, Laura Berkhof, Fergus Collins, Rutger Kersjes, and Annefleur Uitzetter. Solid state battery. 2017.
- [3] Nykvist Edelenbosch, Hof. Transport electrification: the effect of recent battery cost reduction on future emission scenarios. *Climatic Change*, 151:95 – 108, 2018.
- [4] MA Fetcenko, SR Ovshinsky, B Reichman, K Young, C Fierro, J Koch, A Zallen, W Mays, and T Ouchi. Recent advances in nimh battery technology. *Journal of Power Sources*, 165(2):544–551, 2007.
- [5] Eckard Helmers and Martin Weiss. Advances and critical aspects in the life-cycle assessment of battery electric cars. *Energy Emiss. Control Technol*, 5(1), 2017.
- [6] John JC Kopera. Inside the nickel metal hydride battery. Cobasys, MI, USA [http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside\\_nimh\\_battery\\_technology.pdf](http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf) (Accessed 08/11), 2004.
- [7] Markus Lelie, Thomas Braun, Marcus Knips, Hannes Nordmann, Florian Ringbeck, Hendrik Zappen, and Dirk Uwe Sauer. Battery management system hardware concepts: An overview. *Applied Sciences*, 8(4):534, 2018.
- [8] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5):252–264, 2015.

- [9] Xiong Shu, Yingfu Guo, Wenxian Yang, Kexiang Wei, and Guanghui Zhu. Life-cycle assessment of the environmental impact of the batteries used in pure electric passenger cars. *Energy Reports*, 7:2302–2315, 2021.
- [10] Francesca Soavi, Alessandro Brilloni, Francesca De Giorgio, and Federico Poli. Semi-solid lithium/oxygen flow battery: an emerging, high-energy technology. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37:100835, 2022.
- [11] Akihiro Taniguchi, Noriyuki Fujioka, Munehisa Ikoma, and Akira Ohta. Development of nickel/metal-hydride batteries for evs and hevcs. *Journal of power sources*, 100(1-2):117–124, 2001.
- [12] Dr. Nicola Trivellin. Bms & battery charging. *PhD Course Automotive & Domotic electronic circuits*, (Lesson 9), 2021-2022.