

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Scuola di INGEGNERIA

**Corso di Laurea Triennale in
INGEGNERIA MECCATRONICA**

TESI DI LAUREA TRIENNALE

*Accumulo elettrochimico di energia: tecnologie,
innovazione ed applicazioni in ambito automobilistico*

*Electrochemical energy storage: technology, innovation
and automotive applications*

Candidato:

Simone Nicoletti

Matricola: 1049759

Relatore:

Prof.re Paolo Tenti

Anno Accademico 2015/2016

SOMMARIO

Nel seguente elaborato verranno analizzati i principali dispositivi di accumulo elettrochimico di energia concentrandosi in particolare sugli *accumulatori secondari* (ricaricabili) fornendo una descrizione della loro struttura, composizione, alcuni confronti tra le diverse tecnologie impiegate e relativi vantaggi e svantaggi e la loro distribuzione nel mercato mondiale, in modo tale da dare una panoramica di quale oggi sia lo stato dell'arte di questi dispositivi. Considerando l'enorme sviluppo che i veicoli ibridi ed elettrici stanno subendo negli ultimi anni si è voluto affrontare in maggior dettaglio l'applicazione di tali accumulatori nell'ambito automobilistico focalizzandosi sulle batterie agli *ioni di litio* (Li-ion) ma fornendo delle possibili alternative analizzando il loro utilizzo con l'apporto di alcune ricerche sperimentali. Si introdurranno, inoltre, alcune delle principali innovazioni che riguardano l'accumulo elettrochimico affrontando per ognuna gli aspetti di maggior interesse e le loro limitazioni. Verranno, inoltre, illustrate alcune possibili migliorie ottenibili con l'impiego di un materiale relativamente nuovo: il grafene. L'obiettivo che tale relazione si pone è dunque quello di presentare come negli ultimi tempi l'impiego delle batterie ricaricabili, in particolare su veicoli elettrici, si stia dirigendo verso un'unica tecnologia ma allo stesso tempo sperimentalmente vi siano diversi sviluppi e possibili altre diverse tecnologie.

INDICE

INTRODUZIONE	1
1. UNA FONTE DI ALIMENTAZIONE: LA BATTERIA	3
1.1 Utilità	3
1.2 Selezione e campi d'impiego	4
1.2.1 Dispositivi portatili di consumo.....	7
1.2.2 Immagazzinamento di energia su larga scala	7
1.2.3 Veicoli elettrici	9
1.3 Distribuzione globale delle diverse tipologie di batterie	9
1.3.1 Mercato globale delle batterie agli ioni di litio.....	10
2. NOZIONI BASE SULLE BATTERIE.....	13
2.1 Struttura e principio di funzionamento	13
2.2 Caratteristiche e parametri fondamentali	15
2.3 Classificazione	19
2.3.1 Batterie primarie	19
2.3.2 Batterie secondarie.....	20
2.4 Affidabilità e sicurezza	23
2.4.1 Affidabilità.....	23
2.4.2 Sicurezza.....	25
3. TECNOLOGIA DELLE BATTERIE SECONDARIE O RICARICABILI	27
3.1 Tipologie principali.....	27
3.1.1 Batteria Piombo-acido	27
3.1.2 Batteria Nichel-Cadmio	34
3.1.3 Batteria Nichel-Metallo idruro	35
3.1.4 Batterie agli ioni di litio.....	37
3.2 Processo di carica.....	43
3.2.1 Metodi di ricarica.....	44
3.2.2 Termine di carica	46

4. ACCUMULATORI NEL SETTORE AUTOMOBILISTICO	47
4.1 Applicazioni nella storia	47
4.2 Batterie per veicoli elettrici e ibridi	48
4.2.1 Veicoli ibridi (HEVs, PHEVs)	49
4.2.2 Veicoli elettrici	51
4.2.3 Batterie agli ioni di litio: tecnologie e caratteristiche	53
4.2.4 Batteria ZEBRA: valida opzione	62
4.3 Modalità di ricarica veicoli elettrici	66
4.4 Alimentazione alternativa alle batterie	68
4.4.1 Supercondensatore	68
4.4.2 Supercondensatori al grafene	71
4.4.3 Combinazione supercondensatori e batteria ZEBRA	72
5. INNOVAZIONE DELLA TECNOLOGIA NELLA BATTERIA	75
5.1 Batterie agli ioni di sodio: seria alternativa alle batterie agli ioni di litio	75
5.2 Batterie litio-aria	77
5.3 Batterie agli ioni di litio e grafene	80
CONCLUSIONI.....	83
BIBLIOGRAFIA.....	85
SITOGRAFIA	86
ELENCO FIGURE	87

INTRODUZIONE

Lo studio di dispositivi in grado di produrre una corrente elettrica portò oltre 200 anni fa ad un'invenzione che cambiò notevolmente il concetto di produzione dell'energia elettrica e del suo immagazzinamento. Nel 1799, infatti, Alessandro Volta riuscì a realizzare la prima pila (detta *pila voltaica*) che permetteva, mediante alcune reazioni chimiche, la produzione di corrente elettrica sfruttando una pila (da cui il nome) di dischetti di rame e zinco e un panno imbevuto di una soluzione acida formata da acqua e acido solforico, con agli estremi dei terminali di rame (Figura 0.1). Con essa si riuscì perciò a realizzare una conversione dell'energia chimica in energia elettrica (energia elettrochimica), fino ad allora non possibile, in quanto l'unico metodo conosciuto di produzione della corrente elettrica sfruttava l'energia elettrostatica. A differenza dei dispositivi che sfruttavano quest'ultima energia, la pila permetteva un rilascio graduale dell'energia elettrica, rappresentando dunque una maggiore possibilità di impiego in diverse applicazioni. In un primo momento, il suo impiego fu limitato per lo studio dei fenomeni inerenti all'elettricità e all'elettrochimica. Tuttavia non dovette passare molto tempo prima di vedere i primi dispositivi di produzione dell'energia elettrica disponibili commercialmente, grazie agli ulteriori sviluppi che seguirono. Infatti molti furono i ricercatori che intrapresero lo studio di questa nuova invenzione riconoscendone una notevole importanza. Di particolare interesse furono gli sviluppi introdotti da Frederic Daniell, che riuscì a creare la cosiddetta *pila Daniell* apportando notevoli miglioramenti in termini di tensione e di sicurezza. Essa consisteva in un comparto che presentava una barra di zinco immersa in soluzione di solfato di zinco ed in un altro comparto, separato, con una barra di rame immersa in una soluzione di solfato di rame, posti in collegamento tramite un ponte salino, che manteneva l'elettroneutralità tra le due barre (Figura 0.2).



Fig. 0.1 Pila voltaica

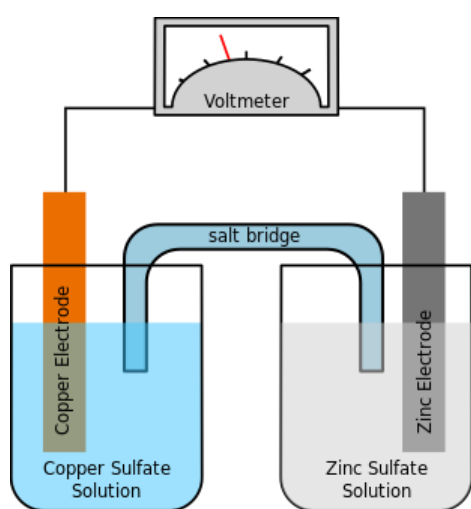


Fig. 0.2 Schematizzazione di una pila Daniell

Tale struttura prende anche il nome di cella galvanica. L'impiego di più celle collegate assieme porta alla cosiddetta *batteria*. Quest'ultima rappresenta l'oggetto di studio che verrà ampiamente sviluppato nei prossimi capitoli, considerando i notevoli perfezionamenti e innovazioni che ha subito e sta subendo tutt'ora a causa del suo enorme impiego in diverse applicazioni e dalla richiesta sempre maggiore di requisiti energetici superiori sia in ambito industriale che mobile. Ci si focalizzerà sulle svariate tecnologie delle batterie con particolare attenzione alle batterie ricaricabili e al loro impiego in ambito automobilistico dimostrando la supremazia di una determinata tecnologia, ma fornendo anche delle possibili alternative. [1,18,19]

1. UNA FONTE DI ALIMENTAZIONE: LA BATTERIA

1.1 Utilità

L'energia elettrica rappresenta un bisogno fondamentale nella vita di tutti i giorni; oramai, in un mondo saturo di dispositivi che necessitano di un'alimentazione elettrica per poter funzionare, il bisogno di generare e immagazzinare energia elettrica è sempre più sentito, utilizzando quest'ultima proprio come fonte di alimentazione.

La produzione mondiale dell'energia elettrica proviene per la maggior parte dalle centrali a combustibili fossili che, coprendo circa il 67% delle richieste, rappresenta ancora oggi una delle fonti principali; a seguire l'idroelettrico e il nucleare che, assieme, coprono circa il 26%. Per quanto riguarda le fonti rinnovabili, eolico e solare, pur subendo una crescita negli ultimi anni, rappresentano ancora solo una piccola quota dell'energia elettrica prodotta al mondo (circa il 7%).

L'elettricità prodotta dalle centrali (a prescindere della tecnologia impiegata) viene convogliata in una rete di trasmissione ad alta tensione e successivamente, con l'utilizzo di appositi trasformatori, su una a bassa tensione, fino ad arrivare alle nostre case o industrie. Ovviamente una volta che l'energia elettrica ha raggiunto la destinazione, il suo utilizzo è limitato a quel determinato luogo; ma in un mondo sempre più in movimento diventa necessaria una fonte di alimentazione portatile: la *batteria*. Con essa, infatti, si dispone di energia portatile impiegabile per dispositivi come cellulari, computer portatili o addirittura come alimentazione per veicoli elettrici. Alcune batterie, avendo la proprietà di accumulare energia, possono essere utilizzate come tamponi di rete con un doppio scopo: coprire la variazione di domanda di energia elettrica da parte degli utilizzatori o coprire una temporanea mancata produzione dovuta all'assenza della fonte necessaria al funzionamento della centrale (es. vento in una centrale eolica).

Una conversione dell'energia chimica in energia elettrica è alla base del funzionamento della batteria (reazione elettrochimica). Quest'ultima non rappresenta, però, l'unico mezzo per ottenere un immagazzinamento di energia, ne esistono altri come i condensatori e le celle combustibili. In generale, rispetto alla batteria, i condensatori presentano un'elevata densità volumetrica di potenza (kW/m^3) ma una ridotta densità di energia (kWh/m^3 in termini di volume) mentre le celle combustibili una più bassa densità di potenza ma una maggiore densità di energia. Oggi, allo stato di sviluppo in cui si trovano queste fonti di alimentazioni, le batterie rappresentano il miglior compromesso per le applicazioni dell'energia portatile. È da sottolineare, però, che la batteria non fornisce una soluzione completamente soddisfacente per tutte le esigenze energetiche di oggi; infatti anche se presenta molti vantaggi rispetto ad altre fonti di energia, ha anche delle limitazioni. In particolare, se da una lato ha un'elevata prontezza ed efficienza dall'altro ha scarsa longevità e costi maggiori (tab. 1.1).

Vantaggi	Limitazioni
Fonte di alimentazione completa	Costo elevato (rispetto all'alimentazione di rete)
Adattabile a diversi usi:	Utilizzo di materiali critici
Piccole dimensioni e portabilità	Ridotta densità di energia
Varietà di tensioni, dimensioni e configurazioni	Durata limitata
Compatibile con le esigenze degli utenti	
Disponibilità immediata	
Affidabile, ridotta manutenzione, sicura	
Conversione efficiente su un'ampia gamma di potenze richieste	
Buona densità di potenza (su alcuni tipi)	
Dispositivo efficiente per immagazzinare energia	

Tab. 1.1 *Vantaggi e limitazioni delle batterie*

Verranno ora elencati alcuni vantaggi delle batterie a confronto con altre fonti di energia. Per quel che riguarda l'energia specifica (capacità), rispetto ai combustibili fossili, la batteria presenta una bassa capacità di immagazzinamento, infatti la densità di energia in termini di massa della benzina va oltre i 12 kWh/kg mentre in una moderna batteria agli ioni di litio (una delle tecnologie maggiormente oggi impiegate) è di circa 200 Wh/kg; tuttavia la batteria presenta il vantaggio di fornire più efficacemente l'energia rispetto ad un motore termico. È in grado di fornire potenza immediata e non è necessario un tempo d'attesa, come per il riscaldamento in un motore a combustione interna o per ottenere la massima potenza in una cella a combustibile. La maggior parte delle batterie sono in grado di gestire in modo efficace le variazioni di carico ciò che invece non accade nelle celle combustibili. Quest'ultime, inoltre, se di grandi dimensioni, come avviene nei motori termici, necessitano di compressori e ventole di raffreddamento al contrario delle batterie che generalmente funzionano a temperature non molto elevate. Come già accennato, l'efficienza della batteria è notevole, in particolare una batteria agli ioni di litio presenta un'efficienza di carica/scarica attorno al 90%, mentre una cella combustibile ha un'efficienza energetica compresa tra il 20% e il 60% e un motore a combustione interna tra il 25% e 30%.

Dopo quanto scritto fin'ora si ha un'idea generale del perché la batteria elettrochimica rappresenti una tecnologia fondamentale nella nostra vita quotidiana e non solo; nei prossimi capitoli si illustrerà con maggior dettaglio alcuni aspetti fin qui solo accennati in modo tale da fornire una visione meno generalizzata delle batterie con particolare attenzione alle batterie ricaricabili. [1,2,20]

1.2 Selezione e campi d'impiego

Lo sviluppo sempre maggiore nella tecnologia delle batterie ha consentito la loro diffusione in diversi settori. Questo perché i dispositivi a batteria possono essere utilizzati in zone lontane dalla rete elettrica poiché, per funzionare, non richiedono il necessario collegamento a quest'ultima. In ogni applicazione è però necessaria un'attenta analisi di alcuni fattori (figura 1.1), per la corretta selezione della più adatta batteria che permetta di ottenere i requisiti richiesti (durata, costi, potenza, ecc.).

Se ne elencano alcuni tra i più importanti:

- *Tipologia batteria*: Primaria o secondaria (ricaricabile)
- *Sistema elettrochimico*: Vantaggi e svantaggi delle diverse tecnologie che attuano la reazione elettrochimica
- *Tensione*: Tensione nominale o di esercizio, tensione massima e minima ammissibile, profilo curva di scarica
- *Corrente di carico*
- *Requisiti fisici*: Dimensione, peso, forma
- *Duty Cycle*: Funzionamento continuo o intermittente
- *Vita di servizio*: Stato di carica durante il funzionamento e andamento della quantità di carica in funzione della temperatura, umidità e altre variabili
- *Ciclo di carica e scarica (se ricaricabili)*: caratteristiche della sorgente di carica, efficienza di carica/scarica
- *Sicurezza e affidabilità*: uso di componenti potenzialmente pericolosi o tossici, condizioni di lavoro pericolose
- *Condizioni ambientali*: Vibrazioni, urti, accelerazioni, ecc.; condizioni atmosferiche (pressione, umidità, ecc.)
- *Condizioni operative*
- *Manutenzione e sostituzione*: facilità di intervento, smaltimento, trasporto, servizi di carica
- *Costo*: Costi iniziali, costi operativi

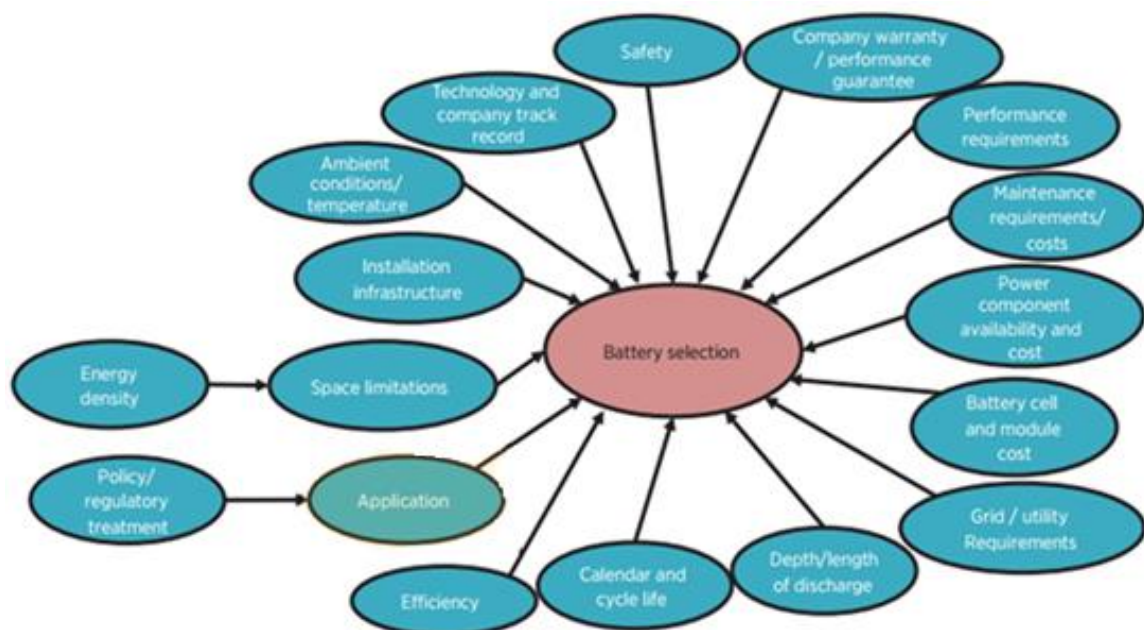


Fig.1.1 Fattori di selezione della batteria

Considerando il gran numero di tecnologie impiegate nelle batterie, dopo un'apposita selezione, molti sono i settori in cui quest'ultime possono essere utilizzate; ora si vuole esaminarne solo alcuni ponendo l'attenzione su quei campi d'impiego che richiedono particolari caratteristiche del mezzo necessario all'immagazzinamento di energia. Tra le diverse applicazioni si distinguono tre categorie principali:

- *Applicazioni portatili*: in notevole crescita per la gran diffusione di dispositivi portatili funzionanti con le sole batterie o altrimenti sia con le batterie che con l'alimentazione di rete. Per queste apparecchiature vengono impiegate sia batterie primarie che secondarie (ricaricabili) ma su quest'ultime si porrà particolare attenzione risultando, quest'oggi, la tipologia di batterie maggiormente impiegate in questo settore.
- *Applicazioni industriali*: vengono impiegate batterie di grandi dimensioni solitamente ricaricabili, utilizzate per lo più come alimentazione di supporto nel caso di interruzione della linea di rete. Anche questo settore è in rapida crescita per soddisfare la domanda di una fonte di alimentazione continuativa (UPS) che permetta il funzionamento regolare delle macchine.
- *Applicazioni su veicoli e per trazione*: le batterie rappresentano una fonte di energia fondamentale per questa tipologia di applicazioni; in gran sviluppo, soprattutto nel campo automobilistico, per permettere una parziale o completa sostituzione del motore a combustione interna, al fine di ridurre le emissioni dannose all'ambiente.

Nella tabella 1.2 vengono elencate le più comuni applicazioni suddivise nelle tre categorie principali; nei prossimi paragrafi verranno prese in esame solo alcune di esse per un'analisi più approfondita. [1,2,3]

Portable	Industrial and government	Vehicular
Appliances and household equipment	Auxillary and emergency (standby power)	Aircraft batteries
Audio and communication equipment	Electrical energy storage	Electric vehicles, including golf carts, bicycles
Cameras and photographic equipment	Load leveling	Engine starting
Computers and calculators, PDAs	Munitions and missiles	Industrial and commercial equipment
Emergency transmitters	Navigations aids	Submarine and underwater propulsion
Hearing aids	Oceanographic equipment	Vehicle (SLI batteries)
Implants	Railway signaling	
Lighting	Satellites and spacecraft	
Medical appliances	Surveillance and detection	
Memory back-up	Uninterruptible power systems	
Meteorological equipment		
Meters, test equipment, and instrumentation		
Signals and alarms		
Telephones		
Tools		
Toys		
Watches, clocks		

Tab. 1.2 Applicazioni comuni delle batterie nel settore portatile, industriale e di trazione

1.2.1 Dispositivi portatili di consumo

A seconda dell'utilizzo che viene fatto del dispositivo e dai requisiti di alimentazione richiesti il tipo di batteria impiegabile può variare. Se un dispositivo, ad esempio, deve essere impiegato frequentemente o necessita di una potenza elevata per un periodo di tempo prolungato una batteria secondaria o ricaricabile rappresenta la scelta migliore in quanto, una volta scarica, si è in grado di riportarla al suo livello di carica iniziale. Al contrario nel caso in cui il nostro dispositivo debba essere impiegato saltuariamente o comunque non necessiti di notevoli quantità di potenza la scelta ricade sulla batteria primaria che una volta esaurita deve essere scartata. Oltre a ciò vi sono altri fattori da considerare come il costo, il peso e le dimensioni. Dunque all'aumentare dei carichi di potenza e della frequenza di utilizzo le batterie ricaricabili divengono l'opzione migliore. Infatti si può notare come orologi, telecomandi, calcolatrici e in generale apparecchi con una potenza compresa tra 0,01 e 0,1 W impieghino per lo più batterie primarie mentre su dispositivi come i telefoni cellulari, per l'elevata frequenza di utilizzo, per le loro dimensioni, con una potenza richiesta tra i 0,5W e poco più di 1 W, si impiegano batterie ricaricabili. Ciò vale anche per dispositivi che richiedono maggiore potenza come possono essere i computer portatili (8W - 45W) oppure utensili elettrici (60 W - 1800 W). Tuttavia sono necessarie alcune considerazioni riguardanti le batterie primarie; infatti nuovi sviluppi, in particolare con l'utilizzo del litio, hanno permesso di raggiungere valori elevati di energia specifica e densità di energia e una buona densità di potenza, permettendo il loro utilizzo in alcune applicazioni di maggior potenza. A seconda delle condizioni di scarica possono sviluppare una capacità in wattora di otto volte superiore alle convenzionali batterie secondarie. Allo stesso modo, tuttavia, anche le nuove batterie ricaricabili agli ioni di litio presentano capacità maggiori. Si osserva, inoltre, che la durata della carica delle batterie primarie risulta molto superiore rispetto alle batterie ricaricabili che dovranno essere mantenute allo stato di carica o ricaricate periodicamente per mantenerle in uno stato attivo.

Le batterie secondarie, come già detto precedentemente, una volta scariche possono essere ricaricate e riportate allo stato di carica d'origine senza essere scartate. Per quelle applicazioni in cui lo strumento di ricarica sia disponibile, conveniente ed economico, è possibile ottenere un costo dell'intero ciclo di vita inferiore con l'utilizzo di tali batterie nonostante il loro elevato costo iniziale, naturalmente se sfruttate per l'intero loro ciclo di vita. [2]

1.2.2 Immagazzinamento di energia su larga scala

Una gestione dell'energia è fondamentale in una rete elettrica, in quanto permette di sopperire ad eventuali picchi di domanda e di preservare energia elettrica nel caso in cui la richiesta sia ridotta, in modo tale da fornire un servizio continuo. Come già accennato, ciò lo si attua con l'impiego di grandi accumulatori chiamati anche livellatori di carico. In questo modo, i generatori di corrente elettrica possono essere dimensionati su livelli di media potenza anziché sovradimensionati ai livelli di picco.

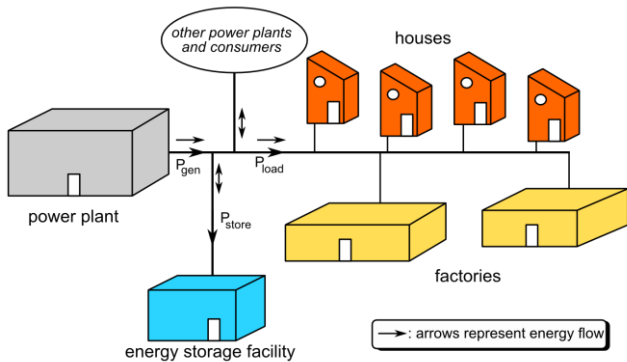


Fig. 1.2 Schema rete elettrica con accumulo di energia

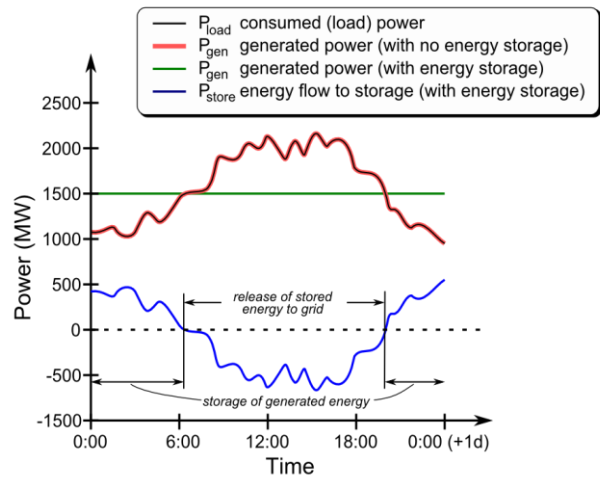


Fig. 1.3 Flusso semplificato di energia in una rete elettrica con e senza accumulo di energia nel corso di una giornata intera

Tra gli accumulatori più diffusi in questo ambito vi sono le batterie al piombo ma negli ultimi tempi ci si sta dirigendo verso le batterie agli ioni di litio (Li-ion) per il loro ingombro ridotto, bassa manutenzione e lunga durata. Li-ion non soffre di solfatazione (aggregazione in cristalli del solfato di piombo) come avviene nella batteria al piombo-acido quando non viene caricata regolarmente. Questo può rappresentare un grave inconveniente in installazioni in cui la domanda eccede l'offerta. La batteria agli ioni di litio ha anche il vantaggio di essere leggera e semi-portatile per installazioni in località remote. I lati negativi di questo accumulatore sono il prezzo elevato e un basso rendimento alle basse temperature. Un ulteriore inconveniente è l'incapacità di esse ricaricata a temperatura sotto lo zero.

Il prezzo delle Li-ion è comunque sceso e la tabella 1.3 fornisce un confronto dei costi con una batteria al piombo per applicazioni di stoccaggio in una rete elettrica. Sebbene il prezzo iniziale delle Li-ion sia maggiore, il costo per ciclo risulta inferiore.

	Piombo-acido	Li-ion
Battery cost	\$20000	\$52000
Lifespan	500 cycles at 50%	1900 cycles at 90%
Cost per cycle	\$40	\$28

Tab. 1.3 Confronto costi batteria piombo-acido e Li-ion

Le batterie svolgono la funzione di stoccaggio di energia anche negli impianti solari o eolici per la generazione della corrente elettrica con appositi sistemi di gestione della batteria (BMS); in quanto le fonti energetiche rinnovabili come il sole e il vento non forniscono un flusso costante di energia né seguono la richiesta. Non sempre, però, tali sistemi rinnovabili includono un livellatore di carico in quanto se le potenze in gioco sono molto elevate è richiesta una batteria troppo grande e l'investimento non è più giustificato. Per esempio in un parco eolico da 30 MW si utilizza, per il stoccaggio, una batteria di circa 15 MW che equivale a circa 20000 batterie di avviamento. [1,2]

1.2.3 Veicoli elettrici

Tra i più diffusi veicoli alimentati a batteria vi sono le sedie a rotelle, i carrelli elevatori e le golf car. Per lo più come fonte di alimentazione utilizzano batterie al piombo-acido, infatti, anche se quest'ultime pesano molto, dal punto di vista pratico risultano abbastanza soddisfacenti. Vengono impiegate anche batterie al nichel (nichel-cadmio o nichel-metallo idruro) ma in minor quantità. Oggi il passaggio a delle batterie migliori, come le Li-ion, è ancora piuttosto limitato. Come più volte detto le batterie agli ioni di litio richiedono una bassa manutenzione ed inoltre possono essere lasciate ad un qualsiasi livello di carica senza che vi siano degli effetti negativi. Al contrario, batterie come le nichel-cadmio o nichel-metallo idruro hanno bisogno di una scarica completa per prevenire l'effetto memoria (capacità totale di carica diminuisce) mentre le batterie al piombo necessitano di cariche complete per evitare la solfatazione. Il mercato sta spingendo molto nelle auto ibride (HEV che sta per Hibrid Electric Vehicle) ed elettriche (EV che sta per Electric Vehicle), infatti tra il 2008 e il 2015 il numero di HEV vendute é all'incirca raddoppiato. Per le auto ibride, funzionanti sia a batteria che a benzina, si sono sfruttati gli accumulatori Nichel-metallo idruro anche se quest'ultimi stanno scomparendo quasi completamente in favore delle batterie agli ioni di litio. Le auto elettriche più attuali sono state sviluppate da subito con l'impiego delle batterie appena citate ma sono in fase di sviluppi anche altre tecnologie. Per i grandi sistemi di trazione non esiste ancora alcuna batteria che rappresenti una vera e propria soluzione economica, infatti in questo settore l'utilizzo di combustibili fossili non può ancora essere evitato. [2]

1.3 Distribuzione globale delle diverse tipologie di batterie

Secondo il gruppo "Freedonia" (società di ricerca con sede a Cleveland, Ohio), la domanda globale di batterie primarie e secondarie subirà un aumento del 7,8% l'anno, ammontando ad un valore di \$120 miliardi nel 2019. La rapida espansione nella produzione di veicoli ibridi ed elettrici, in particolare in Europa occidentale e negli Stati Uniti, alimenterà gli acquisti di batterie molto costose utilizzate per alimentare tali veicoli. Nelle regioni in via di sviluppo, il miglioramento delle condizioni economiche sosterrà un incremento nella vendita dell'elettronica di consumo (come telefoni cellulari e computer portatili), aumentando la domanda di entrambe le tipologie di batterie (primarie e secondarie). La crescita reale, però, sta nelle batterie secondarie (ricaricabili); infatti secondo la società "Frost & Sullivan" (società globale di consulenza per lo sviluppo economico), queste batterie rappresentavano già nel 2009 il 76.4% del mercato globale e prevedeva una crescita al 82.6% nel 2015. Mentre per le batterie primarie, comprendendo il 23% del mercato globale, era previsto un calo del 7.4% entro il 2015. La Cina rimane il più grande mercato nazionale delle batterie dato il massiccio impiego su veicoli a motore ed elettrici e nelle industrie di prodotti elettronici dovuto alla forte crescita del settore manifatturiero. In Nord America ed Europa Occidentale è previsto un forte aumento della domanda di batterie dovuto, come già detto, in gran parte per l'espansione dei loro mercati automobilistici nella produzione e vendita di veicoli ibridi ed elettrici; in parte anche per la crescita dell'utilizzo di livellatori di carico (sistemi di immagazzinamento di energia a batteria) nella rete elettrica in particolare in impianti eolici e solari.

La figura 1.4 rappresenta una distribuzione delle diverse batterie classificate in funzione degli elementi impiegati per la conversione elettrochimica dell'energia. Come si può notare le più comuni sono quelle a base di litio, piombo e nichel e in particolare le batterie agli ioni di litio rappresentano la tecnologia maggiormente impiegata, soprattutto su dispositivi portatili e veicoli HEV/ EV.

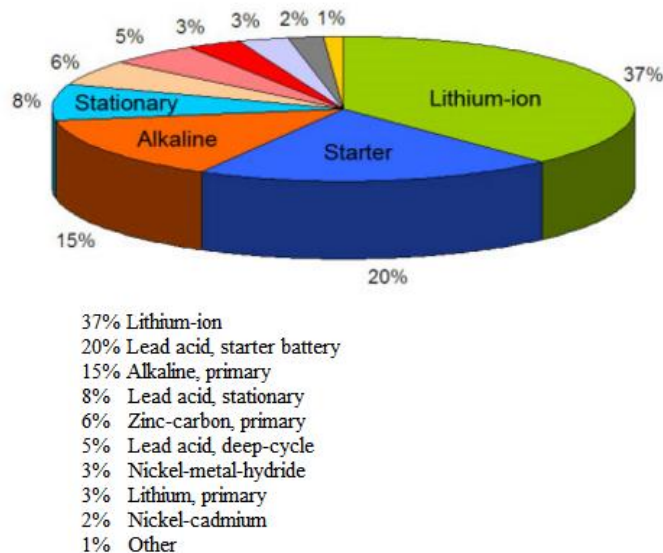


Fig. 1.4 Distribuzione tecnologie batterie

Le batterie al piombo-acido trovano il loro punto di forza nell'affidabilità ed economicità ed è per questo che la loro domanda è ancora in crescita, anche se le batterie agli ioni di litio si stanno facendo strada nel loro mercato. Fondamentalmente la loro applicazione può essere suddivisa in batterie d'avviamento per l'automotive (20%), batterie stazionarie (8%) e batterie per la mobilità su ruote (5%) come golf car e sedie a rotelle.

L'elevata energia specifica e la lunga durata hanno reso le alcaline più popolari delle vecchie carbonio-zinco. Le Nichel-metallo idruro continuano a mantenere un ruolo importante nelle applicazioni in cui precedentemente venivano impiegate le Nichel-cadmio ma rappresentano solamente il 3% del mercato e il loro utilizzo risulta in riduzione. [2,21,22]

Dato l'enorme interesse mostrato per la batteria agli ioni di litio, dovuto ai suoi grandi vantaggi rispetto alle altre tecnologie, si vuole analizzare più specificatamente il loro andamento nel mercato globale ed è per questo che si è deciso di dedicargli il paragrafo seguente.

1.3.1 Mercato globale delle batterie agli ioni di litio

Il mercato globale delle batterie agli ioni di litio (Li-ion) è in rapida crescita ed è previsto che superi i \$30 miliardi entro il 2020. In lizza per la sua adozione nel mercato, la chimica agli ioni di litio compete pesantemente con tecnologie di accumulo energetico già ben assestate, come il piombo-acido, in molte delle loro applicazioni. Attualmente vengono impiegate soprattutto in dispositivi elettronici di consumo, tuttavia si stanno espandendo nel settore automobilistico (HEV/EV) e nelle applicazioni di accumulo energetico, in ambito industriale. In un primo momento le Li-ion non furono impiegate nei veicoli elettrici a causa del loro costo elevato rispetto alla controparte rappresentata dalle batterie a base di nichel. Con la caduta di prezzi delle batterie a base di litio

dopo il 2005, i produttori di auto iniziarono ad usare queste batterie nelle HEV aumentando significativamente il loro mercato. La figura seguente mostra le dimensioni del mercato delle batterie al litio in un periodo compreso tra il 2008 e il 2013 e delle previsioni per il 2014-2020.

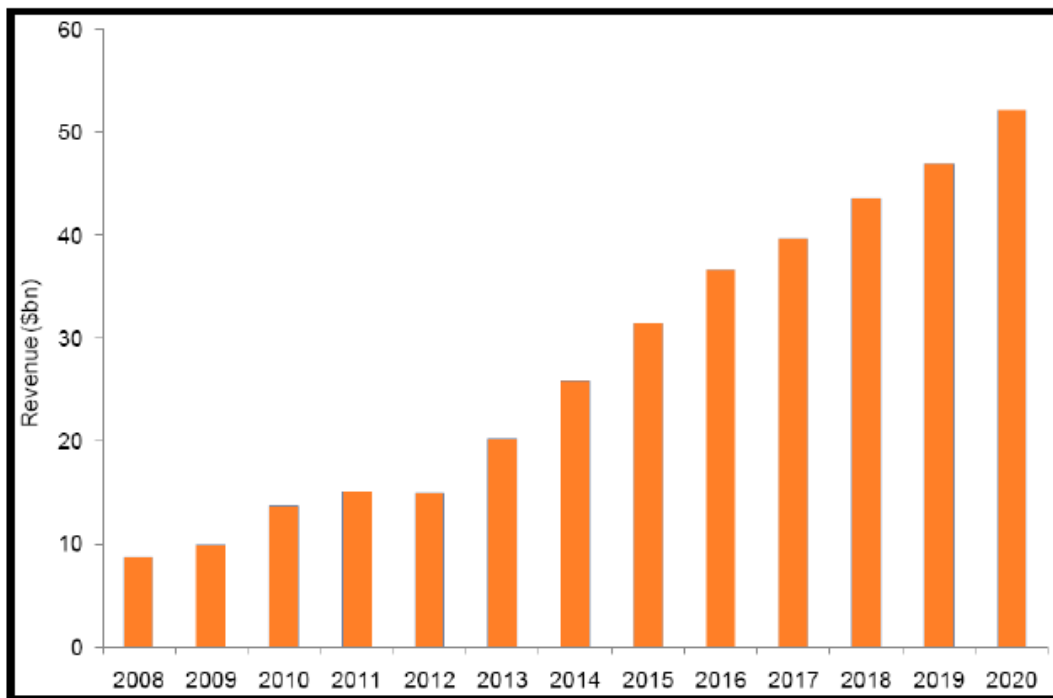


Fig. 1.5 Ricavi mercato globale delle batteri al litio

Dunque, fondamentalmente si prevede uno spostamento dell'espansione del mercato delle Li-ion: dalle applicazioni nell'elettronica di consumo alle applicazioni nel settore automobilistico e industriale (figura 1.6).

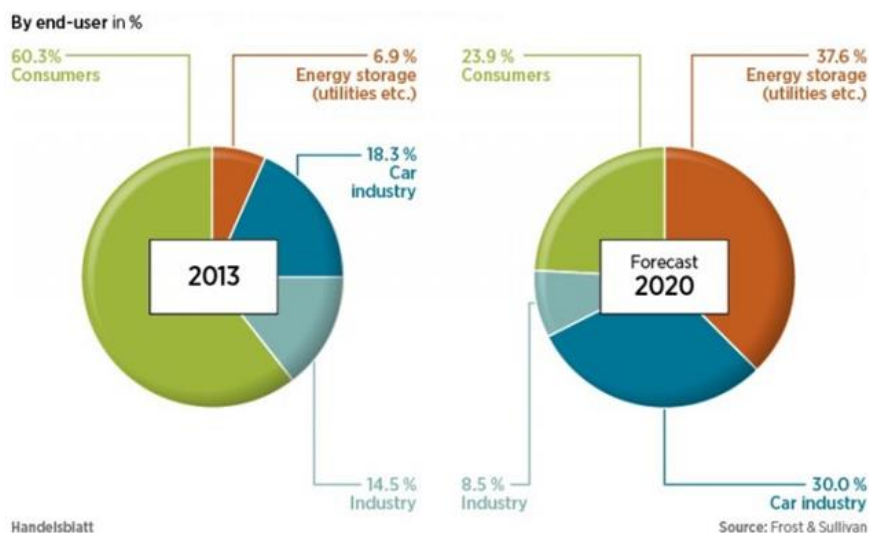


Fig. 1.6 Distribuzione mercato globale delle batterie al litio in funzione delle applicazioni

Un'ultima considerazione viene fatta sull'andamento dei prezzi delle batterie agli ioni di litio. Secondo un nuovo studio pubblicato su Nature Climate Change i prezzi delle batterie Li-ion impiegate nei veicoli completamente elettrici (non considera le tipologie di Li-ion impiegate nei veicoli ibridi) stanno calando più rapidamente di quanto si prevedeva. Infatti stando alla media delle previsioni fatte negli ultimi 7 anni, entro il 2020 il costo di questi accumulatori dovrebbe essere di \$300 al kWh, ma secondo questa ricerca, questi costi sono già stati raggiunti dai più grandi produttori e prevede un'ulteriore calo fino a 230 \$/kWh entro il 2018. Dal 2007 al 2014, in media, i prezzi sono calati del 14% l'anno, da oltre 1000\$/kWh a circa 410 \$/kWh, ulteriormente ridotto, come detto, dai maggiori produttori. Nei prossimi anni, secondo lo studio, il gap tra quest'ultimi e il resto dell'industria si colmerà portando così ad un ulteriore riduzione dei costi. [23,24]

2. NOZIONI BASE SULLE BATTERIE

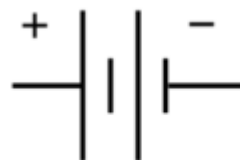
2.1 Struttura e principio di funzionamento

La batteria è un dispositivo che converte l'energia chimica contenuta in alcuni materiali attivi direttamente in energia elettrica per mezzo di un reazione di ossidoriduzione (redox), in cui una determinata sostanza subisce un processo di ossidazione, perdendo elettroni, mentre un'altra sostanza subisce un processo di riduzione, acquistandoli. Nel caso di un sistema di ricarica, la batteria viene ricaricata mediante un' inversione del processo. Questo tipo di reazione comporta dunque un trasferimento di elettroni da un materiale all'altro, attraverso un circuito elettrico. In una reazione redox non elettrochimica gli elettroni vengono trasferiti direttamente e viene coinvolto solo calore. Poiché la batteria converte elettrochimicamente l'energia, non è soggetta, come lo sono i motori a combustione, alle limitazioni del ciclo di Carnot dettate dalla seconda legge della termodinamica (nessuna macchina termica che sfrutti il ciclo di Carnot è in grado di trasformare completamente calore in lavoro). Le batterie, quindi, sono in grado di avere un rendimento maggiore (efficienza di conversione dell'energia maggiore). Fondamentalmente tutte le batterie esternamente si presentano con due terminali, uno positivo ed uno negativo. Quest'ultimi rappresentano la connessione elettrica della batteria con il mondo esterno. Nel momento in cui tali terminali vengono collegati mediante un apposito conduttore elettrico (ad esempio un filo metallico) ad un utilizzatore, gli elettroni iniziano a muoversi spontaneamente, in tale conduttore, dal terminale negativo a quello positivo (naturalmente supponendo che la batteria sia sufficientemente carica).

Con il termine "batteria" si fa riferimento a un dispositivo costituito da due o più celle elettrochimiche connesse in serie o in parallelo, o entrambi, a seconda della tensione e capacità desiderata in uscita. È proprio la "cella" che fornisce l'energia elettrica mediante la conversione dell'energia chimica.

La cella presenta principalmente 3 componenti:

- L'*anodo* o terminale negativo, che cede elettroni al circuito esterno e si ossida durante la reazione elettrochimica;
- Il *catodo* o terminale positivo, che accetta elettroni dal circuito esterno e si riduce durante la reazione elettrochimica;



Simbolo batteria,
Catodo (+), Anodo (-)

- L'*elettrolita*, che fornisce il mezzo in cui avviene il trasferimento di carica negativa e positiva (anioni e cationi rispettivamente), posto all'interno della cella tra l'anodo e il catodo (conduttore ionico). L'elettrolita è tipicamente un liquido, come acqua o altri solventi, con disciolti sali, acidi o alcali per conferire la conducibilità ionica. Alcune batterie utilizzano elettroliti solidi, che sono conduttori ionici alla temperatura di funzionamento della cella.

Nel momento in cui viene collegato l'utilizzatore (dispositivo esterno) alla batteria e il circuito esterno viene chiuso, come mostrato in figura 2.1, la batteria inizia a scaricarsi. Gli elettroni si muovono attraverso il circuito esterno dall' anodo al catodo (il verso della corrente è opposto a quello degli elettroni). Nell'elettrolita gli anioni (ioni carichi negativamente) si spostano dal lato catodico della cella verso l'anodo e i cationi (ioni carichi positivamente) passano dal lato anodico della cella verso il catodo.

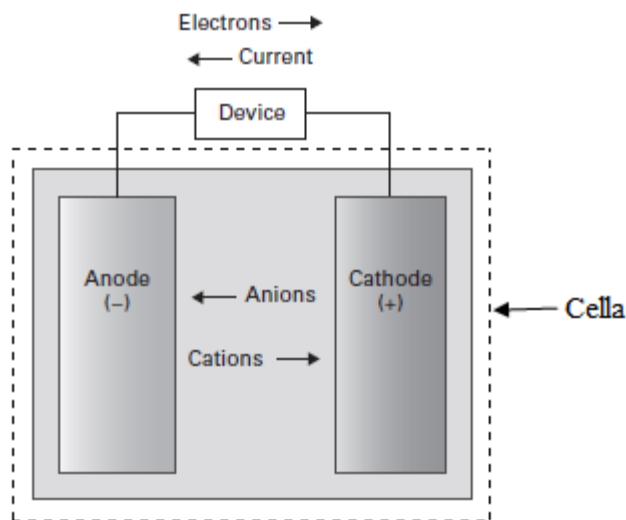


Fig. 2.1 Componenti base e funzionamento cella elettrochimica durante la fase di scarica.

Fin qui si è considerata la sola fase di *scarica* della cella, ma nel caso di una batteria ricaricabile, è presente anche un processo di *carica*. Durante la ricarica il flusso della corrente viene invertito (per un' inversione del moto degli elettroni), vedi figura 2.2; l'ossidazione in questo caso avviene nel terminale positivo (catodo durante la scarica) che ora diventa l'anodo e la riduzione nel terminale negativo (anodo durante la scarica) che ora diventa il catodo.

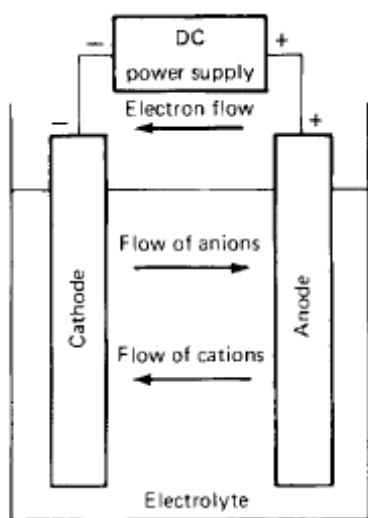


Fig. 2.2 Componenti base e funzionamento cella elettrochimica durante la fase di carica.

Le combinazioni più vantaggiose tra i materiali dell'anodo e del catodo sono quelle che permettono di ottenere leggerezza e alti valori di tensione e capacità della cella (descritta al par. 2.2). Tuttavia ciò è limitato da alcuni fattori nella realizzazione pratica, a causa della reattività con altri componenti della cella, ai costi elevati e altre carenze.

Nella selezione dell'anodo vanno considerate alcune proprietà fondamentali come: alta efficienza di carica (più alta è, maggiore è la vita utile della batteria), buona conducibilità, stabilità, facilità di fabbricazione e basso costo. Principalmente come materiali dell'anodo vengono usati metalli. Lo zinco, ad esempio, proprio perché copre gran parte delle proprietà sopra citate, è stato ampiamente utilizzato. Il litio, il più leggero dei metalli, per il suo elevato potenziale di elettrodo¹ e l'elevato rapporto potenza-peso è ora ampiamente utilizzato.

Il catodo deve essere un efficiente agente ossidante e risultare stabile a contatto con l'elettrolita. Tra i più comuni materiali catodici impiegati vi sono gli ossidi metallici. Può essere utilizzato anche l'ossigeno, aspirato dall'aria, come ad esempio nella batteria litio-aria (par. 5.2).

L'elettrolita deve avere una buona conducibilità ionica ma non essere elettricamente conduttivo, perché ciò causerebbe un cortocircuito interno. Altre caratteristiche importanti sono la non-reattività con i materiali degli elettrodi (anodo e catodo), cambiamenti ridotti delle proprietà al variare della temperatura, sicurezza durante il suo utilizzo e costo ridotto. La maggior parte degli elettroliti sono soluzioni acquose, ma vengono spesso utilizzati, ad esempio, nelle batterie con anodi al litio, sali fusi e altri elettroliti non acquosi per evitare la reazione tra anodo e elettrolita.

Fisicamente i due elettrodi, anodo e catodo, sono isolati elettricamente nella cella per prevenire un cortocircuito interno; più precisamente viene usato un apposito materiale separatore per separare meccanicamente i due elettrodi, permettendo il passaggio di ioni ma evitando quello degli elettroni e dunque mantenendo la conducibilità ionica.

In generale la cella può essere costruita in diverse forme e configurazioni (cilindrica, a bottone, prismatica), sigillata in diversi modi per evitare eventuali perdite ed essere provvista di dispositivi di scarico per la fuoriuscita di accumuli di gas. [1,2,25]

2.2 Caratteristiche e parametri fondamentali

Nel seguente paragrafo verranno descritti alcuni dei principali parametri che caratterizzano le prestazioni della batteria. Un'adeguata conoscenza di questi, permette una selezione della batteria ottimale per una specifica applicazione. Fondamentalmente le batterie sono caratterizzate da tre caratteristiche principali: chimica, tensione e capacità. Tuttavia vi sono altri parametri di particolare interesse che verranno qui di seguito definiti. [1,26,27]

¹ forza elettromotrice fornita da una cella galvanica costituita da un elettrodo standard a idrogeno e dall'elettrodo di cui si vuole misurare il potenziale di elettrodo, u.m. volt

Potenziale o tensione

Il potenziale elettrochimico, o tensione (in Volt [V]), è la quantità di lavoro o di energia (in Joule [J]) che può essere associata ad una unità di carica elettrica (in Coulomb [C]). In particolare il potenziale standard della cella (tensione teorica) è determinato dal tipo di materiale attivo contenuto, e più in generale la tensione dipende anche dalla concentrazione della specie i-esime in forma ridotta e ossidata e dalla temperatura (come espresso dall'equazione di Nernst che permette di calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard). È possibile distinguere una tensione a circuito aperto (OCV), che risulta superiore del 5-7% rispetto alla tensione nominale con cui vengono normalmente contrassegnate le batterie, ed una tensione a circuito chiuso (CCV) che rappresenta la tensione di esercizio.

Capacità

La capacità di una batteria è la quantità di carica elettrica che è in grado di fornire alla tensione nominale ed è misurata in ampere-ora (Ah). Essa quantifica quanto tempo durerà una batteria in ore ad una determinata corrente di scarica. Più sarà il materiale dell'elettrodo contenuto nella cella, maggiore risulterà la sua capacità. Dunque sarà possibile installare una batteria con capacità maggiore rispetto a quella specifica per ottenere un tempo di esercizio più lungo. La capacità può essere espressa su basi energetiche moltiplicando la quantità di energia elettrica (Ah) per la tensione (V) ottenendo così i wattora (Wh).

Corrente (C-rate)

La velocità con cui la carica elettrica viene scambiata tra gli elettrodi (in Coulomb al secondo [C/s]) viene definita corrente elettrica (in Ampere [A]). È presente un altro termine per definire la corrente, ampiamente utilizzato nell'industria della batteria, il "C-rate". Il valore base è "C" o "1C" ed è calcolato come la corrente necessaria per caricare o scaricare una batteria alla capacità nominale in un'ora. Il "C-rate" viene fornito come multiplo o frazione di 1C a seconda che la corrente di carica o scarica sia superiore o inferiore a 1C. Ad esempio con 0.5C si indica che la corrente è la metà ma il tempo è raddoppiato.

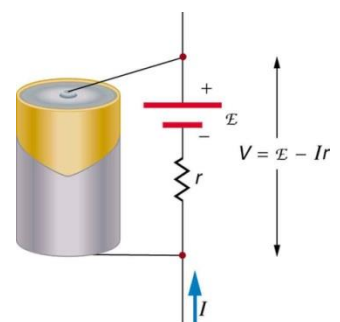
Profondità di scarica (DoD)

La profondità di scarica (*Depth of Discharge, DoD*) viene definita come la frazione di capacità che viene prelevata durante il funzionamento della batteria (fase di scarica) e viene espressa in percentuale. In particolare si ha: $DoD + SoD = 100\%$

dove SoD sta per stato di carica (*State of Charge, SoD*) e indica la percentuale di carica residua.

Resistenza interna

Le batterie possono essere approssimativamente schematizzate come la serie di un generatore ideale di tensione e una resistenza (figura a fianco). Tale resistenza interna dipende dalle sue dimensioni, sue proprietà chimiche, temperatura, età e dalla corrente fornita. In particolare con l'invecchiamento della batteria tende ad aumentare, comportando ad una diminuzione della tensione. Perciò in alcune tipologie di batterie tale valore



può rappresentare un indicatore di fine vita, se troppo elevato (soprattutto per sistemi a base di nichel). Alcune volte si lega la resistenza interna con la capacità ma ciò non è esatto, in particolar modo nelle batterie moderne, in quanto l'andamento della resistenza rimane pressoché piatto in tutta la vita di servizio, come viene mostrato in figura 2.3, ad esempio, per delle celle di ioni di litio.

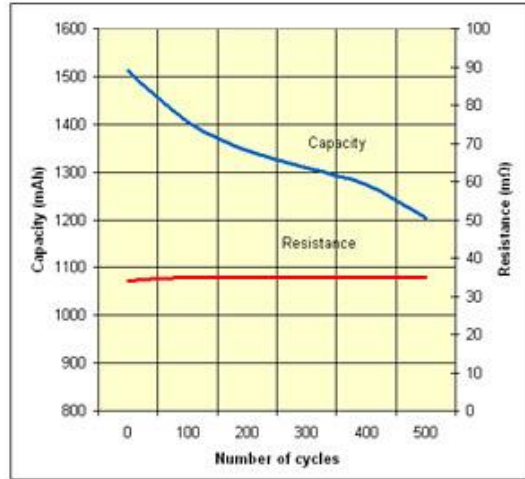


Fig. 2.3 Andamento capacità e resistenza interna in funzione del numero di cicli di carica/scarica

Fin qui si è considerata la sola resistenza interna ma più precisamente una batteria presenta un'impedenza interna. Infatti presenta oltre alla resistenza anche una reattanza capacitiva ed induttiva. L'impedenza può essere rappresentata con il modello Randles (figura 2.4). La reattanza induttiva è comunemente omessa in quanto generalmente trascurabile in una batteria, in particolare a bassa frequenza (aumenta all'aumentare della frequenza).

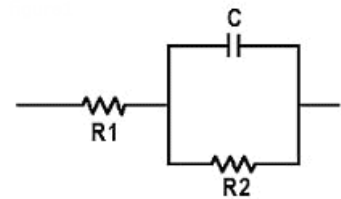


Fig. 2.4 Impedenza batteria

Energia specifica, densità di energia

L'energia specifica definisce la capacità (Wh) della batteria per unità di massa (Wh/kg) mentre la densità di energia fa riferimento al volume (Wh/l). L'energia massima che può essere fornita da un sistema elettrochimico dipende, fondamentalmente, dai tipi di materiali attivi utilizzati (determinano la tensione) e dalla loro quantità (determinano la capacità [Ah]). Nella pratica, solo una parte di tale energia teorica viene prodotta. Ciò è dovuto al fatto che nella batteria sono presenti altri componenti che si aggiungono al peso e volume di questa (vedi figura 2.5).

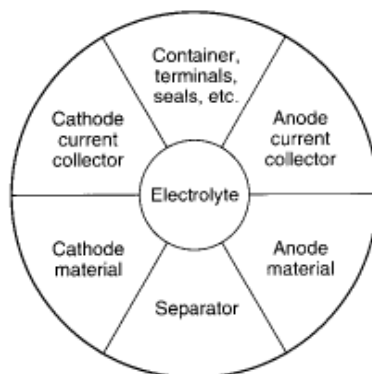


Fig.2.5 Componenti di una cella

Potenza specifica, densità di potenza

La potenza, come l'energia, può essere espressa sia in termini di massa (potenza specifica, [W/kg]) sia in termini di volume (densità di potenza, [W/l]). L'energia specifica e la potenza specifica sono legate fra loro; la potenza di scarica incide notevolmente sull'effettiva energia erogabile dalla batteria. Infatti si possono avere batterie con elevata energia specifica ma ridotta potenza specifica, come per esempio le batterie alcaline, o l'opposto.

Auto-scarica

È un termine usato per indicare una perdita di capacità che si verifica nel tempo a seguito di reazioni chimiche parassite, senza nessun collegamento tra gli elettrodi (batteria inutilizzata). La velocità con cui avviene l'auto-scarica dipende principalmente dal tipo di batteria, stato di carica, corrente di carico e temperatura. In particolare all'aumentare della temperatura l'auto-scarica accelera. Inoltre non si tratta di una funzione lineare con il tempo, può essere più veloce all'inizio ma poi rallentare.

Temperatura

La temperatura ha un notevole effetto sulla durata della batteria (capacità) e sulla caratteristica di tensione. Infatti a temperature piuttosto inferiori alla temperatura ambiente (20 °C) si ha una riduzione dell'attività chimica e un aumento della resistenza interna. Ciò è illustrato nella figura 2.6, durante un processo di scarica, con lo stesso assorbimento di corrente ma a temperature sempre maggiori fino a T_4 che corrisponde alla temperatura ambiente. Al diminuire della temperatura di scarica si ha una riduzione della capacità e un aumento della pendenza della curva di scarica.

Generalmente le migliori prestazioni si ottengono a temperature comprese tra i 20 e 40 °C ma ciò dipende molto dalla batteria considerata. A temperature maggiori, la resistenza interna diminuisce, la tensione aumenta e di conseguenza, la capacità e l'energia in uscita generalmente aumentano. Dall'altra parte, a temperature più elevate anche l'attività chimica aumenta e potrebbe essere così rapida da causare una notevole riduzione della capacità (auto-scarica).

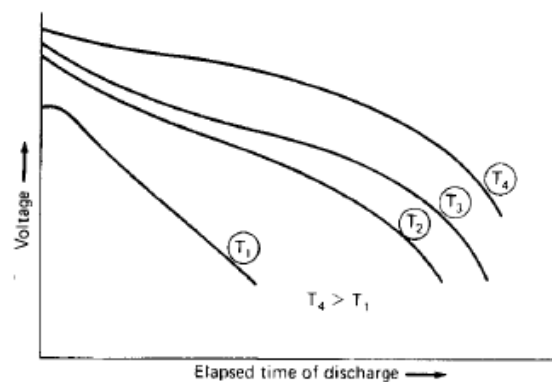


Fig. 2.6 Andamento tensione al variare della temperatura

Durata (Ciclo di vita)

La durata di una batteria, la sua vita, è un parametro che solitamente si misura in numero di cicli, ovvero il *numero di cicli di carica-scarica*, che la batteria è in grado di eseguire prima che la sua capacità nominale scenda al di sotto dell'80% della sua capacità iniziale. Ogni ciclo di carica-scarica comporta ad un lento deterioramento interno della cella. Questo può essere il risultato di azioni chimiche indesiderate (come formazione di cristalli) che vanno a modificare la morfologia delle particelle che compongono gli elettrodi, portando ad una riduzione della capacità o un aumento della resistenza interna. Tale parametro risulta estremamente variabile ed è largamente influenzato dalle condizioni di esercizio (in particolare dalla temperatura).

2.3 Classificazione

Fondamentalmente le batterie vengono raggruppate in due grandi famiglie: batterie *primarie* (non ricaricabili) e batterie *secondarie* (ricaricabili) a seconda della loro capacità di essere ricaricate elettricamente. Qui di seguito verranno descritte brevemente tralasciando le diverse tecnologie impiegate nelle due categorie; analizzate nel prossimo capitolo per quel che riguarda le batterie ricaricabili.

In questa tesi verranno per lo più analizzate le batterie ricaricabili (secondarie) dato l'enorme interesse che, in questi ultimi anni, si sta mostrando nell'intero mercato delle batterie. È comunque fondamentale conoscere anche la loro controparte rappresentata dalle batterie primarie, conosciute anche come batterie non ricaricabili.

2.3.1 Batterie primarie

Le batterie primarie ricoprono un ruolo importante, specialmente quando la ricarica non è praticabile o addirittura impossibile. Rappresentano una fonte di alimentazione principale per un notevole numero di dispositivi elettrici ed elettronici, attrezzature fotografiche, apparecchi acustici, orologi, dispositivi di backup e per molte altre applicazioni. I principali vantaggi di questo tipo di batteria sono la facilità di utilizzo, una buona conservabilità, una manutenzione quasi nulla (dove necessaria), valori ragionevoli di densità di potenza, affidabilità e costi accettabili. Esistono da oltre 100 anni e la prima tecnologia ampiamente utilizzata fu la batteria zinco-carbone fino al 1940. Successivamente durante la Seconda Guerra Mondiale e nel dopoguerra subirono un notevole sviluppo.

Le batterie primarie possono essere classificate a seconda del tipo di elettrolita: acquoso e non acquoso. Per quel che riguarda le batterie acquose la soluzione elettrolitica è a base d'acqua. Quest'ultima può essere acida, più o meno neutra, o più spesso, alcalina o basica. Tuttora le batterie con elettroliti alcalini sono il tipo più comune, in quanto presentano un'elevata densità di energia, costi piuttosto limitati e sono ecologiche e a prova di perdite quando risultano completamente scariche; possono essere conservate per un massimo di 10 anni. L'acqua oltre ad avere un costo ridotto, permette di ottenere una buona conducibilità ionica ed è proprio per questo che viene ampiamente utilizzata. L'uso di elettroliti a base d'acqua comporta, però, alcuni limiti nei materiali utilizzabili per gli elettrodi. Ad esempio non è possibile l'uso del litio, in quanto a contatto con l'acqua reagisce e si innesca una violenta reazione esotermica che porta alla produzione di idrogeno (calore elevato). Tipicamente come materiale anodico viene utilizzato dello zinco (Zn), per la sua elevata densità di energia. La tensione di ogni cella della batteria con elettrolita acquoso è compresa tra i 1.4 V e 1.6 V a seconda del materiale catodico impiegato. Per ottenere una maggiore capacità di carico e energia specifica, al posto di una soluzione elettrolitica a base d'acqua si impiega una soluzione composta da solventi non acquosi, solitamente organici. Per la loro bassa reattività chimica con materiali degli elettrodi, come il litio, sono ampiamente utilizzati all'interno di batterie a base di litio (viene usato litio metallico come materiale attivo dell'anodo per la sua elevata densità di energia). In queste batterie la tensione per ogni cella è di 3 V. Nuovi sviluppi hanno permesso di incrementare caratteristiche prestazionali importanti come la densità di potenza, la durata e la sicurezza, portando a dei miglioramenti delle batterie zinco-aria e a nuove batterie al litio. Ciò ha comportato un notevole impiego delle batterie primarie in alcune applicazioni ad alta potenza (ad es. apparecchiature di sorveglianza o comunicazione) che all'inizio richiedevano l'utilizzo di

batterie secondarie o il collegamento all'alimentazione di rete. Tuttavia va considerato il fatto che le batterie primarie non presentano prestazioni ottimali in condizioni di carico già con correnti non molto elevate. Una delle ragioni è la presenza di un'alta resistenza interna, che causa un collasso della tensione. Durante la scarica tale resistenza tende ad aumentare ulteriormente.

La maggior parte delle batterie primarie sono del tipo cilindriche e piatte o a bottone con capacità al di sotto dei 20 Ah; i formati AA e AAA risultano i più comuni.

Si conclude che le batterie primarie rappresentano sicuramente un ottimo sistema di immagazzinamento di energia, ma con un grande limite rappresentato dal fatto che una volta scaricate non possono più essere riutilizzate (un'eventuale ricarica può provocare un pericoloso surriscaldamento della batteria provocandone anche l'esplosione). Questo condiziona il suo utilizzo a determinate applicazioni in cui la richiesta di energia non sia continua ma occasionale (in quanto richiederebbe continue sostituzioni della batteria e quindi costi elevati) e con livelli di potenza non troppo elevati (come ad esempio orologi da polso). [1,2]

2.3.2 Batterie secondarie

Alla base del funzionamento delle batterie secondarie vi è, come per le batterie primarie, una conversione dell'energia chimica in energia elettrica. La differenza è che le batterie ricaricabili, come dice lo stesso nome, possono essere ricaricate e cioè riportate al loro stato iniziale di carica, fornendo energia elettrica dall'esterno che a sua volta sarà convertita in energia chimica. Nella maggior parte delle batterie tale processo di ricarica può essere ripetuto centinaia di volte. Fondamentalmente vengono impiegate per applicazioni in cui viene richiesta elevata potenza per lunghi periodi di tempo come, per esempio, computer portatili o golf car. Negli ultimi tempi si è mostrato un notevole interesse nell'utilizzo di queste batterie come fonte di alimentazione per veicoli elettrici ed ibridi. Ciò sta portando ad un notevole miglioramento delle prestazioni dei sistemi di batterie esistenti e allo sviluppo di nuovi. In generale possiamo distinguere due grandi categorie in cui le batterie ricaricabili vengono impiegate:

- Applicazioni in cui la batteria secondaria viene scaricata (utilizzo simile alle batterie primarie) e ricaricata dopo l'uso. Alla base di questo utilizzo vi è un fattore economico, in quanto non si richiede la sostituzione della batteria ma solamente una ricarica e ciò comporta una riduzione dei costi e un fattore di potenza, in quei casi la richiesta vada oltre alla capacità delle batterie primarie
- Applicazioni in cui la batteria secondaria è usata come dispositivo di accumulo di energia. La batteria viene caricata da una fonte di energia primaria (ad es. eolico) e in quei casi quest'ultima non sia sufficiente alla domanda di carico o addirittura non sia disponibile, la batteria fornisce la propria energia coprendo le mancanze della fonte primaria.

Le batterie ricaricabili sono conosciute da oltre 100 anni (quasi quanto le batterie primarie). La batteria al piombo, che ancora oggi, con le opportune migliorie, è una delle batterie più usate, è stata inventata e sviluppata nel 1859 da Raymond Louis Gaston Planté. In principio, quando la dinamo e il sistema di rete elettrica ancora non esistevano, queste batterie venivano ricaricate mediante l'utilizzo di altre batterie (ad esempio Planté caricava le sue celle al piombo-acido usando

due celle di Bunsen²). Successivamente ebbero molto successo le batterie nichel-cadmio, prodotte dal 1909, inizialmente utilizzate per applicazioni industriali pesanti e in seguito su diversi dispositivi portatili. Il dominio di questa tecnologia nel mercato delle batterie portatili ricaricabili fu soppiantato inizialmente dalle batterie nichel-metallo idruro e più recentemente dalle batterie agli ioni di litio che forniscono una maggiore energia specifica e densità di energia. Un notevole sviluppo di quest'ultime si è visto nel 1990 quando venne usato del carbonio per l'elettrodo negativo. Ora sono in grado di fornire un'energia specifica di 150 Wh/kg e una densità volumetrica di energia di 400 Wh/L (anche superiori con l'uso di determinati ossidi di metallo), con dimensioni piuttosto ridotte applicabili nell'elettronica di consumo. Facendo un veloce confronto, con le nichel-metallo idruro, si è riusciti a raggiungere valori di 75 Wh/kg e 240 Wh/L, che comunque risultano minori.

Molti sono i fattori che caratterizzano un sistema di batterie, tra i quali hanno molta importanza l'auto-scarica e la densità di energia. L'auto-scarica, o come già definita la perdita di capacità a causa di reazioni chimiche parassite, può avere un notevole impatto sull'intero sistema e nelle batterie secondarie risulta superiore rispetto a quelle primarie. In particolare dipende dallo stato di carica della batteria; le batterie agli ioni di litio presentano un'auto-scarica più ridotta quando sono parzialmente scariche. Considerando ora la densità di energia, rispetto alle primarie, dalle batterie ricaricabili con una singola scarica si ottengono quasi sempre valori minori. Ciò, è però ampiamente compensato dalla possibilità di ricaricarle centinaia di volte.

Le batterie ricaricabili rappresentano un' elemento fondamentale nella nostra vita considerando l'ampia gamma di dispositivi elettronici che ne permettono il funzionamento. Tra le più comuni, come già accennato, vi sono batterie piombo-acido, Nichel-cadmio, Nichel-metallo idruro e agli ioni di litio. Si vuole ora fornire un prospetto generale sulle loro caratteristiche.

- *Piombo-acido*: Sono il sistema di batterie ricaricabili più vecchio. Sono affidabili ed economiche, ma presentano una ridotta energia specifica e perdite di capacità dovuta a stress meccanici, oltre a dimensioni e peso non ridotti. Vengono impiegate su sedie a rotelle, golf car, sistemi di luce d'emergenza e su gruppi di continuità (UPS). Inoltre l'acido al loro interno è tossico e deve essere smaltito correttamente e lo stesso vale per il piombo (metallo pesante e tossico).
- *Ni-Cd*: Utilizzate dove sono richieste lunga durata, elevata corrente di scarica e temperature estreme. Hanno una vita molto lunga ed è l'unica tecnologia che permette una carica super veloce con il minimo stress. Le principali applicazioni sono su utensili elettrici, dispositivi medici e UPS. Il cadmio è un metallo pesante e tossico e perciò questa tipologia di batteria può essere molto nociva per l'ambiente se non correttamente smaltita.
- *Ni-Mh*: Rappresentano un'evoluzione delle Ni-Cd, con una densità di energia superiore del 30-40% rispetto quest'ultime. Utilizzate in apparecchiature elettroniche portatili varie, tra cui cellulari, videocamere, strumenti medici ma anche nelle auto ibride. Sono

² Pila primaria inventata da Robert Wilhelm Eberhard Bunsen costituita da un catodo di carbone immerso in acido nitrico e un anodo di zinco immerso in acido solforico, con le due semicelle separate da un setto poroso

disponibili anche nei formati standard AA e AAA. Lentamente sostituite in molte applicazioni dalle batterie agli ioni di litio.

- *Li-ion*: Negli ultimi anni hanno subito una notevole diffusione in diversi settori in cui precedentemente si faceva uso di batterie al piombo o a base di nichel. Presentano una densità di energia, numero di cicli di carica/scarica e prestazioni complessive maggiori rispetto alle batterie precedenti. Per questioni di sicurezza necessitano di un circuito di protezione (pericolo di esplosione). Risultano piuttosto costose, ma l'alto numero di cicli vita e una ridotta manutenzione riduce il costo per ciclo.

Le batterie secondarie possono essere raggruppate in due gruppi in base al tipo di elettrolita, come nelle batterie primarie e cioè: elettroliti acquosi a base d'acqua come solvente ed elettroliti non acquosi a base di solventi diversi dall'acqua (di solito di tipo organico). In tabella 2.2, si riportano le principali caratteristiche ed applicazioni delle batterie secondarie. [1,2,28]

System	Characteristics	Applications
Lead-acid:		
Automotive	Popular, low-cost secondary battery, moderate specific-energy, high-rate, and low-temperature performance; maintenance-free designs	Automotive SLI, golf carts, lawn mowers, tractors, aircraft, marine
Traction (motive power)	Designed for deep 6–9 h discharge, cycling service	Industrial trucks, materials handling, electric and hybrid electric vehicles, special types for submarine power
Stationary	Designed for standby float service, long life, VRLA designs	Emergency power, utilities, telephone, UPS, load leveling, energy storage, emergency lighting
Portable	Sealed, maintenance-free, low cost, good float capability, moderate cycle life	Portable tools, small appliances and devices, TV and portable electronic equipment
Nickel-cadmium:		
Industrial and FNC	Good high-rate, low-temperature capability, flat voltage, excellent cycle life	Aircraft batteries, industrial and emergency power applications, communication equipment
Portable	Sealed, maintenance-free, good high-rate low-temperature performance, excellent cycle life	Railroad equipment, consumer electronics, portable tools, pagers, appliances, and photographic equipment, standby power, memory backup
Nickel-metal hydride	Sealed, maintenance-free, higher capacity than nickel-cadmium batteries	Consumer electronics and other portable applications; electric and hybrid electric vehicles
Lithium ion	High specific energy and energy density, long cycle life	Portable and consumer electronic equipment, electric vehicles, and space applications

Tab. 2.2 Caratteristiche principali e applicazioni delle batterie secondarie

2.4 Affidabilità e sicurezza

2.4.1 Affidabilità

L'affidabilità della batteria è la probabilità che una batteria fornisca una specifica energia e potenza sotto determinate condizioni. Affinché un produttore di batterie sia in grado di attestarne l'affidabilità è necessario che comprenda e misuri una serie di variabili che riguardano l'intera fase di progettazione, sviluppo, produzione e immagazzinamento della batteria. Infatti analizzando tali variabili e determinando la probabilità con cui si può verificare qualche guasto il produttore può stabilire delle aspettative appropriate per il cliente attraverso una serie di specifiche. A sua volta, il cliente può richiedere queste informazioni in modo tale da valutare le prestazioni e affidabilità delle sue attrezzature o dispositivi per i suoi clienti. Naturalmente la misurazione di tali variabili non è un processo semplice e richiede un lavoro laborioso in quanto devono essere sottoposte a test un gran numero di batterie e considerati molti fattori intrinseci alla batteria oltre a quelli che possono contribuire ad un malfunzionamento di questa.

La manipolazione o l'uso improprio della batteria rappresentano le cause più comuni per cui quest'ultima non sia all'altezza delle aspettative. In questi casi le prestazioni della batteria saranno influenzate negativamente ma non per un proprio malfunzionamento interno ma per un azione esterna. Si vuole ora prendere in considerazione alcune delle cause intrinseche alla batteria che ne determinano la fine della sua vita. Quest'ultima può essere definita in diversi modi considerando uno o più tra queste cause: tensione al di sotto di un limite specifico, resistenza interna molto elevata, potenza d'uscita troppo bassa, capacità al di sotto di certo livello o fuoriuscita di gas o elettrolita. A seconda di quando le prestazioni della batteria decadono (per la presenza o meno di guasti), possiamo distinguere quattro grandi gruppi: guasti precoci, guasti latenti o difetti casuali, esaurimento prematuro e normale esaurimento.

- *Guasti precoci*: i guasti si presentano subito dopo la fabbricazione o prima, o comunque poco dopo che si è iniziato ad usare la batteria. Tra le principali cause vi sono errori umani (ad esempio la batteria può essere immagazzinata in condizioni gravose come temperature troppo elevate), difetti di progettazione, componenti non conformi o mancanti (ad esempio utilizzo di materiali errati o componenti con dimensioni inesatte), contaminazioni (materiali estranei entrano nella batteria durante la fabbricazione, in particolare particelle microscopiche di metallo che possono portare alla perforazione del separatore per la formazione di dendriti, fig.2.7) e processi produttivi non perfetti (ad esempio saldature di bassa qualità).

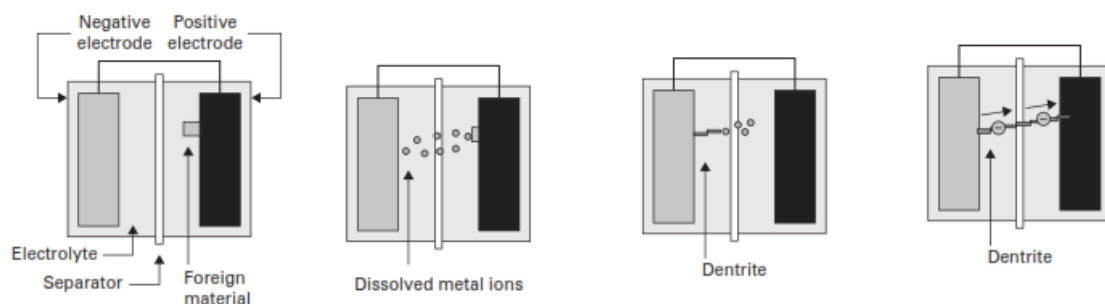


Fig.2.7 Perforazione del separatore a causa della crescita di dendriti

- *Difetti casuali*: questa tipologia di guasti si possono verificare in qualsiasi momento durante la vita della batteria. Dovuti ad alcune delle stesse cause qui sopra citate.
- *Esaurimento prematuro*: causato da una lenta ma costante perdita di materiale attivo nella batteria o per una degradazione di altri componenti, come isolanti o guarnizioni. Tipicamente questi tipi di guasti avvengono dopo un lungo periodo di funzionamento della batteria, a seconda di quanto velocemente i materiali si deteriorano. Ciò che si ottiene è una riduzione della capacità della batteria, le sue funzioni sono compromesse portandola prematuramente a fine vita. Tra le cause più comuni vi è un'eccessiva auto-scarica e perdita di materiale attivo dall'elettrodo negativo e positivo, accumuli di gas dovuti a reazioni chimiche parassite, perdite di elettrolita attraverso guarnizioni indebolite, passivazione³, formazioni di dendriti per la presenza di materiale estraneo, differenze sostanziali delle caratteristiche di più celle collegate assieme (in alcuni casi si può verificare l'inversione di polarità della cella con minore capacità con impatto negativo sulle prestazioni dell'intera batteria).
- *Normale esaurimento*: in questo caso non avviene nessun guasto, in quanto si tratta del naturale esaurimento della batteria dovuto al consumo del materiale attivo, ad un notevole aumento della resistenza interna o altre cause legate al naturale invecchiamento. Un ruolo fondamentale in questo caso è rappresentato dall'auto-scarica che riguarda sia le batterie primarie e secondarie, dove in quest'ultime risulta superiore. Il deterioramento delle prestazioni della batteria è una funzione del tempo e del numero di cicli, ma anche di come è stata immagazzinata, caricata/scaricata (per ricaricabili) e delle condizioni ambientali in cui la batteria è in funzione.

L'affidabilità complessiva del sistema batteria può essere migliorata adottando alcuni accorgimenti in fase di progettazione e funzionamento rivolti a ridurre lo stress sulla batteria. Alla base vi è naturalmente l'utilizzo di celle più affidabili disponibili. Successivamente si può intervenire sulla tensione; infatti le celle che operano a tensioni minori rispetto il loro valore massimo sono soggette a minor stress e aumenta in modo significativo il loro tempo di vita. Anche a livello di sistema una riduzione della tensione comporta un aumento dell'affidabilità, mantenendo però la potenza del sistema aumentando la corrente. Ciò permette l'utilizzo di un minor numero di celle in serie (necessarie però celle con carico elevato di corrente o più celle in parallelo) che è vantaggioso in quanto l'affidabilità è inversamente proporzionale al numero di celle poste in serie. L'utilizzo di celle con una capacità un po' superiore rispetto a quella necessaria premette di ridurre la profondità di scarica (DoD) e ciò riduce lo stress sulle celle (vedi effetti sul ciclo vita in figura 2.8). Intervenendo sulle celle si può notare come l'utilizzo di celle più piccole poste in parallelo siano sottoposte a minor stress rispetto a celle più grandi e perciò si ha un minor probabilità di guasto. Inoltre poiché l'energia immagazzinata in celle più piccole è minore, in caso di guasto l'energia rilasciata sarà minore e dunque sarà più facile contenerla. Oltre a ciò in una configurazione parallela il guasto di una singola cella riduce la potenza della batteria ma non ne causa l'arresto. Altro fattore molto importante è il controllo dell'ambiente operativo della batteria e in particolare della temperatura che dovrebbe sempre essere mantenuta entro i valori limiti. [2,29]

³ Formazione di un sottile film composto da depositi dendritici sulla superficie dell'elettrodo

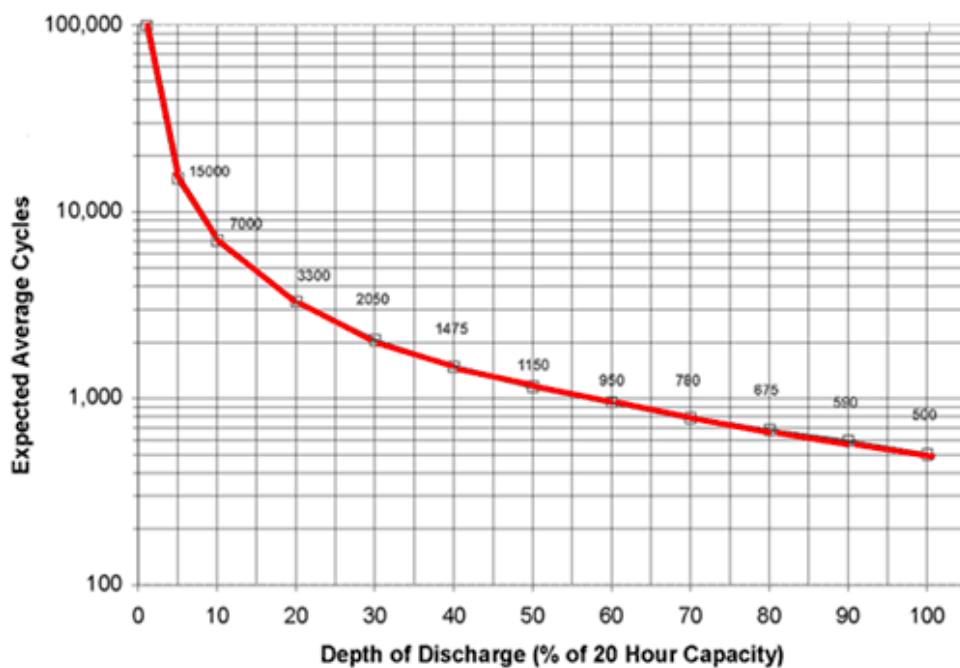


Fig. 2.8 Relazione tra numeri di cicli e DoD

2.4.2 Sicurezza

Le batterie possono rappresentare un potenziale fonte di pericolo se non sono progettate con attenzione o se vengono utilizzate in modo non corretto. È fondamentale che il rilascio dell'energia chimica convertita in energia elettrica avvenga in modo controllato e in condizioni di sicurezza in caso di un eventuale guasto. Ciò avviene con alcuni accorgimenti:

- *Chimica della cella*: la ricerca verso una sempre maggiore densità di energia ha portato all'utilizzo di miscele chimiche sempre più reattive, ciò ovviamente aumentano i rischi di pericolo in caso di guasto della cella. Per motivi di sicurezza dunque si limita la massima potenza usando una miscela chimica meno reattiva oppure introducendo alcune forme di ritardante per ridurre il rischio di incendio o di esplosione se una cella subisce un danno fisico.
- *Elettrolita*: spesso vengono aggiunti degli inibitori chimici agli elettroliti per renderli autoestinguenti o ritardanti di fiamma per evitare un incendio in caso di abuso della cella.
- *Separatore*: devono essere progettati in modo tale da evitare un eventuale cortocircuito interno dovuto ad esempio ad un surriscaldamento di una cella, in quanto un eventuale circuito esterno non sarebbe in grado di proteggere. Per questo i separatori devono essere costituiti da materiali che non si alterano anche in condizioni di temperature estreme.
- *Dispositivo di interruzione del circuito (CID)*: in alcune celle viene incorporato un CID che interrompe la corrente se la pressione del gas all'interno della cella supera i limiti specificati
- *Sfiati di sicurezza*: in caso di surriscaldamento, le reazioni chimiche possono produrre dei gas e ciò può portare ad un aumento pericoloso della pressione interna che potrebbe portare alla rottura o addirittura all'esplosione del contenitore della batteria. Per evitare

ciò si impiegano dei sfiati di sicurezza come precauzione finale di sicurezza, in modo tale da rilasciare la pressione prima che raggiunga un livello pericoloso. Delle apposite valvole evitano che l'aria esterna possa entrare durante il rilascio della pressione.

- *Terminali di connessione*: devono essere progettati in modo tale da proteggere l'operatore da cortocircuiti accidentali e collegamenti errati al carico o al caricabatterie. In aggiunta si possono includere dei dispositivi esterni che interrompano il circuito come ad esempio dei fusibili, termostati (progettati per aprire il circuito della batteria quando si raggiungono determinate temperature) o resistenze PTC (Positive-temperature-coefficient), le quali a correnti e temperature normali presentano un resistenza molto bassa ma quando raggiungono livelli eccessivi la resistenza aumenta notevolmente limitando la corrente.
- *Processi di produzione*: è fondamentale che i processi di produzione siano controllati adeguatamente in modo tale che non si presentino difetti di fabbricazione (ad esempio presenza di microscopiche particelle metalliche) che possono causare anche gravi conseguenze come un cortocircuito interno.

Dunque, fondamentalmente, i rischi per la sicurezza di una batteria possono essere classificati come perdite per la fuoriuscita di elettrolita o gas, rotture, surriscaldamento, esplosione e instabilità termica (la velocità delle reazioni chimiche di solito aumenta in modo esponenziale con la temperatura). I produttori di batterie, al fine di evitare che ciò avvenga, eseguono una serie di test per valutare l'affidabilità dei meccanismi di sicurezza, come la solidità dell'imballaggio della batteria, le guarnizioni, gli sfiati, gli isolanti e dispositivi di interruzione di corrente. Questi test possono comprendere lo schiacciamento della batteria, la bucatina mediante un chiodo per creare un cortocircuito e l'inserimento in un forno ad alte temperature. Seppur i produttori soddisfino tutti i requisiti di sicurezza in rare occasioni possono avvenire dei guasti, tuttavia è essenziale che lo stesso utente finale segua attentamente le avvertenze e utilizzi la batteria in modo corretto. [2]

3. TECNOLOGIA DELLE BATTERIE SECONDARIE O RICARICABILI

3.1 Tipologie principali

Nel seguente paragrafo verranno analizzate alcune delle batterie secondarie più comuni che tutt'ora occupano una grossa fetta del mercato, in particolar modo le batterie ricaricabili che stanno subendo sempre maggiori migliorie, aumentando la loro diffusione. In particolare si fornirà una descrizione completa delle strutture che contraddistinguono ogni tecnologia, della chimica sfruttata in essa e delle caratteristiche principali.

3.1.1 Batteria Piombo-acido

La batteria Piombo-acido è stata la prima batteria ricaricabile disponibile commercialmente. Il suo utilizzo non è ancora tramontato dopo circa 150 anni dalla sua introduzione; infatti, ancora oggi, con le opportune migliorie, rappresenta una delle tipologie di batterie secondarie più diffusa per l'impiego in diversi settori, grazie alla sua affidabilità ed economicità. La prima batteria piombo-acido che permetteva un'applicazione pratica fu sviluppata già nel 1860 da Gaston Plantè. Consisteva in due lunghe lamine di piombo e strati intermedi di stoffa grossolana avvolte a spirale immerse in una soluzione di acido solforico a circa il 10%. Inizialmente la capacità era ridotta in quanto la quantità di materiale attivo producibile dalla corrosione della lamina di piombo era limitata; inoltre l'accumulatore poteva essere ricaricato solamente attraverso altre batterie (batterie primarie) in quanto non esisteva ancora nessun metodo di produzione dell'energia elettrica non chimica e ciò limitava l'utilizzo della batteria ricaricabile. Successivamente con l'invenzione della dinamo le cose cambiarono. Furono svolti numerosi esperimenti su come aumentare la capacità, in particolare le lamine di piombo furono rivestite di ossidi di piombo (Faure, 1881) e si evolsero due tecnologie costruttive principali (tutt'ora in uso): a piastra piana, in cui una griglia viene rivestita da una pasta di ossido di piombo (figura 3.1) e a piastra tubolare, in cui un filo conduttore centrale è circondato da materiale attivo e racchiuso in un tubo di materiale plastico poroso immerso nell'elettrolita (figura 3.2).

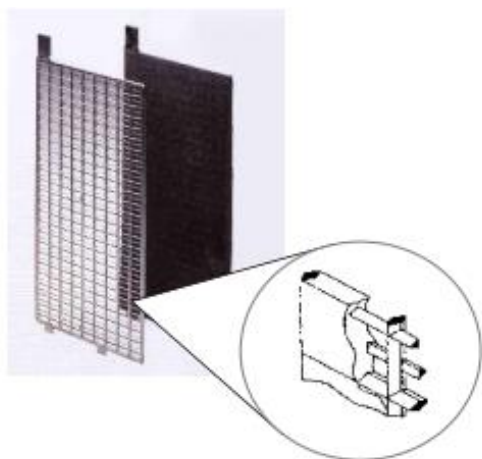


Fig. 3.1 *Piastre piane*

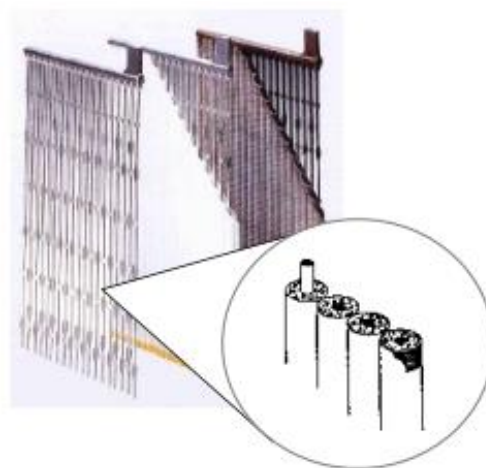


Fig. 3.2 *Piastre tubolari*

Inoltre, per aumentare la resistenza meccanica della struttura a griglia si iniziò ad utilizzare leghe di piombo, come piombo-antimonio o piombo-calcio. Queste inoltre devono provvedere ad un buon contatto elettrico con la pasta, avere buona adesione con essa, resistere alla corrosione e

naturalmente supportare la sua massa. L'antimonio per esempio migliora la rigidità ma comporta un aumento del processo di autoscarica e produzione di gas. Il calcio invece riduce l'autoscarica ma la piastra piombo-acido positiva ha l'effetto collaterale di crescere per l'ossidazione della griglia quando è sovraccaricata. Per questo nelle moderne batterie al piombo si utilizzano anche altri droganti come selenio, stagno, cadmio e arsenico in modo da ridurre il contenuto di antimonio e calcio. Inoltre possono essere impiegate leghe diverse per le due griglie, positive e negative.

Alla base del funzionamento della batteria al piombo vi è naturalmente un reazione di ossidoriduzione attraverso la quale è possibile alternativamente "accumulare" e "prelevare" energia elettrica (fase di carica/scarica). Il *piombo* (Pb), il *diossido di piombo* (PbO₂) e l'*acido solforico* (H₂SO₄) rappresentano rispettivamente l'elettrodo negativo, l'elettrodo positivo e l'elettrolita di una singola cella della batteria piombo-acido. Le piastre degli elettrodi Pb e PbO₂ si alternano con un *separator* *intermedio* (figure 3.3-3.4) Per quest'ultimo possono essere usati diversi materiali porosi, tra cui il polivinilcloruro (PVC) o il polietilene (PE).

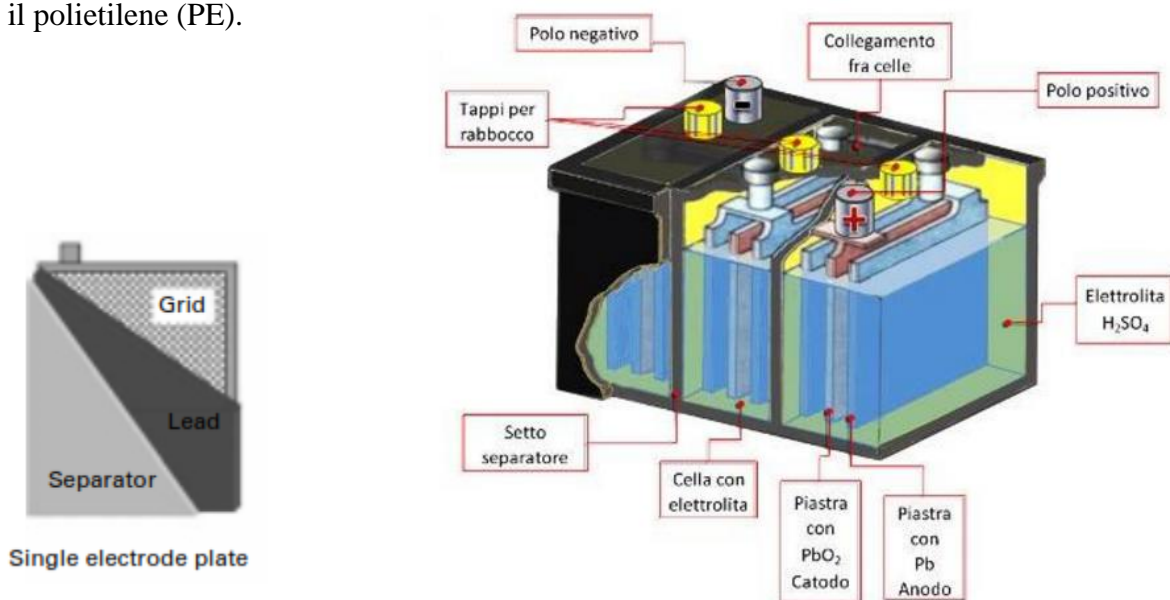


Fig.3.3 Schematizzazione elettrodo

Fig. 3.4 Batteria piombo-acido

A causa della reazione di ossidoriduzione che si genera sulla superficie di contatto tra elettrodo ed elettrolita, all'equilibrio, in prossimità della superficie di contatto, si è in presenza di una differenza di potenziale che provoca un movimento di cariche.

L'elettrodo negativo nella reazione di *scarica* comporta l'ossidazione del Pb metallico in ioni di Pb nello stato di ossidazione +2 (Pb²⁺). Il Pb²⁺ così formato precipita come PbSO₄(solfato piomboso) all'elettrodo negativo dalla combinazione con gli ioni presenti nella soluzione elettrolitica. All'elettrodo positivo avviene la riduzione del PbO₂ con Pb allo stato di ossidazione +4(Pb⁴⁺), che precipita come PbSO₄ (solfato piomboso) all'elettrodo positivo. Le reazioni durante la fase di *carica* sono l'inverso. Il PbSO₄ si riduce per formare il piombo metallico (Pb) e acido solforico all'elettrodo negativo e si ossida in diossido di piombo e acido solforico all'elettrodo positivo. Durante la fase di scarica la concentrazione dell'acido solforico, partecipando alla reazione, si riduce, producendo acqua. In particolare si passa da una concentrazione in peso del 30-40% (valori tipici batterie al piombo convenzionali) ad un 15% quando la batteria è completamente scarica. Mentre durante la fase di carica le conversioni del solfato di piombo comporta a delle

reazioni (reazioni di sovraccarica) che producono idrogeno ed ossigeno e la conseguente perdita di acqua (figura 3.5)

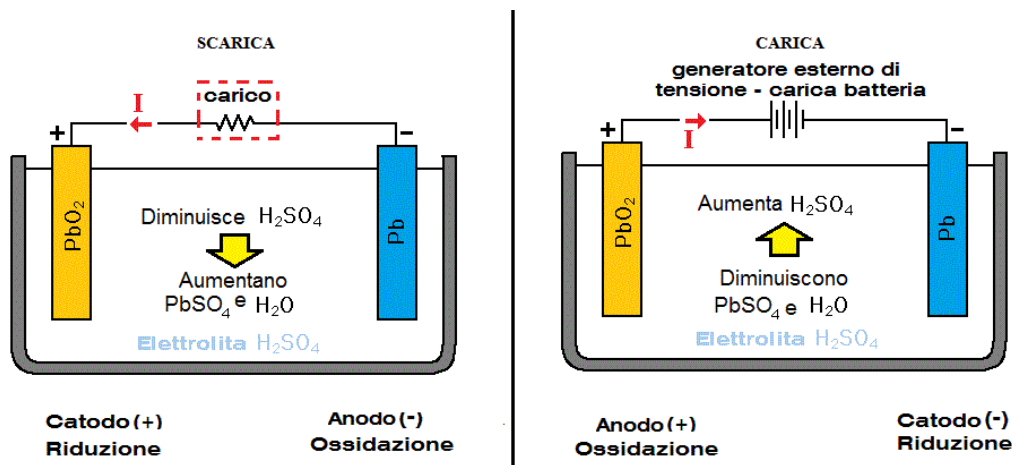


Fig.3.5 Processo di carica/scarica batteria al piombo-acido

La densità dell'elettrolita cambia con la concentrazione dell'acido solforico; dunque controllando il peso specifico dell'elettrolita è possibile monitorare lo stato di carica della batteria. Infatti durante la fase di scarica il peso specifico decresce in proporzione alle Ampere-ore scaricate (figura 3.6).

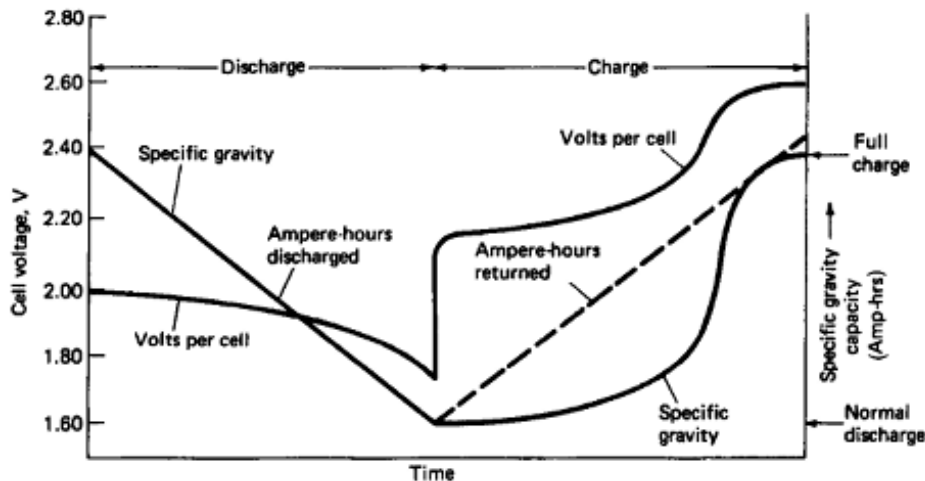


Fig. 3.6 Caratteristiche di carica/scarica batteria piombo-acido

La tensione nominale su ciascuna cella Pb/PbO_2 è di circa 2 V. Generalmente sono caricate al di sotto dei 2.4 V per cella per minimizzare la formazione di gas. Affinchè sia possibile aumentare la tensione della batteria, al suo interno si collegano in serie più celle. I più comuni valori di tensione per le batterie al piombo sono 6 V (3 celle) e 12 V (6 celle). Di solito una batteria da 12 V viene caricata a non più di 14.2 V (2.4 V per cella) per le motivazioni già sopra citate. La minima tensione di scarica può variare tra i 1.8 V e 1.2 V, a seconda del tipo di batteria e delle applicazioni richieste.

La tensione a circuito aperto è una funzione diretta della concentrazione di elettrolita, varia da 2.125 per una cella con 1.28 di peso specifico dell'elettrolita a 2.05 V con 1.21 di peso specifico. Più precisamente è in funzione anche della temperatura come viene espresso dall'equazione di Nernst:

$$E = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_{H_2SO_4}}{\alpha_{H_2O}} \right)$$

Come già descritto precedentemente, il risultato delle reazioni durante la fase di scarica portano alla produzione del solfato di piombo in entrambi gli elettrodi. A causa di una formazione eccessiva di $PbSO_4$ si può ottenere un deterioramento delle prestazioni della batteria. Ciò avviene fondamentalmente se la batteria viene lasciata per un lungo periodo di tempo nello stato di scarica o se il livello dell'elettrolita è troppo basso. Questo processo viene chiamato *solfatazione*. Il solfato di piombo essendo un sale ha la tendenza di cristallizzare e in particolare ciò che avviene è la formazione, sull'elettrodo, di cristalli di solfato di piombo troppo grossi per essere riconvertiti in materiale attivo provocando così una drastica riduzione dell'efficienza della batteria che in alcuni casi può risultare irreversibile.

Le batterie piombo-acido sono comunemente classificate in tre categorie a seconda dell'impiego per cui sono destinate:

- Batterie *SLI* (starting, lighting and ignition) o semplicemente d'*avviamento*
- Batterie per *trazione*
- Batterie *stazionarie*

Le *batterie SLI* vengono comunemente impiegate in ambito automobilistico per l'avviamento del motore. Sono progettate per erogare picchi di corrente elevata, per brevi periodi, generalmente un secondo o meno, affinché possano azionare il motorino d'avviamento, fino all'accensione del motore del veicolo. Successivamente le batterie vengono caricate con una carica di mantenimento mediante un alternatore o generatore. Dunque fornire alta potenza per un breve periodo di tempo è la funzione più importante delle batterie SLI. Vengono dimensionate tenendo conto principalmente del valore di corrente di scarica rapida richiesto, della loro capacità nominale (in Ah) e risulta significativo anche il fattore CCA^4 (Cold cranking amperage). Infatti a temperature ridotte (minori di 0 °C) la corrente tende a ridursi e ciò può portare, ad esempio, all'impossibilità di accensione del motore. Valori tipici del CCA delle batterie per auto sono compresi tra i 350 A e i 850 A. Al fine di garantire l'erogazione di correnti elevate le batterie da avviamento devono avere determinate caratteristiche costruttive. In particolare presentano una ridotta resistenza interna che si ottiene con l'aggiunta di piastre extra per massimizzare l'area superficiale. Le piastre risultano sottili (figura 3.7) e il piombo viene applicato in forma spugnosa (poroso) espandendo ulteriormente l'area superficiale, in modo tale da facilitare la penetrazione dell'elettrolita nel contatto con il materiale attivo. In questo caso lo spessore delle piastre non rappresenta un parametro importante in quanto la scarica è corta e la batteria si ricarica una volta avvenuto l'avviamento, perciò non si è interessati ad un'elevata densità di energia.

⁴ Corrente di spunto in Ampere

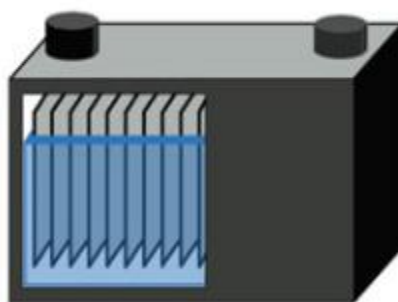


Fig. 3.7 *Struttura interna batterie SLI*

Le batterie per trazione sono utilizzate per fornire un'alimentazione continua a veicoli elettrici come golf car, sedie a rotelle, carrelli elevatori e altro ancora; sono sottoposte a scariche profonde, devono tollerare ripetuti cicli di scarica e carica, essere in grado di erogare correnti mediamente elevate e garantire un'elevata densità di energia. Dunque vengono utilizzate per un impiego ciclico dove, però, la durata dei cicli è piuttosto breve; infatti la capacità nominale è riferita ad un ciclo di 5 ore, a differenza delle tipiche 10 ore. Su queste batterie, al fine di ricoprire le caratteristiche suddette, necessitano di piastre di spessore maggiore (figura 3.8) e pasta di piombo più densa. Per questa tipologia di batterie, inoltre, vengono sfruttate due varianti di tecnologie costruttive, una a piastre piatte e una a piastre tubolari già descritte precedentemente, in particolare quest'ultima minimizza la corrosione e il deposito di materiale attivo sul fondo, aumentando la vita della batteria, ma ad un costo iniziale più elevato. L'elettrolita può presentarsi sia nello stato liquido sia in gel. Naturalmente i requisiti della batteria per trazione dipenderà dal tipo di applicazione; un carrello elevatore dovrà fornire livelli di potenza maggiori rispetto ad una sedia a rotelle. Valori tipici della capacità di queste batterie risultano piuttosto elevati e sono compresi tra i 200 Ah e gli 800 Ah.

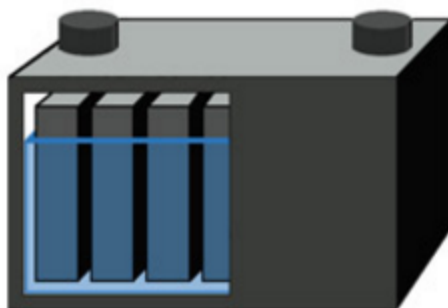


Fig. 3.8 *Struttura interna batterie per trazione*

Le funzioni principali delle batterie stazionarie comprendono l'alimentazione d'emergenza, per la quale le batterie devono rimanere operative anche dopo un lungo periodo di inattività nello stato di carica, e lo stoccaggio di energia, come ad esempio in impianti eolici e solari con anche funzionalità di livellatori di carico. Ciò che caratterizza queste batterie sono il peso elevato, piastre spesse e l'alta densità della pasta sugli elettrodi; inoltre presentano un eccesso di elettrolita per ridurre la manutenzione e massimizzare l'intervallo di aggiunta di liquido. Queste batterie, a causa della sovraccarica, presentano una corrosione della griglia positiva che si manifesta in una crescita di quest'ultima. La piastra positiva all'interno del contenitore della batteria è dimensionata in modo tale da permettere una crescita del 10% della piastra prima che tocchi le pareti del contenitore. Una volta superato il 10% la capacità risulta limitata e la batteria deve essere sostituita. Dunque la

piastra positiva ha la maggior influenza sulla durata e prestazioni della batteria. Oltre alla progettazione di batterie stazionarie di forma prismatica si sono sviluppate anche batterie a forma cilindrica (Lucent Technology), per le quali, con una serie di innovazioni, si prevede una vita di circa 30 anni, notevolmente maggiore rispetto alle prismatiche.

Un' ulteriore classificazione delle batterie Pb-acido può avvenire a seconda della tecnologia costruttiva degli elettrodi (piastra positiva e negativa) e in particolare si distinguono:

- Batterie a *manutenzione ordinaria*: si tratta delle batterie al piombo tradizionali in cui entrambe le piastre sono costituite dalla lega piombo-antimonio (PbSb/PbSb); necessitano di una verifica periodica del livello di elettrolita con eventuale rabbocco mediante acqua distillata
- Batterie a *ridotta manutenzione*: costituite dalla lega piombo-antimonio (con basso contenuto di antimonio) per la piastra positiva e la lega piombo-calcio (PbCa) per la piastra negativa. In queste batterie il “consumo d’acqua” è più ridotto rispetto a quelle a manutenzione ordinaria.
- Batterie *senza manutenzione*, (figura 3.9) definite anche come batterie “sigillate”, nelle quali le piastre positive e negative sono prodotte con leghe di Piombo/Calcio/Stagno (PbCaSn) o Piombo/Calcio/Stagno/Argento (PbCaSnAg) e Piombo/Calcio (PbCa) rispettivamente. Sono caratterizzate dalla presenza di elettrolita impregnato in un separatore di materiale poroso (microfibra di vetro) e dunque non libero di muoversi, permettendo il funzionamento della batteria in qualsiasi orientamento, senza perdite. Inoltre presentano delle valvole di sicurezza per mantenere sotto controllo la pressione interna durante cariche e scariche inusuali; in condizioni di normale utilizzo queste valvole risultano chiuse in quanto devono impedire l’ingresso dell’aria. Il vantaggio più significativo di queste batterie è la capacità di combinare ossigeno e idrogeno per creare l’acqua (ricombinazione dell’ossigeno) in modo tale da impedire che l’elettrolita scenda al di sotto del livello consentito (manutenzione nulla).

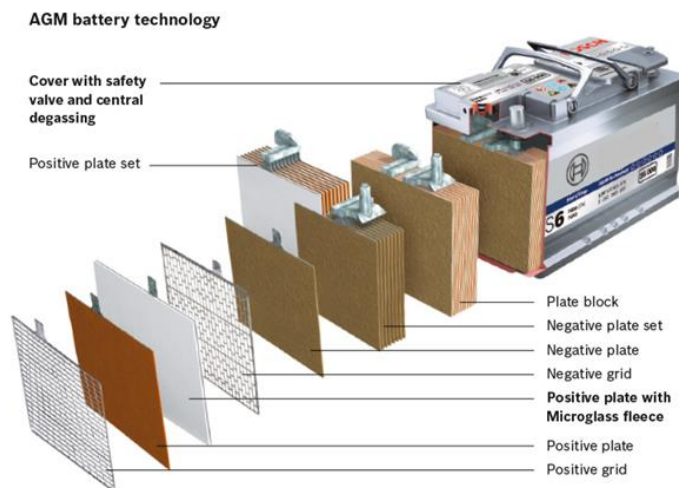


Fig. 3.9 Batteria sigillata AGM

Infatti, durante la fase di ricarica, l’ossigeno liberato dalla piastra positiva a seguito della dissociazione dell’acqua, può migrare fino alla piastra negativa per poi ricombinarsi con l’idrogeno, ripristinando l’acqua che si era dissociata. Questa tipologia di batterie, proprio per la presenza delle valvole di sicurezza e dell’elettrolita impregnato nel separatore, prendono il nome di batterie VRLA (Valve Regulated Lead-Acid battery) con tecnologia AGM (Absorbent Glass Mat). Vantano una maggiore resistenza ai cicli di scarica e carica, alle vibrazioni e shock meccanici, alle temperature estreme e presentano una maggior potenza rispetto alle batterie tradizionali ad acido libero. Una variante della tecnologia AGM sopra descritta è rappresentata dalle batterie GEL, in cui l’elettrolita si

presenta sottoforma di un gel che si origina dall'aggiunta di silice. Sono caratterizzate da valori di resistenza interna tipicamente più elevati rispetto a quelli delle altre batterie piombo-acido e ciò ha un impatto negativo sulla corrente di spunto, che si riduce sensibilmente alle basse temperature. Queste batterie non sono adatte ad applicazioni di potenza ma piuttosto di energia, in applicazioni industriali, dove è richiesta un'elevata resistenza ai cicli di scarica e carica. [1,2,30,31]

Per concludere si riportano in tabella 3.1 i principali vantaggi e svantaggi delle batterie piombo-acido rispetto alle altre tecnologie di batterie.

Advantages	Disadvantages
Popular low-cost secondary battery—capable of manufacture on a local basis, worldwide, from low to high rates of production	Relatively low cycle life (50–500 cycles)*
Available in large quantities and in a variety of sizes and designs—manufactured in sizes from smaller than 1 Ah to several thousand Ampere-hours	Limited energy density—typically 30–40 Wh/kg
Good high-rate performance—suitable for engine starting (but outperformed by some nickel-cadmium and nickel metal-hydride batteries)	Long-term storage in a discharged condition can lead to irreversible polarization of electrodes (sulfation)
Moderately good low- and high-temperature performance	Difficult to manufacture in very small sizes (it is easier to make nickel-cadmium button cells in the smaller than 500-mAh size)
Electrically efficient—turnaround efficiency of over 70%, comparing discharge energy out with charge energy in	Hydrogen evolution in some designs can be an explosion hazard (flame arrestors are installed to prevent this hazard)
High cell voltage—open-circuit voltage of >2.0 V is the highest of all aqueous-electrolyte battery systems	Stibene and arsine evolution in designs with antimony and arsenic in grid alloys can be a health hazard
Good float service	Thermal runaway in improperly designed batteries or charging equipment
Easy state-of-charge indication	Positive post blister corrosion with some designs
Good charge retention for intermittent charge applications (if grids are made with high-overvoltage alloys)	
Available in maintenance-free designs	
Low cost compared with other secondary batteries	
Cell components are easily recycled.	

*Up to 2000 cycles can be attained with special designs.

Tab. 3.1 *Vantaggi e svantaggi batteria piombo-acido*

3.1.2 Batteria Nichel-Cadmio

Per molti anni i dispositivi portatili utilizzarono quasi esclusivamente batterie Nichel-Cadmio (Ni-Cd). Nel tempo, in particolare per problemi legati alla tossicità del cadmio, sono state sostituite quasi completamente dalle batterie Nichel-Metallo idruro (descritte nel prossimo paragrafo) che offrono molte delle caratteristiche delle Ni-Cd. Furono ampiamente impiegate anche per applicazioni di trazione, tuttavia, ora il loro utilizzo è limitato ad applicazioni speciali (ad esempio in industria aeronautica).

La batteria Ni-Cd fu inventata da Waldemer Jungher nel 1899 e offriva numerosi vantaggi rispetto la batteria piombo-acido. A causa dei costi elevati gli sviluppi furono all'inizio limitati, ma tra il 1932 e il 1947 furono introdotti notevoli miglioramenti (tra cui il deposito del materiale attivo su una piastra di nichel sinterizzato), che portarono alla moderna batteria Ni-Cd sigillata.

La struttura interna è costituita, nello stato di scarica completa, da un elettrodo positivo costituito da idrossido di nichel (Ni(OH)_2) e da uno negativo di idrossido di cadmio (Cd(OH)_2). Quest'ultimo presenta fino al 25% di ferro e piccole quantità di nichel e grafite. All'elettrodo positivo è aggiunto invece dell'ossido di cobalto che forma un rivestimento elettricamente conduttivo sulla superficie dell'elettrodo. L'elettrolita è una soluzione acquosa costituita dal 20-30% di idrossido di potassio (KOH) e con un massimo del 2% di idrossido di litio (LiOH).

Per evitare un aumento eccessivo della pressione interna a causa di una sovraccarica, in queste batterie viene aggiunto un eccesso di materiale dell'elettrodo negativo (riserva di carica), in modo tale che quest'ultimo, in caso di sovraccarica, continui a formare cadmio, piuttosto che riduca l'acqua nella soluzione di elettrolita per formare idrogeno (H_2). Tuttavia durante la reazione di ricombinazione dell'ossigeno, formato all'elettrodo positivo e diffuso fino all'elettrodo negativo, dove reagisce con il cadmio formando l'idrossido di cadmio, si ha un consumo d'acqua.

In particolari condizioni, le batterie Ni-Cd possono presentare quello che viene chiamato "effetto memoria". Come già detto, esso si verifica quando la batteria viene ricaricata ripetutamente prima che sia completamente scarica, provocando una perdita di capacità. Tale effetto è comunque reversibile.

Tipicamente queste batterie venivano impiegate su dispositivi portatili nel formato cilindrico (figura 3.10), con elettrodi avvolti a spirale. [2,32]

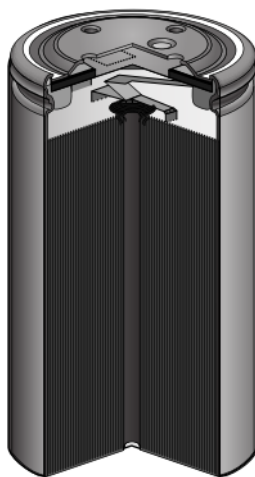


Fig. 3.10 Sezione trasversale di una cella Ni-Cd cilindrica

In tabella 3.2 vengo elencati i principali vantaggi e svantaggi che caratterizzano la batteria nichel-cadmio.

Advantages	Disadvantages
Batteries are sealed; no maintenance required	Voltage depression or memory effect in certain applications†
Long cycle life	Higher cost than sealed lead-acid battery
Good low-temperature and high-rate performance capability	Poor charge retention
Long shelf life in any state of charge	Sealed lead-acid battery better at high temperature and float service*
Rapid recharge capability	Environmental concern with the use of cadmium
	Lower capacity than other competitive batteries

*High-temperature nickel-cadmium batteries are available

Tab. 3.2 *Vantaggi e svantaggi batteria Ni-Cd*

3.1.3 Batteria Nichel-Metallo idruro

Le batterie Nichel-metallo idruro (Ni-MH) sono simili alle batterie Ni-Cd in quanto fanno uso dello stesso elettrodo positivo (idrossido di nichel) ma si differenziano per l'elettrodo negativo. Quest'ultimo infatti è una lega metallica che può reversibilmente assorbire ossigeno, formando, durante la carica, un metallo idruro mediante riduzione; a differenza del cadmio che si formava nelle batterie Ni-Cd.

La densità di energia dell'elettrodo con idruro di metallo risulta maggiore dell'elettrodo con cadmio, pertanto la quantità di elettrodo negativo utilizzata nella cella Ni-MH può essere inferiore di quella usata in una cella Ni-Cd. Questo permette l'utilizzo di un elettrodo positivo con volume maggiore, che si traduce in una capacità superiore. Inoltre, l'effetto memoria è meno significativo e l'impatto ambientale è sicuramente minore data l'assenza del cadmio, riducendo i problemi relativi allo smaltimento. Tuttavia sono meno tolleranti alla sovraccarica e l'autoscarica è maggiore (15-25% al mese).

Le ricerche sulle Ni-MH iniziarono nel 1917; tuttavia l'instabilità causata dall'idruro di metallo portò ad un momentaneo abbandono. Con la scoperta di nuove leghe, nel 1980, si riuscì a migliorare la stabilità e furono nuovamente riscoperte e sviluppate ulteriormente.

Le batterie Ni-MH sono prodotte in diverse forme: cilindriche (figura 3.11), a bottone e prismatiche, in una gran varietà di dimensioni; in particolare anche i formati AAA e AA. Quest'ultime presentano una capacità nominale compresa tra i 1100 mAh e 2700 mAh con una tensione nominale di 1.2 V.

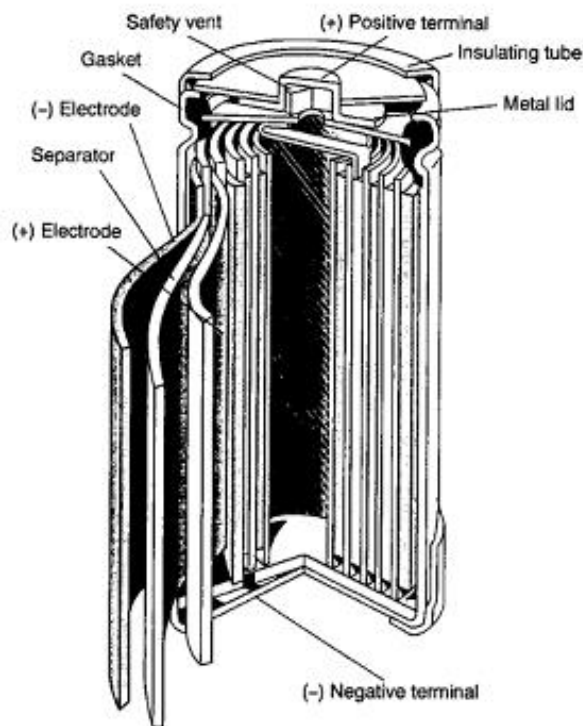


Fig. 3.11 Sezione trasversale cella Ni-MH cilindrica

La lega costituente l'elettrodo negativo, nella maggior parte delle Ni-MH, è formata da una miscela di terre rare (ad esempio cerio, neodimio, lantanio) e da nichel, cobalto, manganese e/o alluminio; inoltre viene mischiata con un polimero come il politetrafluoroetilene (PTFE o Teflon). Questo risulta idrofobo, cosicché non è bagnabile dall'acqua, o dall'elettrolita acquoso. Affinché una batteria funzioni in modo appropriato è però necessario che l'elettrodo venga a contatto con l'elettrolita; tuttavia un elettrodo asciutto permette al gas di fuoriuscire durante la sovraccarica. La quantità di PTFE è tale da bilanciare questi due requisiti.

Queste batterie non presentano una netta perdita di acqua, in quanto viene consumata all'elettrodo positivo e prodotta all'elettrodo negativo durante la scarica. Il tutto invertito durante la carica. Considerando ora le reazioni di sovraccarica, per le celle Ni-MH si hanno risultati diversi rispetto alle Ni-Cd. Come quest'ultime anche le Ni-MH presentano un eccesso di materiale dell'elettrodo negativo, ma in questo caso durante la ricombinazione dell'ossigeno, il quale all'elettrodo negativo reagisce con l'idruro di metallo, viene formata dell'acqua; a differenza delle Ni-Cd in cui ne veniva consumata.

Ampiamente utilizzate su dispositivi portatili, le batterie nichel-metallo idruro sono impiegate anche su veicoli elettrici e in ambito industriale. Tuttavia in molte applicazioni stanno sempre più scomparendo in favore delle batterie agli ioni di litio che presentano notevoli vantaggi. [1,2,32]

In tabella 3.3 vengono riportati i principali vantaggi e svantaggi della batteria nichel-metallo idruro, confrontata con la batteria nichel-cadmio.

Advantages	Disadvantages
Higher capacity than nickel-cadmium batteries	High-rate performance not as good as with nickel-cadmium batteries
Sealed construction, no maintenance required	Poor charge retention
Cadmium-free, minimal environmental problems	Moderate memory effect
Rapid recharge capability	Higher cost negative electrodes
Long cycle life	
Long shelf life in any state of charge	

Tab. 3.3 *Vantaggi e svantaggi batteria Ni-MH*

3.1.4 Batterie agli ioni di litio

La richiesta sempre maggiore di batterie durevoli ma allo stesso tempo in grado di fornire sufficienti quantità di energia sta spingendo l'intero mercato delle batterie, in modo particolare sulle batterie agli ioni di litio, in diverse applicazioni precedentemente dominate da altre tecnologie. Queste batterie, infatti, offrono l'energia e la potenza necessaria al funzionamento di molti dispositivi portatili (computer portatili, telefoni cellulari, fotocamere e lettori MP3) in dimensioni e peso contenuti. Inoltre sono utilizzate nel settore spaziale, militare e in particolare nei veicoli elettrici; ed è proprio per quest'ultimi che si prevede un forte aumento della domanda.

I primi studi sulle batterie al litio iniziarono già nel 1912 ma si dovette aspettare fino al 1970 per l'introduzione commerciale della prima batteria al litio, non ricaricabile. Infatti solo nel 1980 furono sviluppate alcune batterie ricaricabili ma con risultati non ottimali a causa dell'instabilità del litio metallico utilizzato come materiale anodico. Il litio è il più leggero dei metalli, con un elevato potenziale elettrochimico oltre ad una notevole energia specifica ed è proprio per queste sue caratteristiche che spinse molti ricercatori ad utilizzarlo per sviluppare una nuova tecnologia.

Le batterie ricaricabili che impiegavano il litio metallico come anodo offrivano valori di densità di energia straordinari rispetto alle altre tecnologie, tuttavia si scoprì che dopo alcuni cicli di ricarica si formavano delle dendriti sull'anodo. Queste, crescendo, perforavano il separatore e causavano un cortocircuito, producendo un rapido aumento della temperatura. Ciò portò negli anni '90 all' utilizzo di una soluzione non metallica e cioè degli ioni di litio, in modo tale da sfruttare l'elevata densità di energia del litio e rendere la batteria ricaricabile in modo sicuro. Nel 1991 Sony introdusse commercialmente la prima batteria agli ioni di litio (Li-ion). Da allora, lo sviluppo di questa nuova tecnologia continua ad accelerare e il suo utilizzo è sempre più diffuso.

Le Li-ion sono batterie a manutenzione quasi nulla, non soffrono di “effetti memoria”, non necessitano di periodiche scariche complete per mantenerle in buono stato e l'auto-scarica risulta piuttosto ridotta, in particolare rispetto alle batterie a base di nichel. Ogni cella di Li-ion presenta una tensione nominale di 3,6 V, che può alimentare direttamente dispositivi come telefoni cellulari, tablet e fotocamere digitali, offrendo una semplificazione e riduzione dei costi rispetto a un sistema

multi cella. Tra gli svantaggi, il più significativo è rappresentato dai costi iniziali piuttosto elevati, anche se negli ultimi anni hanno subito una notevole riduzione (par. 1.3.1), la presenza di un circuito di protezione per proteggerla dalla sovraccarica e per evitare che la tensione di ciascuna cella scenda al di sotto dei 2 V, che comporterebbe un degrado della batteria ed una perdita permanente della capacità alle temperature elevate (65 °C), anche se in quantità inferiore rispetto alle Ni-Cd e Ni-MH.

La struttura interna di una batteria agli ioni di litio è costituita da un elettrodo positivo (catodo), un elettrodo negativo (anodo) e un elettrolita come conduttore. Il materiale attivo dell'elettrodo positivo è tipicamente un *ossido di metallo litiato*, mentre per l'elettrodo negativo si fa uso di materiali al *carbonio*. Nelle prime Li-ion commerciali per l'elettrodo negativo si faceva uso del coke (prodotto del carbone) ma successivamente, dal 1997, molte aziende produttrici di batterie agli ioni di litio si diressero verso la *grafite*, che permetteva di ottenere prestazioni migliori e in particolare una curva di scarica più piatta (figura 3.12), indicativa di un potenziale più costante durante la fase di scarica della batteria.

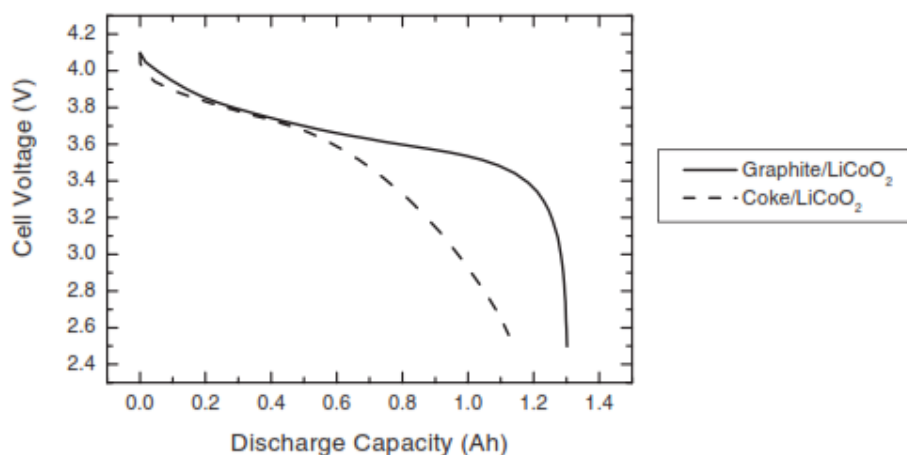


Fig. 3.12 Curva di scarica batteria Li-ion utilizzando come elettrodo negativo coke o grafite

La grafite è composta da strati di atomi di carbonio uniti assieme per creare una rete di esagoni di carbonio (figura 3.13). Queste reti di atomi di carbonio formano più fogli accatastati uno sopra l'altro (di solito non in modo regolare). La grafite è uno dei materiali al carbonio più comuni, seguito dai carboni “duri” e “morbidi”.

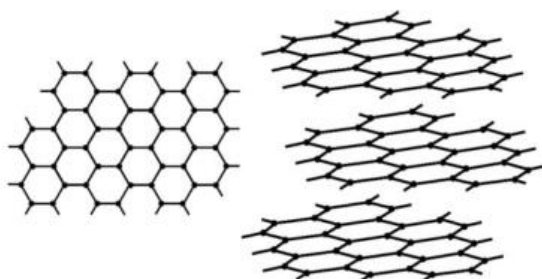


Fig. 3.13 Struttura grafite

Un altro materiale anodico impiegato, ma non a base di carbonio, è il titanato di litio; con esso si ottiene una buona capacità di carico, una maggiore durata, eccellenti prestazioni alle basse temperature e una sicurezza maggiore, ma l'energia specifica è ridotta e il costo è elevato.

Da considerare, inoltre, l'utilizzo futuro di un nuovo materiale che promette di migliorare ulteriormente le prestazioni delle batterie agli ioni di litio: il grafene (la sua applicazione verrà analizzata al par.5.3).

Per quel che riguarda i materiali attivi impiegati per l'elettrodo positivo, i più comuni sono:

- litio-ossido di cobalto (LiCoO_2)
- litio-miscela di ossidi di metallo
- litio-ossido di manganese (LiMn_2O_4)
- litio-ferro fosfato (LiFePO_4)

Per garantire un'elevata capacità, tali materiali devono incorporare una grande quantità di litio. Inoltre devono consentire lo scambio reversibile di ioni di litio con pochi cambiamenti strutturali per ottenere una lunga durata della batteria. Quando una cella si sta caricando o scaricando, un elettrone viene rimosso o ritorna all'elettrodo positivo. Affinché questo processo possa avvenire ad una velocità elevata, la conducibilità elettrica e la mobilità degli ioni di litio nel materiale devono essere elevati. Inoltre il materiale utilizzato deve risultare compatibile con gli altri materiali nella cella; in particolare non deve essere solubile nell'elettrolita. Infine il costo deve essere accettabile. Dunque è fondamentale che i materiali impiegati soddisfino una serie di requisiti per il corretto e efficiente funzionamento della batteria, tra cui:

- Elevata energia libera di reazione con il litio
- Grandi quantità di litio incorporate
- Rilascio del litio senza cambiamenti strutturali
- Alta diffusività agli ioni di litio
- Buona conducibilità elettrica
- Insolubilità nell'elettrolita
- Sintesi a basso costo

Da sottolineare il fatto che durante la preparazione e costruzione della celle Li-ion entrambi gli elettrodi si presentano nel loro stato di scarica e dunque come ossido di metallo per l'elettrodo positivo e carbonio poroso per il negativo.

Durante il funzionamento delle batterie agli ioni di litio è possibile distinguere, durante la scarica, un flusso di ioni di litio dall'elettrodo negativo al positivo, attraverso l'elettrolita e il separatore, mentre durante la carica si ha un'inversione di flusso (figura 3.14).

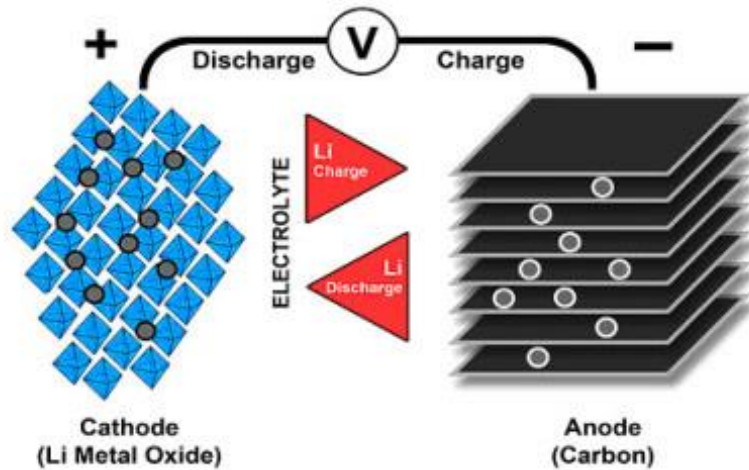


Fig. 3.14 Scambio di ioni di litio durante processo di carica/scarica

Più precisamente le celle Li-ion funzionano sfruttando un meccanismo chimico chiamato *intercalazione* in cui gli ioni di litio sono inseriti nella struttura molecolare del materiale dell'elettrodo. Quando l'elettrodo negativo di una cella Li-ion è ridotto elettrochimicamente durante la carica, gli ioni di litio (Li^+) vengono inseriti tra i singoli strati di grafite. Il processo inverso si verifica durante la scarica e cioè i Li^+ escono dal materiale al carbonio, l'elettrodo negativo (figura 3.15).

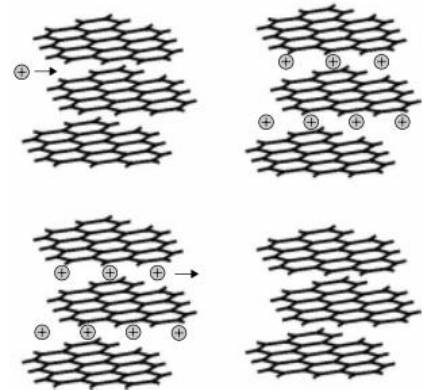


Fig. 3.15 Andamento ioni di litio

L'intero ciclo di scarica-carica lascia la struttura della grafite intatta e utilizzabile per ripetere il processo di intercalazione e il processo inverso durante la carica e scarica della batteria.

Il primo materiale dell'elettrodo positivo utilizzato nelle celle Li-ion disponibili commercialmente fu il litio-ossido di cobalto. Presenta un struttura stratificata con Li^+ inseriti tra gli strati di cobalto (Co) e ossigeno (O) (figura 3.16a). Non tutti i materiali impiegati hanno una struttura a strati; infatti il litio-ossido di manganese e il litio-ferro fosfato presentano una struttura tridimensionale, e gli ioni di litio sono inseriti tra gli interstizi della struttura (figura 3.16b). Tipicamente questi materiali sono combinati con una polvere al carbonio conduttiva e un legante polimerico (ad esempio il PVDF Polivinilidenfluoruro).

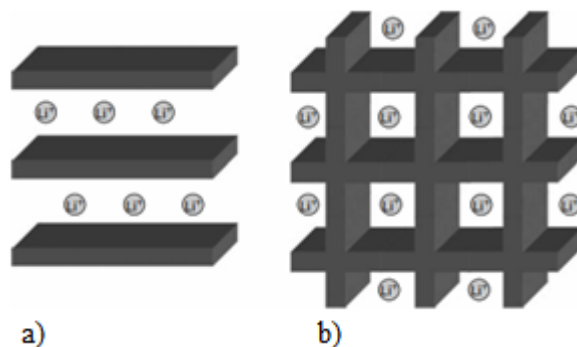


Fig. 3.16 Struttura stratificata e struttura tridimensionale materiali elettrodo positivo

L'andamento degli ioni di litio e degli elettroni all'interno della cella, durante la fase di carica e scarica, può essere mostrato in figura 3.17 dove è possibile osservare il meccanismo chimico di intercalazione e il processo inverso.

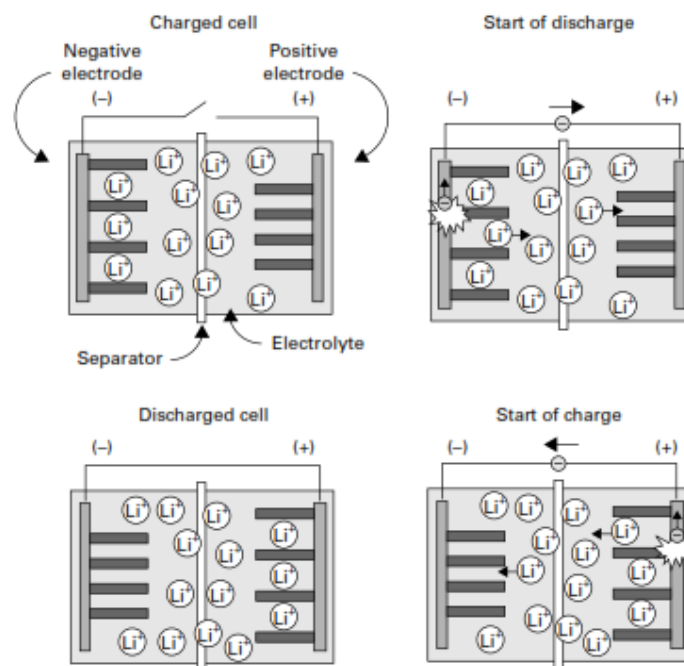


Fig. 3.17 Andamento elettroni e meccanismo chimico di intercalazione

L'elettrolita utilizzato in una tipica batterie agli ioni di litio è una soluzione liquida di sali di litio in solventi organici, tipicamente carbonati; quasi completamente assorbito nei materiali degli elettrodi e del separatore. Quest'ultimo consiste in un film sottile (da 10 a 30 μm) microporoso che permette di isolare elettricamente gli elettrodi positivi e negativi. Ad oggi tutte le celle con elettrolita liquido disponibili commercialmente fanno uso di materiali poliolefinici porosi, in quanto forniscono eccellenti proprietà meccaniche, stabilità chimica e costi accettabili. Un separatore impiegato in una batteria Li-ion deve avere buona resistenza alla penetrazione dei materiali degli elettrodi, non deve cedere né ridursi in larghezza, deve presentare una dimensione effettiva dei pori inferiore a 1 μm , deve essere facilmente bagnabile dall'acqua e compatibile e stabile nel contatto con l'elettrolita e i materiali degli elettrodi. I materiali poliolefinici porosi di uso corrente sono di polietilene, polipropilene o laminati di polietilene e propilene. In figura 3.18 è possibile osservare un sezione trasversale di una batteria cilindrica agli ioni di litio. Le batterie agli ioni di litio possono essere di forma cilindrica (la più comune è il formato 18650, con diametro 18 mm e altezza 65 mm, figura 3.19) o prismatica, della quale è possibile avere configurazioni diverse a seconda di come gli elettrodi e il separatore vengono disposti nella cella (a spirale o piatti).

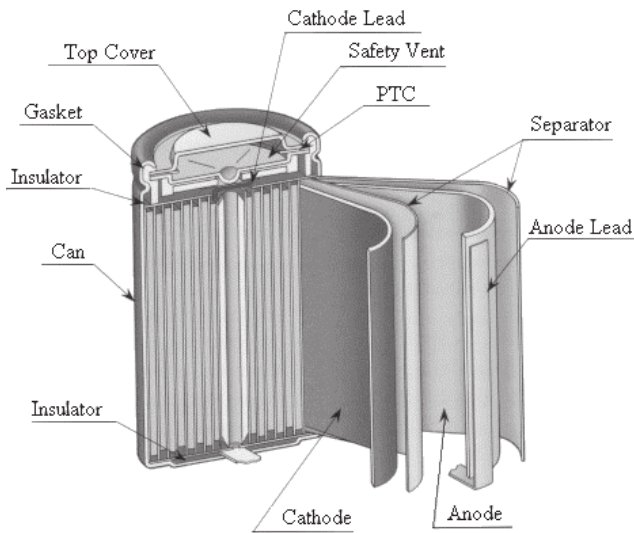


Fig. 3.18 Sezione trasversale cella Li-ion cilindrica



Fig. 3.19 Li-ion nel formato 18650

Una variazione delle batterie agli ioni di litio è l'accumulatore *litio-polimero (Li-Poly)*. Ciò che lo differenzia dagli altri sistemi di batterie è l' utilizzo di un elettrolita gelificato polimerico, costituito da un polimero infuso con solventi organici liquidi contenenti sale di litio disciolto. Il progetto iniziale di questa tipologia di batteria prevedeva l' utilizzo di un elettrolita solido polimerico (secco). Questo permette lo scambio di ioni (atomi elettricamente carichi) e sostituisce il tradizionale separatore poroso impregnato di elettrolita. Un polimero solido ha però scarsa conducibilità a temperatura ambiente, e la batteria deve essere riscaldata a 60 °C e più per abilitare il flusso di corrente. Dunque per rendere la moderna batteria litio-polimeri conduttiva a temperatura ambiente è stato introdotto l'elettrolita gelificato. Dunque ciò che contraddistingue le batterie litio-polimero rispetto alle normali Li-ion è l' utilizzo di un elettrolita microporoso che sostituisce il tradizionale separatore poroso. Inoltre esse presentano un' energia specifica leggermente maggiore e possono essere rese più sottili rispetto alle convenzionali Li-ion, ma con costi più elevati. [1,2,33]

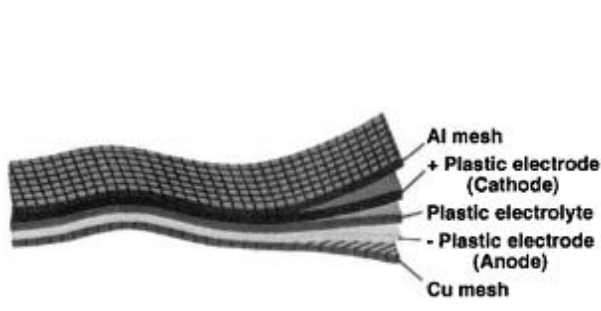


Fig. 3.20 Struttura cella Li-Poly



Fig. 3.21 Cella Li-poly disponibile commercialmente

3.2 Processo di carica

Il processo di carica di una batteria, a prescindere dalla sua tipologia, gioca un ruolo importante nella durata e nelle prestazioni di quest'ultima. Dunque è fondamentale, oltre ad uno studio sulla tecnologia della batteria, anche un' opportuna attenzione al dispositivo di ricarica della batterie.

I carica batterie più comuni sono del tipo a contatto diretto nel quale la batteria viene collegata direttamente al circuito di ricarica mediante apposite connessioni (cavi, pinze). Esiste però un'altra tipologia di ricarica e cioè la ricarica induttiva, dove un campo magnetico induce una corrente elettrica necessaria alla ricarica, ma senza un contatto diretto tra batteria e caricatore (un esempio sono le basette di ricarica degli spazzolini elettrici).

La carica di una batteria è il processo mediante il quale si va a forzare una corrente elettrica in una batteria. La direzione della corrente di carica, dall'elettrodo negativo al positivo, è opposta della corrente che si produce durante la scarica, dall'elettrodo positivo al negativo.

Il processo di carica varia a seconda di una serie di fattori tra cui: chimica presente nella batteria, tipologie dei materiali attivi, altri componenti nella batteria e sua costruzione.

Durante la scarica si ha un processo di conversione dell'energia chimica in energia elettrica, mentre durante la carica l'energia elettrica viene convertita in energia chimica. L' anodo corrisponde all' elettrodo positivo mentre il catodo all'elettrodo negativo.

La ricarica di una batteria necessita di alcune accortezze al fine di evitare una degradazione delle prestazioni, ma anche per garantire una carica sicura, in quanto in alcuni casi si potrebbe verificare, nel caso peggiore, l'esplosione della batteria. Per questo è fondamentale la presenza di un circuito di controllo del processo di carica che gestisca i livelli di tensione e di corrente applicati alla batteria e le modalità con cui la corrente viene fatta passare. Se ciò non avviene si possono verificare delle reazioni elettrochimiche indesiderate che possono condurre ad una degradazione e perdita di stabilità meccanica dei materiali attivi della batteria ed alla formazione di gas, risultato della decomposizione dell'elettrolita con parziale riduzione di quest'ultimo. Questo porta ad una riduzione delle prestazioni, in particolare si verifica una diminuzione della potenza e dell'energia e può rendere la batteria non di sicuro utilizzo. Va inoltre ricordato che tra i fattori che causano questo calo prestazionale vi è un aumento della resistenza interna, che si traduce in una riduzione della potenza d'uscita ed un aumento eccessivo della temperatura (ciò rende indispensabile il controllo della temperatura).

Un' altro fattore importante è la terminazione della carica, in modo tale da proteggere la batteria da sovraccariche che potrebbero portare a cortocircuiti interni o reazioni che porterebbero ad un aumento eccessivo della temperatura.

Dunque la presenza di un circuito di gestione della carica è molto importante in modo tale da mantenere sotto controllo corrente, tensione, temperatura e cariche eccessive.

Le tipologie di ricarica possono essere classificate a seconda del tempo impiegato per caricare la batteria: carica lenta, carica rapida e carica veloce. Per la carica lenta si considera un tempo di circa 16 ore, per la carica rapida dalle 3 alle 4 ore e per la carica veloce da pochi minuti ad alcune ore. Il tempo necessario a caricare una batteria dipende dalla quantità di corrente che il

caricatore è in grado di erogare e da quella che la batteria è in grado di accettare. Per massimizzare la quantità di energia caricata nella batteria spesso si usa una combinazione tra carica veloce e lenta. Una ricarica veloce permette di caricare completamente e in modo rapido la batteria, poi una ricarica lenta mantiene lo stato di carica completa (questi profili di carica non valgono per tutte le batterie). [2]

3.2.1 Metodi di ricarica

I più comuni metodi di ricarica consistono nell'applicazione di una *tensione costante* o una *corrente costante* o una *combinazione di entrambe*. Non tutti i metodi di ricarica, però, hanno risultati soddisfacenti con tutte le batterie. Infatti alcuni possono portare a riduzione delle prestazioni o anche causare condizioni di non sicurezza. Di seguito verranno descritti i metodi di ricarica più convenzionali qui sopra anticipati. [2,34]

Ricarica a tensione costante (CV)

Durante tutto il processo di carica la tensione, o il potenziale, viene mantenuta ad un livello costante (figura 3.22). Questo metodo di ricarica è comunemente usato per le batterie piombo-acido.

La tensione di carica viene settata ad un valore abbastanza elevato per caricare la batteria il più rapidamente possibile ma tale da evitare o ridurre reazioni non volute e surriscaldamenti della batteria. Un' altro fattore da mantenere sotto controllo è la corrente per cella. Infatti quando una batteria inizia la prima ricarica a tensione costante in un primo momento la corrente può crescere rapidamente a valori molto elevati, per poi diminuire con il tempo. Anche con valori abbastanza elevati della tensione di ricarica, la corrente può essere troppo elevata per essere supportata dalla batteria, portando ad un eccessivo riscaldamento e a reazioni elettrochimiche parassite. Per questo solitamente si preferisce limitare la corrente (figura 3.23). Il limite sulla corrente è posto in modo tale da minimizzare gli effetti collaterali non voluti ma permettere una ricarica completa della batteria in tempi ragionevoli.

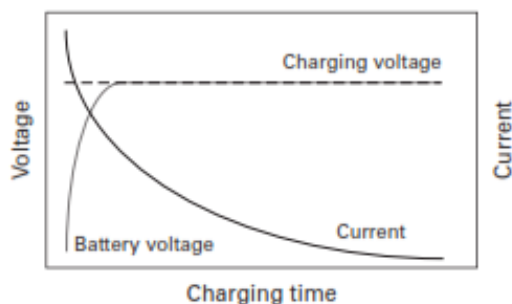


Fig. 3.22 Processo di carica a tensione costante con limitazione corrente

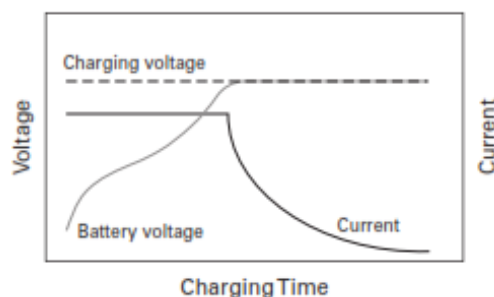


Fig. 3.23 Processo di carica a tensione costante con limitazione corrente

Ricarica a corrente costante (CC)

Questo metodo di ricarica viene usato in diversi sistemi di batterie, in particolare in molte batterie a base di nichel e consiste nel mantenimento, in tutto il processo di ricarica, della corrente ad un livello costante (figura 3.24). Spesso è usata una corrente di carica ridotta per evitare reazioni parassite e un' eccessivo riscaldamento, specialmente vicino alla fine della ricarica. Per una ricarica completa, con una corrente di carica dell'ordine di 0,1C si impiegano circa 16 ore.

Il metodo di ricarica a corrente ridotta è valido per le batterie NiCd, le quali sono in grado di sopportare una sovraccarica per periodi di tempo anche estesi, con correnti ridotte. È invece inadatto per ricaricare batterie agli ioni di litio le quali nella maggior parte dei casi non possono essere sovraccaricate.

Correnti di carica elevate, da 0.5C in su, possono essere usate solamente se è presente un meccanismo di terminazione di carica che arresta la ricarica prima che si verifichi la sovraccarica. Possono essere usati due o più livelli di corrente, ad esempio all'inizio la ricarica può avvenire a corrente di carica elevata per una rapida ricarica della batteria a cui segue un corrente ridotta per portare la batteria allo stato completo di carica.

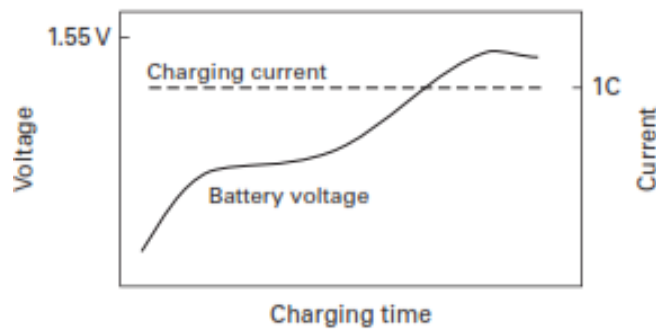


Fig. 3.24 *Processo di carica a corrente costante*

Ricarica a corrente costante/tensione costante (CC/CV)

Si tratta di un metodo di ricarica veloce a due fasi, applicando prima una corrente costante e successivamente mantenuta una tensione costante (figura 3.25). È molto spesso utilizzato per ricaricare batterie agli ioni di litio.

La ricarica CC/CV applica una specifica corrente di carica massima. Per la maggior parte delle Li-ion oggi disponibili la corrente di carica raccomandata è di circa 0.5C. La batteria, durante questa fase, viene caricata per circa l'80% della carica totale. Quando la tensione di ogni cella ha raggiunto il suo massimo valore di carica, di solito tra i 4.1V e i 4.2V, inizia la seconda fase, passando dunque a tensione costante settata al suo massimo valore di carica raccomandato. Durante quest'ultima fase la corrente decresce, e la ricarica è terminata quando la corrente scende al di sotto di un livello definito, indicativamente 0.2C.

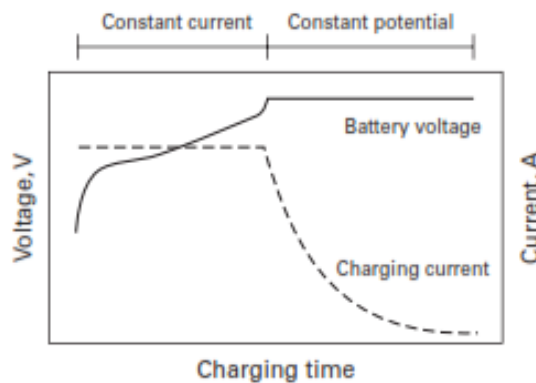


Fig.3.25 *Processo di carica a corrente/tensione costante*

3.2.2 Termine di carica

Per mantenere le batterie funzionanti nel tempo sono necessari un sistema di monitoraggio della batteria e meccanismi di terminazione di ricarica. In particolare la ricarica può essere terminata in base a: tempo di carica trascorso, tensione massima (VCO, sta per Voltage cut off), variazione negativa della tensione ($-\Delta V$), tensione costante ($0\Delta V$), temperatura massima (TCO, sta per Temperature cut off), aumento della temperatura al di sopra di quella ambiente (ΔT), o una variazione della temperatura nel tempo ($\Delta T/\Delta t$).

Il termine di carica basato sul tempo semplicemente arresta la ricarica dopo un periodo di tempo definito. È adatto a metodi di ricarica lenti e dovrebbe essere usato solo per batterie che sono in grado di tollerare una limitata sovraccarica, come NiCd e NiMH.

Durante la ricarica a corrente costante, la tensione della batteria aumenta; perciò il termine della carica può essere posto al raggiungimento del valore massimo della tensione predeterminato, VCO (figura 3.26). Nelle batterie NiCd e NiMH la tensione tende a diminuire quando ci si avvicina alla carica completa. Ciò è dovuto ad un aumento della temperatura interna e la tensione non cresce più ma tende a decrescere (figura 3.26). Questa variazione negativa $-\Delta V$ può essere usata come indicatore di carica terminata. Questo metodo è per lo più usato sulle NiCd. Per le NiMH è preferibile il metodo che sfrutta come indicatore il livello di tensione costante $0\Delta V$, dove la ricarica viene arrestata quando si raggiunge un livello di tensione pressoché costante (figura 3.26).

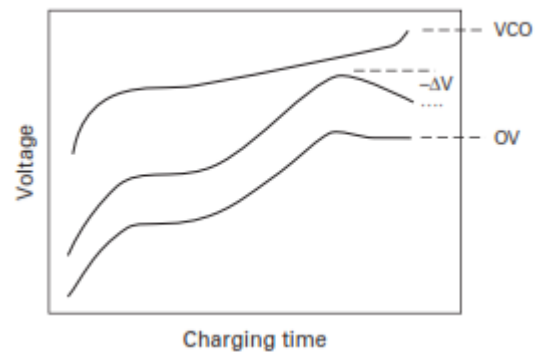


Fig. 3.26 Termine di carica basato sulla tensione della batteria

Oltre al tempo e alla tensione, anche la temperatura può essere usata come indicatore del raggiungimento della carica completa della batteria. Il metodo TCO infatti arresta la ricarica al raggiungimento di un valore limite della temperatura (figura 3.27). Tuttavia questo non risulta ottimale in quanto si ha una forte dipendenza dalle condizioni esterne. Per questo, al fine di rendere più sensibile questo metodo, si può prendere come riferimento la temperatura all'inizio della ricarica, in modo tale che al raggiungimento del ΔT determinato, la carica viene arrestata (figura 3.27). Un ulteriore miglioramento lo si può ottenere misurando la variazione della temperatura nel tempo $\Delta T/\Delta t$ in modo tale da ridurre l'effetto della temperatura ambiente nel rilevamento della fine di carica (figura 3.27).

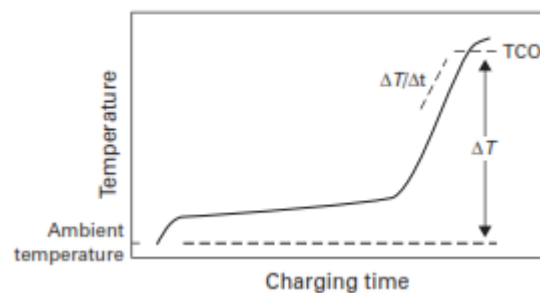


Fig. 3.27 Termine di carica basato sulla temperatura della batteria

4. ACCUMULATORI NEL SETTORE AUTOMOBILISTICO

4.1 Applicazioni nella storia

Uno dei primi tipi di automobile che fu sviluppata e commercializzata nella storia fu l'auto elettrica a batteria (BEV). Anche se tutt'oggi l'auto elettrica non è ancora molto diffusa tra la popolazione mondiale, già dalla metà dell'ottocento fu progettata e costruita una piccola auto elettrica. Tuttavia, nei primi anni del novecento il loro sviluppo subì un arresto in favore del motore a combustione interna.

L'introduzione di notevoli migliorie nelle prestazioni delle batterie avvenute nel 1865 da parte di Gaston Plante e nel 1881 da Camille Faure, consentirono un sviluppo dei veicoli elettrici con l'utilizzo di batterie piombo-acido. In particolare Francia e Gran Bretagna ne furono i primi protagonisti. A fine ottocento questi nuovi veicoli detenevano molti record di velocità e distanze percorse ottenuti con una carica completa dell'accumulatore di energia; in particolare Camille Jenatzy nel suo veicolo elettrico a forma di razzo (figura 4.1), nel 1899, riuscì a raggiungere l'incredibile velocità di 105 Km/h. Tra le più popolari auto elettriche vi è la Detroit Electric (figura 4.2) con un'autonomia di circa 130 km in funzione delle ricariche delle batterie, con una velocità massima di 32 km/h, limitata a causa dei limiti tecnologici della batteria e di un mancato controllo della carica e della trazione.



Fig. 4.1 Camille Jenatzy sulla "Jamais Contente"



Fig. 4.2 Detroit electric

Oltre alle auto completamente elettriche, furono introdotte anche alcuni veicoli ibridi (HEV), come ad esempio la Dual Power Model 44 Coupe costruita dalla compagnia Woods Motor Vehicle a Chicago nel 1915. Era costituita da un motore a quattro cilindri a combustione interna associato ad un motore elettrico. Al di sotto dei 25 km/h l'auto era spinta dalla sola propulsione elettrica; a velocità superiori veniva azionato il motore termico portando il veicolo a circa 55 km/h.

Una delle ragioni principali per cui l'auto elettrica a batteria fu accantonata in favore del motore a combustione interna furono le limitazioni imposte dalle batterie stesse sia per quanto riguarda l'energia specifica che per la loro capacità limitata. Inoltre l'introduzione nel mercato, nel 1912, del modello T di Henry Ford, prodotta in serie a costi ridotti, e la scoperta del petrolio greggio contribuirono ulteriormente all'arresto dello sviluppo dei veicoli elettrici.

Dai primi anni del 1990 l'interesse per le auto elettriche incominciò a tornare, soprattutto per una questione ambientale in quanto la qualità dell'aria era in continuo peggioramento. Infatti i maggiori vantaggi nell'usare veicoli elettrici e veicoli ibridi sono una ridotta dipendenza dai combustibili fossili e benefici per l'ambiente. In principio, come già anticipato, come fonte di alimentazione del veicolo elettrico fu impiegata la batteria piombo-acido, ma conoscendo le sue caratteristiche, già descritte al par. 3.1.1, in particolare il peso elevato e la durata limitata, sono state sostituite, in un primo momento, dalle batterie Ni-MH e successivamente dalle Li-ion, grazie ai notevoli sviluppi svoltisi soprattutto sulle batterie per dispositivi portatili, portando ad un notevole miglioramento degli accumulatori di energia anche nel campo di trazione. [1,35,36]

4.2 Batterie per veicoli elettrici e ibridi

L'industria automobilistica, negli ultimi anni, sta cercando di limitare il suo impatto ambientale trasformando la mobilità automobilistica in una modalità di trasporto sostenibile. Per questo i veicoli elettrici e ibridi stanno subendo un notevole sviluppo.

In un veicolo elettrico, come anche in uno ibrido, la batteria ha un ruolo molto importante in quanto rappresenta la fonte di alimentazione fondamentale, dalla quale le caratteristiche dei veicoli dipendono fortemente; ed è per questo che a un gran sviluppo di questi veicoli ne corrisponda uno delle batterie.

Le prestazioni richieste alla batteria dipendono molto dall'applicazione. In particolare per un veicolo elettrico è richiesto: elevata energia specifica e densità di energia, elevata densità di potenza per fornire l'accelerazione, lungo ciclo di vita con poca manutenzione e costi ridotti. Invece per un veicolo ibrido è richiesto: elevata potenza specifica e densità di potenza per fornire l'accelerazione, capacità di accettare cariche ripetitive ad alta potenza dalla frenata rigenerativa, un ciclo di vita molto lungo con assenza di manutenzione sotto condizioni di ciclo normali e un costo moderato.

La scelta di una batteria per veicoli elettrici si basa sulla gestione del giusto compromesso tra sei parametri chiave che caratterizzano la batteria stessa. Questi sei parametri sono:

- *Sicurezza*
- *Durata*
- *Performance*
- *Energia specifica*
- *Potenza specifica*
- *Costo*

Soffermandoci all'utilizzo delle diverse tecnologie di batterie come fonte di alimentazione nelle auto elettriche e ibride, si vuole fornire una generale descrizione di queste due categorie di veicoli, indicando ciò che caratterizza l'una rispetto l'altra e elencandone i rispettivi vantaggi e svantaggi.

4.2.1 Veicoli ibridi (HEVs, PHEVs)

I veicoli ibridi (HEVs sta per *Hibrid Electric Veichles*) sono alimentati da una combinazione di uno o più motore elettrici e un motore a combustione interna, a benzina o diesel (ICE, sta per Internal Combustion Engine). La batteria viene utilizzata come mezzo intermedio di accumulo di energia per migliorare l'efficienza complessiva del veicolo, in particolare per assistere l' ICE durante l'accelerazione e per sfruttare l'energia cinetica in frenata. Questi veicoli non hanno bisogno di essere collegati alla rete per ricaricare la batteria. L' ICE viene spento in caso di fermata e il motore elettrico spinge la macchina in caso di corsa lenta. Ciò permette di ridurre la quantità di carburante necessaria, producendo minor emissioni e riducendo i costi complessivi del carburante. Viene inoltre utilizzato un sistema a frenata rigenerativa, che permette di recuperare l'energia di frenata per essere poi portata alla batteria in modo tale da ricaricarla; questo migliora l'efficienza energetica e riduce l'usura dei freni. La tecnologia ibrida dunque opera per migliorare l'efficienza complessiva dell'uso di benzina o gasolio.

Esistono sostanzialmente due tipi di configurazioni ibride: parallela e serie come mostrato in figura 4.3.

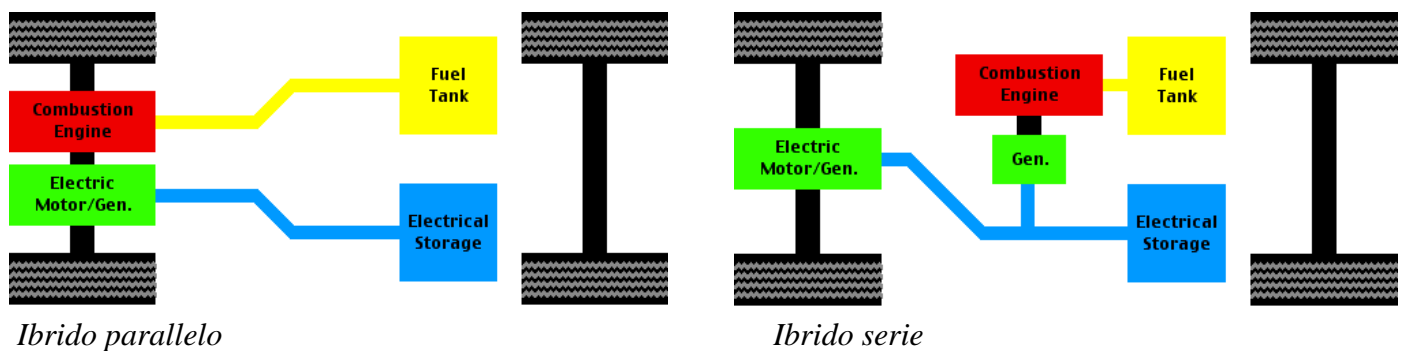


Fig. 4.3 Configurazione veicoli HEV

Nella configurazione *parallela* entrambi i motori, elettrico e a combustione, possono alimentare direttamente le ruote del veicolo. Quando la potenza fornita dal motore termico copre la richiesta, il motore elettrico viene usato come generatore per immagazzinare l'energia supplementare nella batteria. Il motore elettrico potrà fornire potenza aggiuntiva quando il carico è maggiore di quanto il motore a combustione può fornire da solo. Non tutte le auto ibride consentono però l'arresto dell'unità termica, che invece continuerà a funzionare per fornire potenza alle ruote, a causa della presenza di un motore elettrico piuttosto piccolo.

Nella configurazione *serie* il motore elettrico risulta molto più grande e di potenza maggiore e fornisce tutta la potenza alle ruote del veicolo. Il motore a combustione interna, invece, fornisce indirettamente energia, operando continuamente alla massima efficienza. Viene collegato ad un generatore tramite il quale si fornisce l'energia elettrica al sistema di immagazzinamento.

La particolarità di questi veicoli è dunque la possibilità di arrestare il motore termico quando non necessario, in grado quindi di spegnersi e accendersi rapidamente riducendo i consumi di carburante e l'unità elettrica può recuperare e immagazzinare energia dalla frenata che altrimenti andrebbe persa sotto forma di calore. Il flusso di energia nei veicoli ibridi è gestito da un sistema di controllo avanzato per ottimizzare l'efficienza di funzionamento. Gli attuali mezzi ibridi utilizzano

principalmente batterie come mezzo per l'immagazzinamento di energia, tuttavia si sta sviluppando l'utilizzo di super-condensatori (cap. 4.4). Questi sono in grado di accumulare e rilasciare piccole quantità di energia molto più velocemente e efficientemente delle batterie, offrendo un miglioramento dell'efficienza del sistema di frenata rigenerativa e una maggiore erogazione di potenza in accelerazione.

In termini di durata, il motore a combustione interna è sottoposto a carichi ridotti in quanto supportato dal motore elettrico e si ha una ridotta usura dei freni per la presenza del sistema di recupero dell'energia durante la frenata.

Di seguito vengono elencati alcuni dei principali vantaggi e svantaggi dei veicoli ibridi (HEV).

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> • Significativi miglioramenti nel consumo di carburante e riduzione dei costi di esercizio • Riduzione delle emissioni, particolarmente durante la guida urbana 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo elevato a causa dei componenti aggiuntivi e alle batterie utilizzate • Maggiori emissioni in fase di produzione e smaltimento rispetto ai veicoli convenzionali

Un diverso approccio al sistema ibrido, basato sul sistema ibrido *serie*, prevede la presenza di una batteria di dimensioni molto maggiori rispetto alla configurazione precedente, e quest'ultima può essere collegata alla rete esterna per essere ricaricata (figura 4.4). Questi veicoli ibridi perciò prendono il nome di *Plug-in Hybrid Electric Vehicles* (PHEVs).

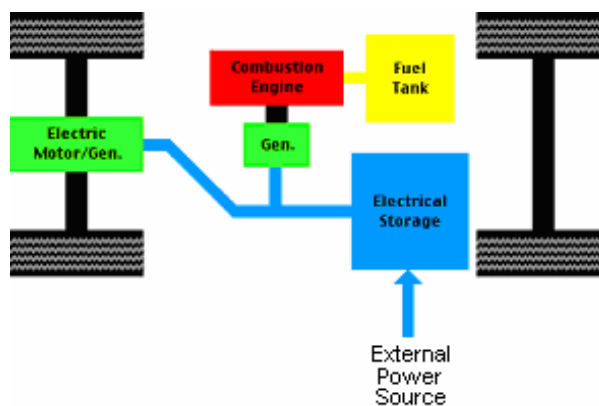


Fig. 4.4 Configurazione veicoli PHEV

Il loro funzionamento è molto simile ai veicoli ibridi convenzionali in quanto fanno uso di un motore termico (a benzina o diesel) per produrre, tramite un generatore, l'energia elettrica da immagazzinare, utilizzabile dal motore elettrico. Tuttavia, come già anticipato, presentano una batteria molto più grande che può essere ricaricata tramite un collegamento alla rete quando il veicolo non è in uso. In aggiunta, come per le HEV, presentano un sistema di recupero dell'energia in frenata che permette di immagazzinare ulteriore energia elettrica nella batteria. Tutto ciò rende le PHEVs molto efficienti ed inoltre per distanze relativamente brevi il motore a combustione interna non viene azionato, ottenendo dunque zero emissioni durante l'utilizzo dell'auto. Dunque se mantenuti ad un livello di carica elevato, questi veicoli possono funzionare per la maggior parte del tempo solamente con l'unità elettrica funzionante, riducendo di molto le emissioni. Oltre a ciò

presentano degli ulteriori vantaggi legati al motore elettrico di funzionamento silenzioso e di rapida accelerazione.

Anche in questo caso per migliorare l'efficienza del veicolo e in particolare quella del sistema di frenata rigenerativa, si potranno introdurre dei supercondensatori, che, si ricorda, sono in grado di erogare e rilasciare ridotte quantità di energia in un tempo molto breve. [5,35,36,37]

Di seguito vengono elencati alcuni dei principali vantaggi e svantaggi dei veicoli ibridi con collegamento alla rete (PHEV).

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none">• Miglioramenti nel consumo di carburante (ulteriormente ridotto)• Emissioni quasi nulle• Economia in fase di esercizio	<ul style="list-style-type: none">• Costi elevati• Gamma di veicoli limitata• Emissioni relative alla fonte di produzione

4.2.2 Veicoli elettrici

Un veicolo elettrico a batteria (BEV, sta per *Battery electric vehicle*) è alimentato dall'energia immagazzinata in grandi pacchi di batterie che permettono di azionare un motore elettrico, che a sua volta tramite una trasmissione aziona le ruote del veicolo. Questo sistema permette il funzionamento del BEV con zero emissioni.

Un tipico BEV è costituito da un minor numero di parti mobili di un motore a combustione interna e la conversione dell'energia elettrica in lavoro meccanico prodotta da un motore elettrico risulta molto efficiente. Pertanto l'efficienza totale di questi veicoli è superiore rispetto ad un veicolo con motore termico.

I componenti base di un veicolo elettrico consistono in: un alimentatore per caricare la batteria, che può essere integrato o a se stante su una stazione di ricarica; la batteria, che rappresenta la parte più importante del veicolo, a cui segue un inverter per convertire la corrente continua (DC) della batteria, in corrente alternata (AC), in quanto si preferisce utilizzare motori in AC; un'unità di controllo del veicolo (VCU) e un'unità di distribuzione dell'alimentazione (PDU) per il controllo di tutta l'elettronica della macchina. Inoltre viene installato un convertitore DC/DC per convertire la tensione della batteria in bassa tensione, per i 12 V dell'elettronica dell'auto. In figura 4.5 vengono mostrati i componenti principali di un BEV cui sopra elencati.

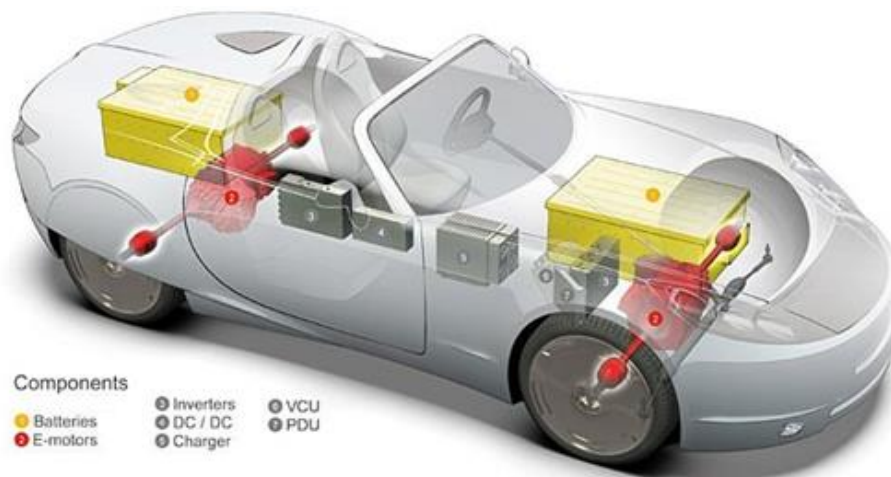


Fig. 4.5 Componenti principali di un veicolo BEV

Il motore elettrico è generalmente in presa diretta, evitando così sistemi di cambio e frizione. È inoltre possibile il recupero di parte dell'energia cinetica del veicolo durante le fasi di frenata (sistema di frenata rigenerativa) e dell'energia potenziale durante la discesa, grazie alla possibilità di far funzionare il motore come generatore. La propulsione elettrica permette di ottenere elevati valori di coppia anche a bassi giri oltre ad un'accelerazione e decelerazione lineare. Inoltre il solo rumore derivante dal veicolo, oltre a quello aerodinamico, è dovuto al contatto tra la strada e lo pneumatico.

I veicoli elettrici a batteria possono essere alimentati da un unico grande motore connesso alla trasmissione oppure da motori di dimensioni minori collegati al mozzo delle ruote (figura 4.6). L'energia usata per alimentare questi motori viene esclusivamente da dei pacchi di batterie posti nel veicolo che devono essere caricati da una fonte di elettricità esterna.

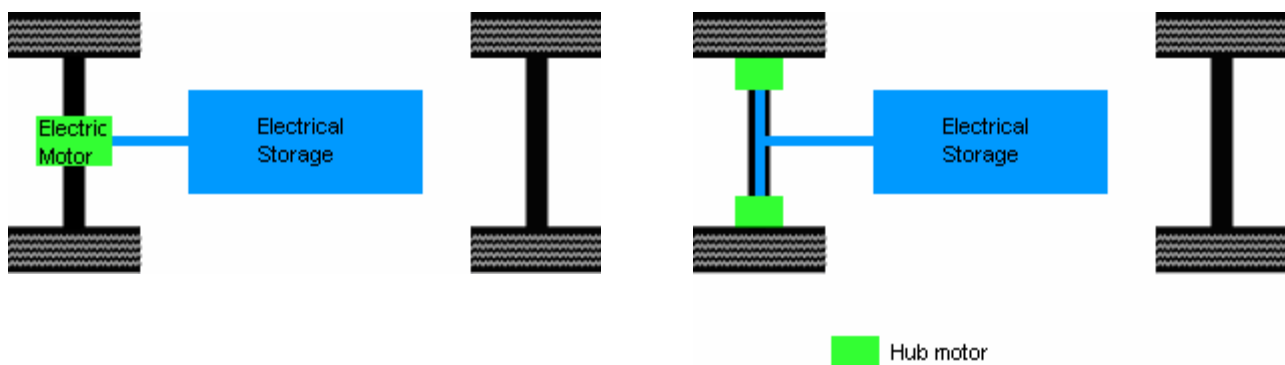


Fig. 4.6 Configurazioni veicolo BEV con unico motore o motori separati

Le due tipologie di BEVs sono molto simili tra loro, la principale differenza sta nel posizionamento e nelle dimensioni del motore elettrico. La configurazione con motore centrale è tra le più comuni e viene utilizzata generalmente su grandi veicoli dove il motore deve essere abbastanza grande. Tuttavia la necessità di trasferire il moto dal motore alle ruote comporta a delle perdite di efficienza per attrito. La configurazione con motori al mozzo delle ruote permette di evitare molte di queste perdite, tuttavia risulta limitata a veicoli più piccoli per ragioni di quantità di potenza erogabile. [5,35,36]

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> • Zero emissioni • Economia in fase di esercizio • Particolarmente adatta all'utilizzo in aree urbane • Funzionamento silenzioso 	<ul style="list-style-type: none"> • Costi elevati • Generalmente di piccole dimensioni • Gamma limitata • Generalmente velocità limitate • Ricarica piuttosto lenta e servizi di ricarica limitati • Emissioni relative alla fonte di produzione

4.2.3 Batterie agli ioni di litio: tecnologie e caratteristiche

Le batterie agli ioni di litio comprendono una famiglia di batterie chimiche che impiegano diverse combinazioni di materiali dell'anodo e del catodo. Ogni combinazione ha vantaggi e svantaggi distinti in termini di prestazioni, costo, sicurezza, e altri parametri. Oggi queste batterie rappresentano la migliore tecnologia utilizzabile per veicoli elettrici ed ibridi grazie alla loro leggerezza, compattezza, durata nel tempo e ottime caratteristiche di potenza ed energia specifica.

I candidati principali per applicazioni automobilistiche possono essere distinti a seconda del materiale attivo impiegato per il catodo, e sono: litio-nichel-cobalto-alluminio (NCA), litio-nichel-manganese-cobalto (NMC), litio-ossido di manganese (LMO) e litio-ferro fosfato (LFP). La tecnologia che attualmente prevale nell'elettronica di consumo è litio-cobalto (LCO) che però generalmente viene considerata inadatta per applicazioni automobilistiche in quanto non abbastanza robusta e sicura. Tuttavia alcune aziende di veicoli elettrici (ad esempio Tesla Motors) ne hanno fatto uso. Va considerato, inoltre, anche la tecnologia litio-titanato (LTO) di cui, in questo caso, è costituito l'anodo.

Le batterie agli ioni di litio impiegate in un veicolo elettrico vengono raggruppate in pacchi (un esempio in figura 4.7) collegati tra loro in serie o parallelo in modo tale da ottenere la tensione e capacità desiderata. È richiesto un sistema elettronico di supervisione e controllo chiamato "Battery Management System" (BMS) e un sistema di raffreddamento, per controllare il rilascio di energia, prevenire eventuali surriscaldamenti e garantire una durata ragionevolmente lunga delle celle componenti i pacchi di batterie (in figura 4.8 un esempio di implementazione del sistema)



Fig. 4.7 Modulo batterie Li-ion nel formato 18650



Fig. 4.8 Implementazione sistema alimentazione veicolo elettrico

Di seguito verranno analizzate le principali batterie agli ioni di litio utilizzabili nei veicoli ibridi ed elettrici suddette. [2,5,6,7]

Litio-Cobalto (LiCoO_2)

Rappresenta la tecnologia di batterie agli ioni di litio più comune, ampiamente utilizzata su computer portatili e cellulari data la sua elevata energia specifica. La batteria è costituita da un catodo di ossido di cobalto e un anodo di grafite. Il catodo ha una struttura a strati e durante la scarica gli ioni di litio si spostano dall'anodo al catodo. Il flusso si inverte durante la carica. Più precisamente il litio, che si trova in siti ottaedrici, occupa alternativamente gli strati formando assieme al cobalto una simmetria esagonale (figura 4.9). LCO (Lithium-cobalt oxide) è un materiale catodico molto attraente per la sua elevata energia specifica di 200 Wh/kg (raggiunge i 240 Wh/kg con celle specifiche), ridotta auto-scarica, alta tensione di scarica e buone prestazioni cicliche (scarica/carica). Presenta una tensione nominale di cella di 3.6 V e permette un buon numero di cicli di scarica, tra i 500 e i 1000 cicli.

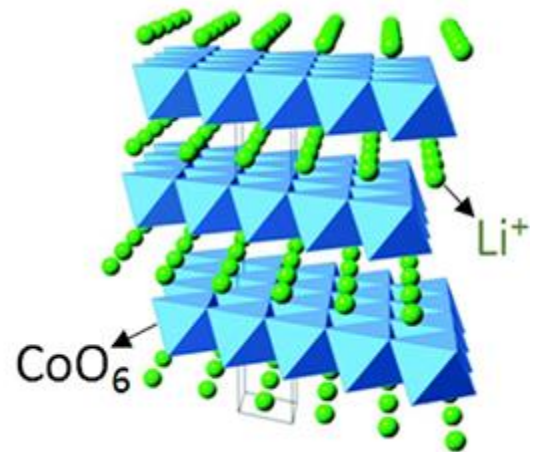


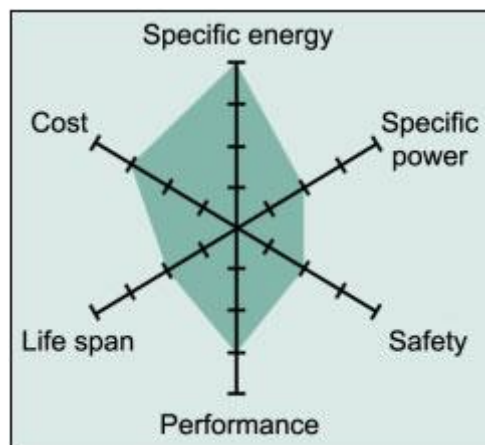
Fig. 4.9 Struttura catodo LCO

Le limitazioni principali sono il costo elevato, bassa stabilità termica e una rapida perdita della capacità durante profondi cicli di scarica/carica. I catodi LCO risultano costosi a causa del costo elevato del cobalto. Per bassa stabilità termica ci si riferisce al rilascio esotermico di ossigeno quando il catodo di ossido metallico viene riscaldato oltre un certo punto, causando una reazione incontrollabile nella quale la cella può prendere fuoco. LCO presenta la più bassa stabilità termica di qualsiasi altro materiale catodico disponibile commercialmente. La stabilità termica dipende anche da altri fattori esterni al tipo di materiale impiegato come ad esempio le dimensioni della cella. Un profondo ciclo di scarica/carica (che comporta un'estrazione di litio anche superiore al

50%) induce una distorsione del reticolo da una simmetria esagonale a una monoclina e questo cambiamento deteriora le prestazioni cicliche. Al fine di migliorarne la stabilità e le prestazioni anche durante profondi cicli di scarica/carica si tende a rivestire il catodo di vari ossidi metallici i quali risultano meccanicamente e chimicamente stabili, permettendo una riduzione dei cambiamenti strutturali e delle reazioni collaterali con l'elettrolita.

Per le limitazioni sopra citate l'utilizzo di questa tecnologia delle batterie agli ioni di litio la rende poco adatta all'utilizzo per la propulsione elettrica, ma ciò non ne vieta l'utilizzo. Furono infatti utilizzate nel formato 18650 per l'alimentazione della Tesla Roadster.

Nel diagramma a fianco vengono riassunti i fattori caratterizzanti la batteria agli ioni di litio LCO.



Litio-Ossido di manganese (LiMn_2O_4)

La commercializzazione di una cella agli ioni di litio con litio-ossido di manganese come materiale catodico avvenne per la prima volta nel 1996. Rappresentò una versione più economica della LCO ma con valori di energia specifica più ridotti.

Questa tecnologia viene indicata con l'acronimo LMO (Lithium-Manganese Oxide) e dal punto di vista strutturale forma sul catodo una struttura cristallina tridimensionale (figura 4.10), più precisamente si ha la formazione di una struttura tipo spinello (gruppo di minerali della classe degli ossidi che cristallizza nel sistema cubico), che migliora il flusso degli ioni all'elettrodo, traducendosi in una minor resistenza interna ed in un aumento della corrente erogabile in fase di scarica (da 1C a 10C). Inoltre grazie alla bassa resistenza interna sono possibili cariche veloci. La batteria è costituita da un catodo LiMn_2O_4 e da un anodo di carbonio sottoforma di grafite. Presenta un'alta tensione nominale di cella di 3.8 V e un numero di cicli vita compreso tra i 300-700 cicli.

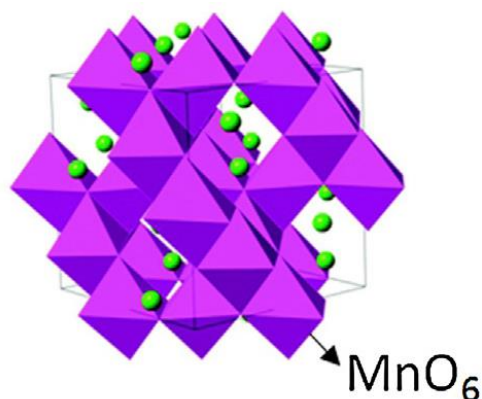
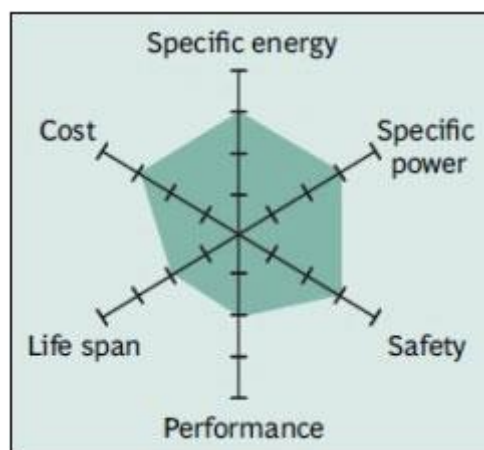


Fig. 4.10 *Struttura catodo LMO*

Ulteriori vantaggi di questa struttura sono l'elevata stabilità termica ed una maggiore sicurezza (risultato della maggiore resistenza agli stress termici). Risulta più economica rispetto alle altre tecnologie e non contiene materiali tossici, grazie alla presenza del manganese. Presenta però un ciclo vita limitato ed una minor energia specifica rispetto al litio-cobalto, compresa tra i 100-150 Wh/kg. Oltre a ciò ha lo svantaggio di avere una capacità di circa tre volte inferiore al LCO, tuttavia con valori di potenza specifica maggiori.

Tipicamente queste batterie vengono impiegate su utensili elettrici, strumenti medicali, ma anche su veicoli elettrici e ibridi (come ad esempio Nissan Leaf); molto spesso, però, in particolare per quest'ultima applicazione, non vengono usate nella loro forma pura litio-manganese ma unendole ad un'altra tecnologia del materiale catodico costituita da litio-nichel-manganese-cobalto (NMC) che verrà analizzata nel prossimo paragrafo. Questa combinazione porta a notevoli miglioramenti in termini di energia specifica e durata della batteria e per questo viene impiegata nella maggior parte dei veicoli elettrici (come ad esempio Chevy Volt e BMW i3). In particolare la parte LMO della batteria fornisce l'elevata corrente durante l'accelerazione mentre la parte NMC garantisce la durata e una maggiore flessibilità alle variazioni di carico.

Nel diagramma qui a fianco vengono riassunte le principali specifiche riferite all'utilizzo di questa tecnologia, è possibile notare in particolare una riduzione dell'energia specifica, un aumento della potenza specifica e un guadagno in termini di sicurezza rispetto alle celle LCO.



Litio-Nichel-Manganese-Cobalto ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)

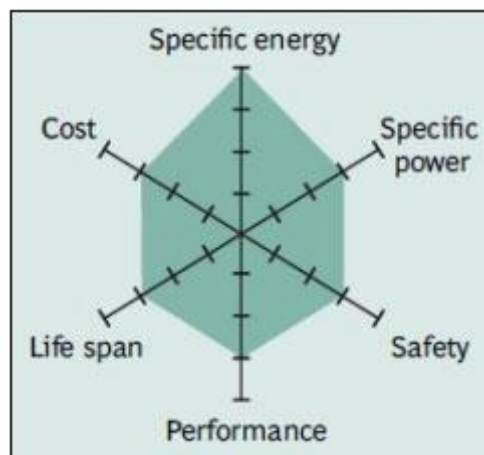
Questa tecnologia di batterie agli ioni di litio rappresenta una dei sistemi di maggior successo per le caratteristiche che presenta. Una notevole spinta a questa tecnologia avvenne nel 2008 grazie alla compagnia Imara Corporation che riuscì a ottenere una batteria agli ioni di litio con elevata energia specifica assieme ad una lunga durata, corrente di scarica piuttosto alta e una ridotta resistenza interna. Nel 2009 furono disponibile nel mercato le loro prime celle con questa tecnologia nel formato 18650.

Queste batterie sono caratterizzate da una combinazione di nichel, manganese e cobalto. Per la presenza di questi elementi vengono anche identificate con la sigla NMC. A seconda della concentrazione di ciascun elemento si otterranno determinate caratteristiche, in particolare si potrà ottenere delle batterie con elevata energia specifica o con elevata potenza specifica. Si raggiungono valori di energia specifica simili se non superiori a quelli ottenibili con LCO ma con un costo inferiore in quanto le quantità di cobalto sono ridotte, inoltre offrono un ciclo vita maggiore compreso tra i 1000-2000 cicli. Una cella NMC mediamente ha una tensione nominale variabile tra i 3.6V e i 3.7V con una un'energia specifica compresa tra i 150-220 Wh/kg.

Alla base delle prestazioni di questa tecnologia vi è la combinazione tra nichel e manganese. Il nichel è noto per la sua elevata energia specifica ma presenta una bassa stabilità chimica; il manganese ha il vantaggio di formare una struttura tipo spinello che permette di ottenere un ridotta resistenza interna ma offre una bassa energia specifica. Inoltre l'aggiunta del cobalto è risultata efficace per migliorare ulteriormente la stabilità della struttura. Dunque combinando questi metalli si ottengono delle ottime caratteristiche che caratterizzano questa tecnologia.

La forma più comune della cella NMC è costituita da 1/3 di nichel, 1/3 di manganese e 1/3 di cobalto ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) ed è ampiamente utilizzata nel mercato delle batterie. In particolare sono scelte come fonte di alimentazioni per utensili e veicoli elettrici. Combinazioni in quantità diverse sono tutt'ora in fase di sviluppo, in particolare si possono distinguere celle NCM, CMN, CNM, MNC e MCN ognuna delle quali offre determinate caratteristiche. Le quantità precise che costituiscono queste diverse combinazioni sono mantenute segrete dalle diverse aziende. Data la facilità con cui i tre materiali attivi di nichel, manganese e cobalto possono essere miscelati, la famiglia di questa tecnologia di batterie agli ioni di litio si sta sempre più allargando, soddisfacendo una vasta gamma di applicazioni nel settore automobilistico (utilizzata ad esempio nella BMW i3) e per lo stoccaggio dell'energia.

Nel diagramma a fianco vengono mostrate le caratteristiche di una cella NMC. Si può notare come in quasi tutti i parametri considerati si ottengano dei buoni risultati rispetto alle tecnologie analizzate precedentemente, rappresentando dunque un buon compromesso tra le varie caratteristiche delle tecnologie.



Litio-Ferro-Fosfato (LiFePO_4)

La ricerca di nuovi materiali catodici, ha portato i ricercatori a sviluppare una classe di composti chiamata polianioni. Questi polianioni (XO_4 con $\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$) occupano delle posizioni nel reticolo, incrementando il potenziale redox del catodo oltre a stabilizzarne la struttura. Nel 1996, sfruttando questi composti, un gruppo di ricerca dell'università del Texas sviluppò il LiFePO_4 come materiale catodico per le batterie agli ioni di litio. Questa tecnologia può anche essere indicata con l'acronimo LFP. Caratteristica di queste batterie è l'elevata sicurezza, grazie all'alta stabilità termica, oltre a un'alta potenza specifica. La struttura del LFP presenta Li^+ e Fe^{2+} in siti ottaedrici, mentre il P è collocato in siti tetraedrici in una struttura esagonale compatta di atomi di ossigeno leggermente distorta (figura 4.11). All'inizio questa

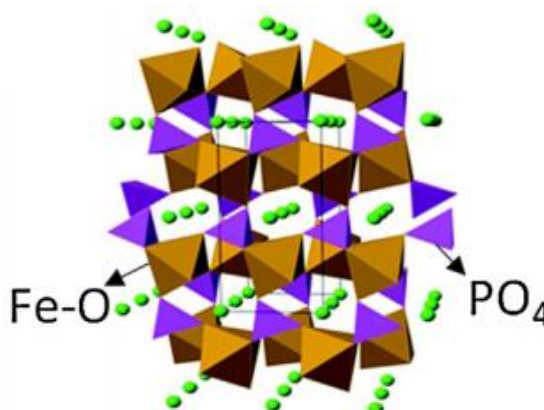


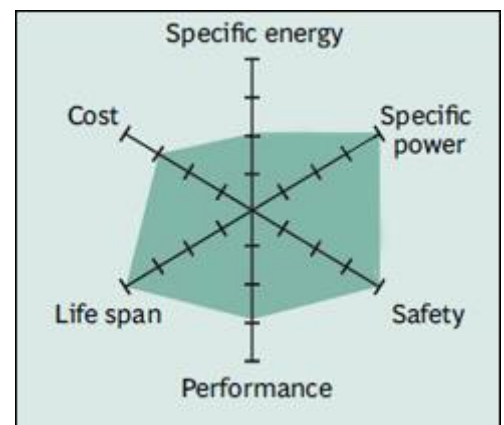
Fig. 4.11 Struttura catodo LFP

tecnologia presentava alcuni punti deboli in particolare un potenziale medio ridotto e una bassa conducibilità elettrica e ionica. Tuttavia successivamente si riuscì a migliorarne le prestazioni riducendo la dimensione delle particelle utilizzate nella costruzione, rivestendo il catodo con il carbonio e, parzialmente, ricorrendo al drogaggio dei semiconduttori.

Si è inoltre scoperto che mediante l'utilizzo di nanoparticelle di carbonio all'interno del catodo si ottengono buone prestazioni elettrochimiche anche senza il rivestimento di carbonio, migliorando la conduttività. Tra i vantaggi principali di questa batteria si ha un'elevata corrente di scarica (fino a 25-30C), un lungo ciclo vita compreso tra i 1000 e i 2000 cicli, oltre a una buona stabilità termica e una maggiore sicurezza e tolleranza a utilizzi inadatti, questo grazie al legame Fe-P-O che risulta, ad esempio, più forte del legame Co-O. Inoltre se sottoposte a grossi carichi, garantiscono un'ottima stabilità in tensione. La tensione nominale per cella è ridotta rispetto alle tecnologie precedenti, con valori di 3.2 V e ciò comporta una riduzione dell'energia specifica che si attesta attorno ai 90-120 Wh/kg. Presenta inoltre un'auto scarica maggiore rispetto alle altre batterie agli ioni di litio che può causare problemi di bilanciamento con l'invecchiamento.

Un tipico utilizzo di queste batterie è come sostituto della batteria piombo-acido nelle automobili (quattro celle LFB forniscono 12.8 V), naturalmente con appositi sistemi di ricarica e circuiti di monitoraggio del livello di tensione per evitare danni alle celle (la tensione non deve scendere al di sotto dei 2.5 V). Ulteriori sviluppi di questa tecnologia hanno permesso il suo utilizzo anche nei veicoli elettrici e in particolare nei mezzi a due ruote (biciclette e motocicli). Tra le auto ibride a utilizzare le batterie LFB vi è la BYD F3DM prodotta dalla casa automobilistica cinese BYD Auto Co., Ltd.

Con l'impiego del diagramma si vuole rappresentare le caratteristiche principali della batteria LFP e in particolare si osserva l'eccellente fattore di sicurezza e la lunga durata ma energia specifica piuttosto moderata.



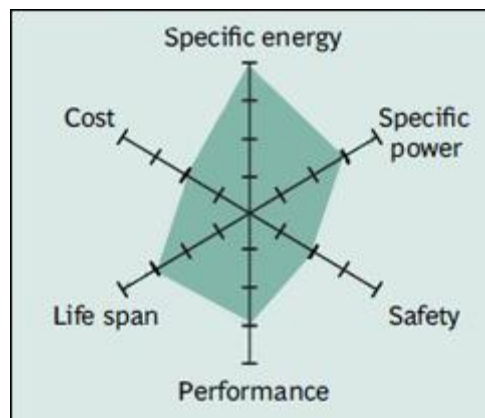
Litio-nichel-cobalto-alluminio (LiNiCoAlO₂)

Le batterie Litio-nichel-cobalto-alluminio, definite anche NCA, furono introdotte nel 1999, inizialmente adibite ad applicazioni speciali. Successivamente si sono diffuse commercialmente soprattutto nell'industria automobilistica, come ad esempio le batterie NCA Panasonic, nel formato 18650, utilizzate in alcuni veicoli elettrici dall'azienda automobilistica Tesla Motors, Inc., in particolare nella Tesla Model-s.

Questa batteria condivide molte delle sue caratteristiche con le batterie NMC, offrendo un'elevata energia specifica, buoni valori di potenza specifica e una lunga durata. L'aggiunta dell'alluminio permette di ottenere un miglioramento della stabilità termica e delle prestazioni elettrochimiche. Tuttavia presenta dei punti deboli e in particolare dei costi piuttosto elevati e una minor sicurezza ed è per quest'ultimo punto che nei veicoli elettrici sono necessari dei sistemi di

monitoraggio delle prestazioni e del comportamento di queste batterie, al fine di garantire una guida sicura. La tensione nominale per cella è di 3.6 V e dunque in linea con le altre tecnologie e presenta un'energia specifica elevata compresa tra i 150-220 Wh/kg.

Come fatto per le altre tecnologie si riportano qui a fianco i parametri caratteristici della batteria NCA, dai quali si può osservare oltre a valori di energia e potenza elevati una riduzione del fattore di sicurezza dovuto ad un comportamento instabile alle alte temperature



Litio-Titanato ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Questa tecnologia, a differenza di quelle viste precedentemente, prevede la sostituzione della grafite presente all'anodo con del titanato di litio, ottenendo una struttura cristallina tridimensionale di tipo spinello (figura 4.12); il catodo è invece di grafite. Questa batteria viene anche identificata con l'acronimo LTO. Sulla superficie dell'anodo invece di utilizzare delle particelle di carbonio come avviene in gran parte delle batterie agli ioni di litio, si impiegano dei nano cristalli di titanato di litio. L'effetto e il beneficio di ciò è che all'anodo si ottiene un'area superficiale di circa 100 metri quadrati per grammo rispetto ai soli 3 metri quadrati per grammo nel caso del carbonio, permettendo agli elettroni di entrare e uscire dall'anodo molto più rapidamente. Questo rende possibile una carica molto veloce (ci possono volere solamente pochi minuti per una ricarica completa e in sicurezza) con un'efficienza di carica anche superiore al 95% e permette di fornire correnti elevate quando necessario.

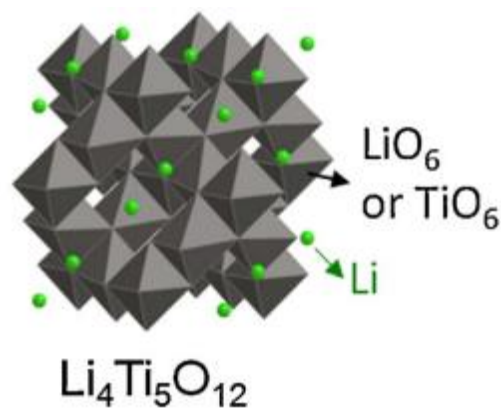
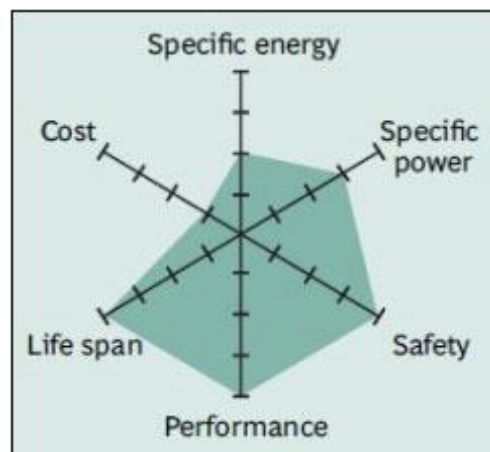


Fig. 4.12 Struttura anodo LTO

Il loro successo è dovuto al fatto che permettono di ottenere un'ottima stabilità termica, che si traduce in una maggiore sicurezza, una durata molto lunga e buone prestazioni anche alle basse temperature (circa l'80% della sua capacità alla temperatura di $-30\text{ }^\circ\text{C}$), tuttavia presenta alcuni svantaggi, in particolare un costo piuttosto elevato ed una ridotta tensione per cella che comporta una bassa energia specifica. La tensione nominale per cella è di 2.4 V (minore rispetto alle tecnologie già descritte) con un'energia specifica compresa tra i 70-110 Wh/kg; è in grado di erogare una corrente di scarica molto elevata pari a 10C e permette un ciclo vita molto lungo che può raggiungere anche i 10000 cicli o addirittura superiori. Come già anticipato una delle principali caratteristiche delle celle LTO è rappresentata dall'ottimo fattore di sicurezza, in parte dovuto all'assenza del carbonio sulla superficie che tenderebbe a provocare, alle alte temperature, dei surriscaldamenti.

Le principali applicazioni comprendono l'utilizzo come dispositivi di stoccaggio dell'energia in impianti per la produzione di energia alternativa, in dispositivi UPS e in veicoli elettrici come ad esempio nell'Honda Fit EV.

Si riportano nel digramma le caratteristiche principali delle batterie LTO, osservando in particolare l'elevato indice di sicurezza oltre ad una lunga durata.



In conclusione si vuole definire quale tra le diverse tecnologie possa rappresentare un buon compromesso tra tutti i parametri caratteristici. Naturalmente la scelta della tipologia di batteria da utilizzare è fortemente legata al tipo di applicazione e data l'inesistenza di una tecnologia che sia in grado di eccellere in tutti i parametri la scelta non risulta facile. Tuttavia focalizzando l'utilizzo della batteria su veicoli elettrici, secondo una ricerca di Hurtmüt Popp (AIT Austrian Institute of Technology GmbH)[8], in cui viene analizzato il comportamento di quattro delle tecnologie precedentemente descritte, di cui una con celle commerciali (NCA) mentre le altre con celle sperimentali (NMC, LFP, LMO), la scelta ricade sulla batteria agli ioni di litio NCA. Si è infatti ottenuto che con quest'ultima si hanno valori superiori in tutti i parametri e in particolare presenta i migliori livelli di prestazioni e una vita ciclica molto alta. Mentre LMO offre sempre un'ottima vita ciclica ma una più debole energia specifica; LFP presenta una velocità di carica totale molto bassa; NMC ottiene un buon compromesso tra tutti i parametri ma comunque inferiori o simili a NCA. Va tuttavia sottolineato che in questa ricerca non sia stato valutato il fattore sicurezza che in molti casi potrebbe far ricadere la scelta su tutt'altra tecnologia.

Di seguito si riportano, in tabella 4.1, le specifiche delle batterie sotto esame nel loro stato iniziale.

	NCA	NMC	LFP	LMO
U_{MAX} (V)	4,00	4,10	3,65	4,30
U_{MIN} (V)	2,70	2,70	2,50	3,20
C_{INI} (Ah)	42	37	27	34
E_{INI} (Wh)	157	146	118	110
M (kg)	1,0801	1,0916	1,0414	1,0456
E/M (Wh/kg)	145,36	133,75	113,31	105,20
$R_s(10s)$ (m Ω)	1,092	1,222	2,034	1,600

Tab. 4.1

Nella tabella 4.2 sono elencati i risultati ottenuti durante il funzionamento delle batterie ad

	NCA	NMC	LFP	LMO
Cycles for $C > 0,8C_{INI}$	1284	455	377	498
Q_{DCH} for $C > 0,8C_{INI}$ (Ah)	52396	18672	15445	13895
$R_S(10s)$ at $C = 0,8C_{INI}$ (m Ω)	1,456	2,044	2,214	2,083
Cycles for $C > 0,4C_{INI}$	2701	1403	645	1727
Q_{DCH} for $C > 0,4C_{INI}$ (Ah)	110723*	57523	26463	48362
$R_S(10s)$ at $C = 0,4C_{INI}$ (m Ω)	2,106	3,613	4,369	15,52**

*Remaining capacity at test stop after 18months still 53,7% of C_{INI} .

** U_{MIN} reached during measurement.

una temperatura di 45°C.

Tab. 4.2

Come si può notare i valori ottenuti con la tecnologia NCA risultano migliori in tutte le categorie in particolare si osserva un numero di cicli notevolmente superiore rispetto alle altre tecnologie.

Dunque per questo specifico scenario di test la cella commerciale NCA rappresenta la scelta migliore per applicazioni automotive. Tuttavia, considerando il fatto che le altre celle utilizzate sono in fase di sperimentazione, si ottengono comunque buoni risultati.

Per evidenziare quali siano le principali caratteristiche delle batterie a ioni di litio qui sopra affrontate, si riporta qui di seguito una tabella di confronto con le diverse tecnologie analizzate nei paragrafi precedenti.

Specifiche	Piombo-acido	Nichel-Cadmio	Nichel-Metallo Idruro	Ioni di Litio					
				Litio-Ossido di Cobalto	Litio-Ossido di manganese	Litio-Nichel-Manganese-Cobalto	Litio-Ferro Fosfato	Litio-nichel-cobalto-alluminio	Litio-Titanato
Abbreviazione	Pb-acido	Ni-Cd	Ni-MH	LCO	LMO	NMC	LFP	NCA	LTO
Tensione nominale[V]	2	1,2	1,2	3,6	3,7	3,6	3,2	3,6	2,4
Energia specifica[Wh/kg]	30-50	45-80	60-120	150-200	100-150	150-220	90-120	200-260	70-80
Numero di cicli (80% DoD)	200-300	1000	300-500	500-1000	300-700	1000-2000	1000-2000	500	3000-7000
Rendimento di scarica/carica	~90%	~70% carica lenta ~90% carica veloce		~98%					
Autoscarica (mensile)	5%	20%	30%	< 5%					
Costo	Ridotto	Modesto		Elevato					
Tossicità	Molto alta	Molto alta	Bassa	Bassa					
Requisito di sicurezza	Stabilità termica	Stabilità termica e fusibile di protezione		Circuito di protezione					
Caratteristica principale	Economica	Buon funzionamento alle basse temperature	Ricarica rapida	Bassa stabilità termica	Stabilità termica	Elevata durata in cicli	Elevata sicurezza	Elevata energia e potenza specifica	Ottima stabilità termica e durata in cicli

Tab. 4.3

4.2.4 Batteria ZEBRA: valida opzione

La batteria ZEBRA (Zero Emission Battery Research Activity) è una batteria sodio-cloruro di nichel (per questo chiamata anche batteria SoNick) che fu inventata in Sud Africa e brevettata nel 1978. Nel 1994 la compagnia AEG Anglo Batteries GmbH, fondata dall'unione di due aziende, iniziò a porre le prime linee guida per la produzione delle batterie ZEBRA. Successivamente, nel 1999, la compagnia MES-DEA acquistò i diritti della tecnologia ZEBRA e ne iniziò la produzione in serie. Si vuole, inoltre, ricordare una realtà italiana rappresentata dall'azienda FIAMM che grazie alla collaborazione con MES-DEA (proprietaria del brevetto) fondò nel 2010 la FZ Sonick SA e con un piano di ricerca e sviluppo del valore di oltre 15 milioni di euro in 4 anni (dal 2011 al 2014) è riuscita a dare una notevole spinta allo sviluppo e diffusione di questa tecnologia.

La batteria è costituita da due elettrodi che si trovano allo stato fuso e sono divisi da un separatore di materiale ceramico, la β -allumina, che consente il passaggio ionico (ioni di sodio, Na^+). La conducibilità degli ioni di sodio raggiunge valori ragionevoli $\geq 0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 260°C ed è direttamente proporzionale con la temperatura. Per questa ragione la temperatura operativa delle batterie ZEBRA è compresa tra i $270\text{-}350^\circ\text{C}$. In figura 4.13 viene mostrata la cella e le sue reazioni basilari. Non ci sono reazioni collaterali e perciò i cicli di carica e scarica hanno un'efficienza di carica del 100%, non viene persa carica. Questo grazie al separatore, che funge anche da elettrolita, di materiale ceramico.

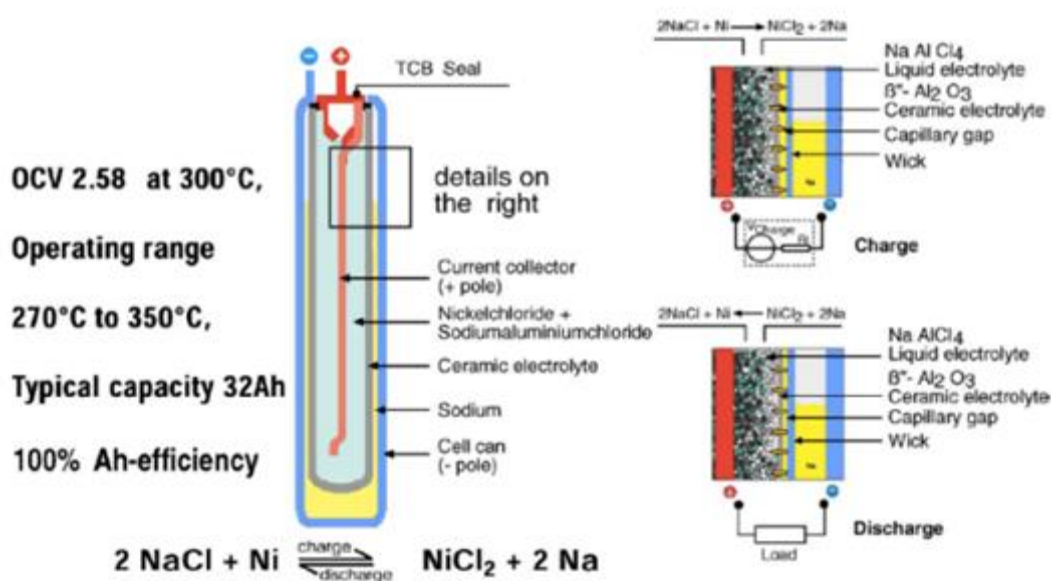


Fig. 4.13 Struttura cella e reazioni principali batteria ZEBRA

L'elettrodo positivo è costituito da una struttura porosa di nichel (Ni) e cloruro di sodio (NaCl) impregnata di una soluzione di tetracloroalluminato (NaAlCl_4). Quest'ultimo liquefa a 154°C e nello stato liquido diviene conducibile per gli ioni di sodio. L'elettrodo negativo è costituito da sodio. Dunque, la soluzione, durante la carica e scarica, permette di condurre gli ioni di sodio tra il separatore e la zona di reazione interna al catodo e rende tutto il materiale catodico disponibile per l'immagazzinamento dell'energia. Fornisce anche una distribuzione di corrente omogenea nell'elettrolita ceramico. La ceramica è un materiale fragile e può presentare delle piccole cricche o rotture. In questo caso la soluzione va in contatto con il sodio liquido (punto di fusione a 90°C) formando cloruro di sodio e alluminio. Se le cricche nel separatore sono ridotte questi due elementi

ne permettono la chiusura, se invece sono di dimensioni maggiori si ha come conseguenza una bassa resistenza alla cella. Ciò significa che in una serie di celle viene perso il potenziale di una sola ma la batteria può comunque continuare a funzionare. La batteria ZEBRA, dunque, ammette un malfunzionamento di alcune celle, in particolare è stato stabilito che la batteria può essere usata comunque se le celle non funzionanti risultano tra il 5-10%.

La capacità di carica della cella ZEBRA è determinata dalla quantità di cloruro di sodio disponibile nel catodo. In caso una cella sia completamente carica e la tensione di carica sia comunque applicata (sovraccarica), si ha un aumento della tensione richiesta, come mostrato in figura 4.14. Questo comporta a delle conseguenze pratiche gradite: ogni ulteriore corrente di carica viene automaticamente interrotta quando l'aumento della tensione a circuito aperto equalizza la tensione di ricarica, e se delle celle non funzionanti sono poste in parallelo ad altre celle, le rimanenti celle funzionanti possono essere sovraccaricate al fine di bilanciare la tensione delle celle non funzionanti.

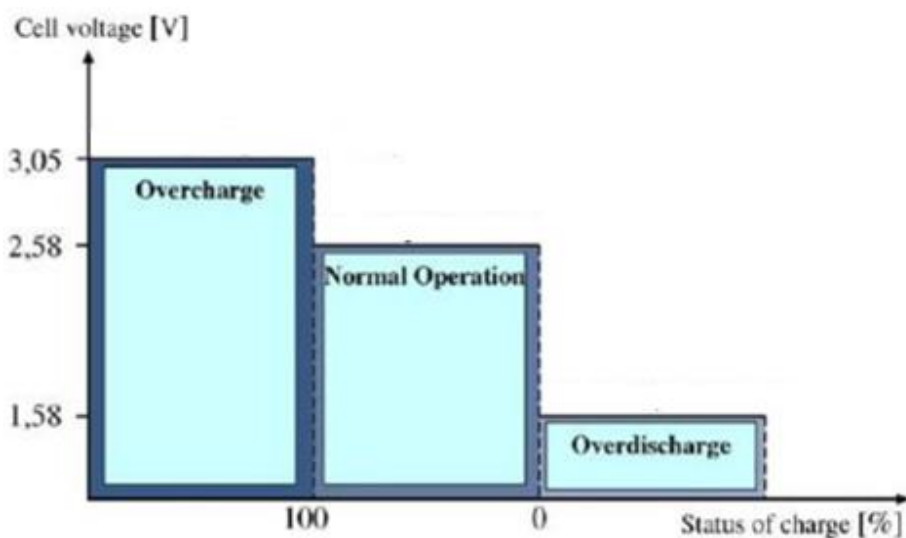


Fig. 4.14 Valori di tensione della cella durante sovraccarica, normale funzionamento e sovraccarica

La tensione nominale per una cella sodio-cloruro di nichel, ad una temperatura di lavoro di 300 °C è pari a 2.58 V ed è indipendente dallo stato di carica della cella. Presenta un'energia specifica di 100-130 Wh/kg ed una potenza specifica di 160-190 W/kg.

Le celle ZEBRA possono essere collegate sia in parallelo che in serie (figura qui a fianco) in modo tale da ottenere i valori di tensioni e capacità voluti. Ad esempio una batteria standard del tipo Z5 (figura 4.16) presenta 216 celle poste in una (557 V) o due (278V) stringhe. È presente una piastra di raffreddamento (figura 4.17) che permette la circolazione dell'aria. Per garantire l'isolamento termico e un supporto meccanico le celle sono circondate da due pareti isolanti, tipicamente poste a 25 mm l'una dall'altra, tra le quali è eseguito il sottovuoto.



Fig. 4.15 Celle ZEBRA



Fig. 4.16 Batteria ZEBRA SoNick tipo Z5



Fig. 4.17 Piastra di raffreddamento celle

Un modulo di celle ZEBRA può essere schematizzato come in figura 4.18. Il riscaldatore resistivo e la ventola per il raffreddamento sono controllati da un sistema di gestione della batteria (BMI che sta per “ Battery Management Interface”) in modo tale da gestire le temperature. Il BMI ha inoltre funzioni di controllo della tensione, corrente, stato di carica e del processo di ricarica.

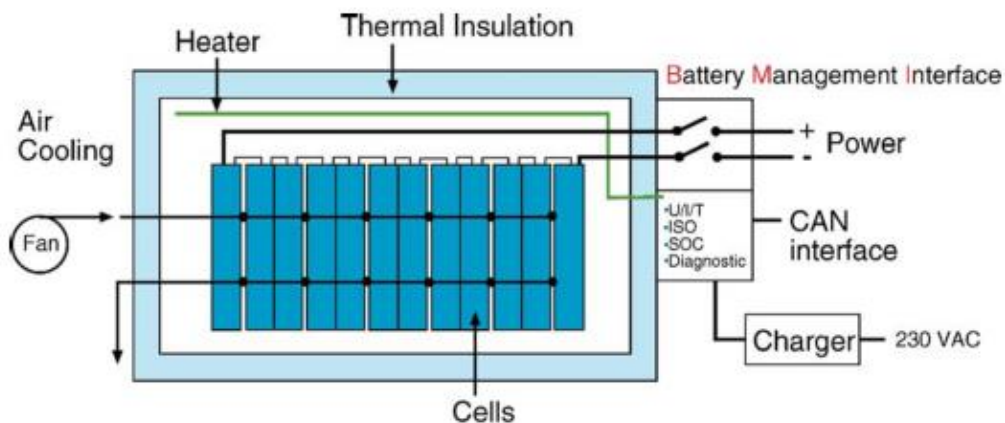


Fig. 4.18 Schematizzazione sistema ZEBRA

Le reazioni che avvengono al suo interno non determinano la produzione di gas, riducendo così il problema relativo alla ventilazione del luogo in cui i moduli ZEBRA vengono posti. Inoltre non sono influenzate dalla temperatura esterna dato l'elevata temperatura di funzionamento e l'isolamento termico che le caratterizza.

Concentrandosi ora sul fattore sicurezza la batteria ZEBRA risulta avere ottimi livelli di sicurezza, legata alla chimica stessa della batteria, in quanto in caso di danni meccanici si avrebbe una rottura del materiale ceramico, risultando fragile, e una deformazione del contenitore in acciaio della cella, evitando fuoriuscite, e non si avrebbero reazioni chimiche pericolose dalla reazione del sodio liquido con il sale liquido. La sicurezza è garantita anche dai materiali impiegati per contenere la cella e per garantire l'isolamento termico, oltre che dal sistema di controllo della batteria che opera in modo tale che questa funzioni sempre entro i limiti specifici.

Il sistema di batterie ZEBRA è impiegato in diversi settori, ma di particolare interesse è l'utilizzo nell'ambito della mobilità a zero emissioni e dunque su veicoli elettrici che, in particolare, richiedono un funzionamento inalterato anche alle alte temperature e con uso continuo, come ad esempio bus urbani e furgoni. La società italiana IVECO ha sfruttato la batteria ZEBRA, e più precisamente le FIAMM SoNick, come fonte di alimentazione della versione elettrica del proprio furgone Daily, riscontrando un grandissimo successo (a titolo informativo si riporta in figura 4.19 lo schema base del veicolo). Anche una tra le più importanti aziende al mondo di progettazione di autobus, la spagnola IRIZAR, ha utilizzato queste batterie in alcune versioni completamente elettriche dei suoi autobus (Irizar i2e, in figura 4.20). Tra le automobili elettriche che fecero uso di una batteria sodio-cloruro di nichel vi è la Th!nk City (figura 4.21) prodotta dalla norvegese Think Global a partire dal 2007. Queste batterie stanno riscontrando un notevole successo anche nei sistemi per l'accumulo di energia prodotta da fonti rinnovabili. [9,38,39]

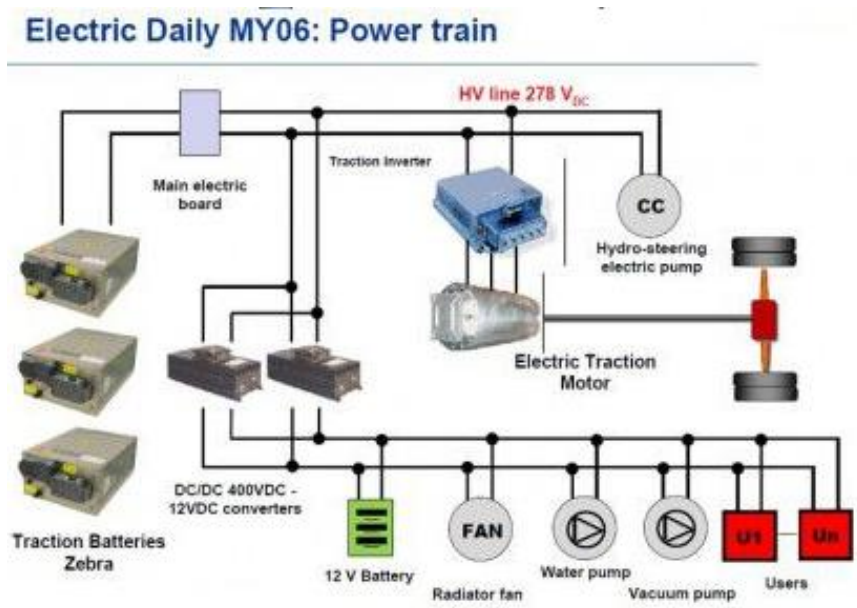


Fig. 4.19 Schematizzazione sistema di trazione furgone Iveco Daily elettrico



Fig. 4.20 Autobus Irizar i2e



Fig. 4.21 Automobile elettrica Th!nk City

4.3 Modalità di ricarica veicoli elettrici

In questo paragrafo si vuole fornire una sintetica descrizione delle modalità di ricarica dei veicoli elettrici (EV e PHEV), operazione fondamentale per il loro funzionamento, al fine di fornire una visione generale del mondo dei veicoli elettrici, già descritti nei capitoli 4.2.1 e 4.2.2.

L'auto elettrica è oggi una realtà, quasi tutte le case automobilistiche vendono nei concessionari uno o più modelli di veicoli elettrici al 100% oppure plug-in. Questo comporta una diffusione sempre maggiore di questi veicoli, e dunque cresce anche la necessità di punti di ricarica per "rifornire" quest'ultimi. A tal fine si sono sviluppate le cosiddette stazioni di ricarica, poste non solo nelle stazioni di servizio, ma in diversi altri luoghi come parcheggi, autorimesse e così via. Questi punti di ricarica consistono in alcuni elementi, posizionati in apposite infrastrutture, che forniscono energia elettrica per la ricarica del veicolo elettrico. Sono realizzate in diverse forme, possono essere a parete, a palo, a colonna o portatili e generalmente vengono suddivise in due categorie: stazioni di ricarica per il settore privato o semipubblico e stazioni di ricarica per il settore pubblico. Nel primo caso l'elemento di ricarica è allacciato alla rete locale; si tratta di stazioni di ricarica precablate e pronte all'uso dopo aver fatto eseguire al tecnico esperto la connessione alla rete elettrica. Nel secondo caso l'elemento di ricarica è installato direttamente da fornitori di energia e gestori di rete (ad esempio Enel) su strade e parcheggi pubblici.

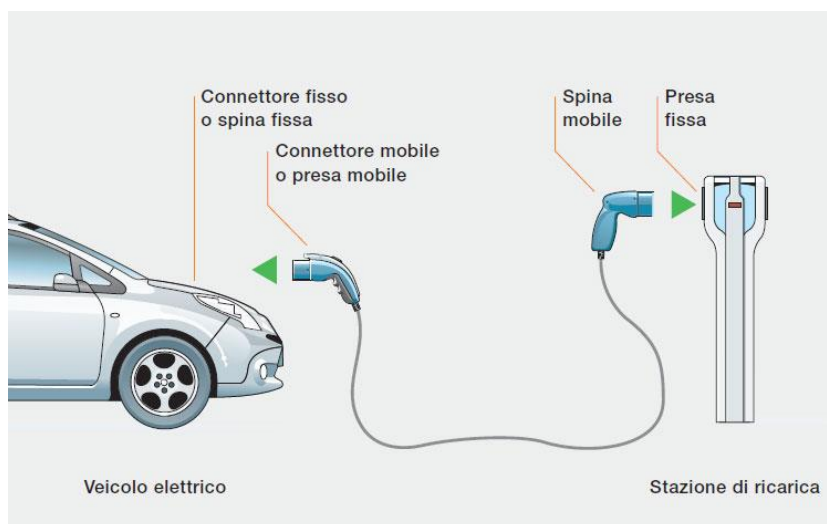


Fig. 4.22 Esempio sistema di ricarica veicolo elettrico

A livello internazionale la normativa di riferimento per le stazioni di ricarica è la IEC 61851-1. Secondo la norma sono ammessi 4 modi per la ricarica dei veicoli:

- *Modo 1*: Ricarica in ambiente domestico, lenta (6-8 h), a 16 A (AC)

Connessione del veicolo alla rete di alimentazione in AC mediante una semplice presa domestica o una presa industriale da 16 A, protezione differenziale 30 mA classe A a monte.



- *Modo 2:* Ricarica in ambiente domestico e pubblico, lenta (6-8 h), a 16 A (AC)

Connessione del veicolo alla rete di alimentazione in AC con connettori domestici fino a 16A o industriali fino a 32A, protezione differenziale 30 mA classe A a monte e dispositivo di controllo sul cavo. È infatti presente un dispositivo denominato Control Box (Sistema di sicurezza PWM) che garantisce la sicurezza delle operazioni durante la ricarica.



- *Modo 3:* Ricarica in ambiente domestico e pubblico, lenta (6-8 h), a 16 A o 32 A, o mediamente rapida (30 min - 1 h), a 63A 400 V (AC)

Connessione del veicolo alla rete di alimentazione in AC con connettori dedicati, protezione differenziale 30 mA classe A a monte e dispositivo di controllo nella stazione (Sistema di sicurezza PWM).



- *Modo 4:* Ricarica in ambiente pubblico, ultra rapida (5-10 min) a 200 A 400 V (DC)

Connessione del veicolo alla rete di alimentazione in DC con caricabatterie esterno al veicolo. Questa modalità è promossa dall'associazione giapponese CHAdeMO.



Inoltre a seconda del tipo di collegamento del cavo sono previsti tre casi:

- *Caso A:* connessione del veicolo elettrico alla rete di alimentazione con cavo e spina mobile permanentemente fissati al veicolo.



- *Caso B:* connessione del veicolo elettrico alla rete di alimentazione con cavo staccabile dotato di spina e presa mobile.



- *Caso C:* connessione del veicolo elettrico alla rete di alimentazione con cavo e presa mobile permanentemente fissati alla stazione.



In questi ultimi anni è in corso la sperimentazione di sistemi di ricarica a induzione, tramite impianti a pavimento, in grado di ricaricare i veicoli senza fili, solamente parcheggiando il veicolo su un'apposita base. [10,11,40]

4.4 Alimentazione alternativa alle batterie

La batteria elettrochimica non rappresenta l'unico modo di immagazzinare energia elettrica, vi sono infatti diversi altri dispositivi che, sfruttando principi di funzionamento diversi, permettono di accumulare energia. Nello stato odierno siamo in grado di immagazzinare una grande quantità di energia in alcuni tipi di batteria, tuttavia queste risultano molto grandi, pesanti, e con processi di carica e rilascio di energia relativamente lenti. Per questo si è sviluppata un'altra tipologia di accumulatori di energia elettrica che negli ultimi anni sta subendo notevoli migliorie: il supercondensatore (o condensatore a doppio strato), che ha la peculiarità di poter essere caricato e rilasciare l'energia molto rapidamente. Tuttavia come verrà cui di seguito descritto, oggi, presentano alcune limitazioni che non consentono una completa sostituzione alle batterie elettrochimiche, ma nuove ricerche hanno portato a interessanti sviluppi, in particolare con l'utilizzo di un nuovo materiale: il grafene.

4.4.1 Supercondensatore

Un supercondensatore è un accumulatore di carica elettrica avente una densità di carica molto maggiore rispetto a un condensatore convenzionale, tipicamente nell'ordine di milioni di volte. Un condensatore immagazzina energia mediante una carica statica invece che una reazione elettrochimica come avviene nella batteria. Nella sua forma convenzionale è costituito da due piastre metalliche (armature) separate da un opportuno materiale isolante, il dielettrico, e in connessione con l'esterno tramite due elettrodi. La carica viene accumulata attraverso lo spostamento di portatori di carica (elettroni) da un'armatura all'altra. Questa separazione di carica crea una differenza di potenziale tra le due armature, formando un campo elettrico e dunque energia sfruttabile da un utilizzatore esterno. La quantità di carica accumulata in un condensatore (capacità) dipende essenzialmente dall'area superficiale delle armature, dalla distanza reciproca e dalla costante dielettrica dell'isolante. Agendo su ognuna di queste grandezze è stato possibile incrementare notevolmente la capacità ottenendo così il supercondensatore. Questo è caratterizzato, come si osserva in figura 4.23, da due elettrodi e un separatore permeabile agli ioni, posto tra gli elettrodi, che contiene l'elettrolita. Gli elettrodi sono rivestiti da un materiale poroso, comunemente carbone attivo, in modo tale da ampliare di molto la superficie disponibile (un grammo di carbone attivo può produrre una superficie di 2500 m^2) e la soluzione elettrolitica più utilizzata è costituita da composti organici.

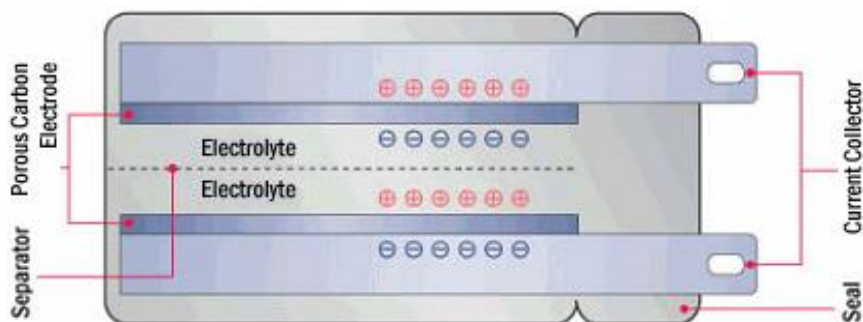


Fig. 4.23 Struttura supercondensatore

Con riferimento alla figura 4.24 applicando una piccola differenza di potenziale (1) ai capi degli elettrodi (3) si innesca un processo di separazione di carica indotto dalla presenza di un campo elettrico. All'interfaccia (4) solido-liquido, corrispondente rispettivamente a elettrodo-elettrolita (5), si forma una struttura definita doppio strato elettrico (figura 4.25), da qui il nome condensatore a doppio strato. All'interfaccia si ha un accumulo di ioni carichi positivamente e negativamente compensati da elettroni che si dispongono sulla superficie dell'elettrodo. Si genera dunque un accumulo di energia nel doppio strato elettrico secondo il modello Helmholtz, convogliata all'esterno mediante i collettori di corrente (2). Lo spessore (d) di tale strato dipende dalla concentrazione dell'elettrolita e dalla dimensione degli ioni. Tipicamente, si hanno spessori dell'ordine dei 0.2–1 nm. Si può notare dalla figura 4.24 come i due doppi strati formatesi alle interfacce possano essere schematizzati come due capacità poste in serie con nel mezzo l'elettrolita e separatore che permette di evitare il cortocircuito.

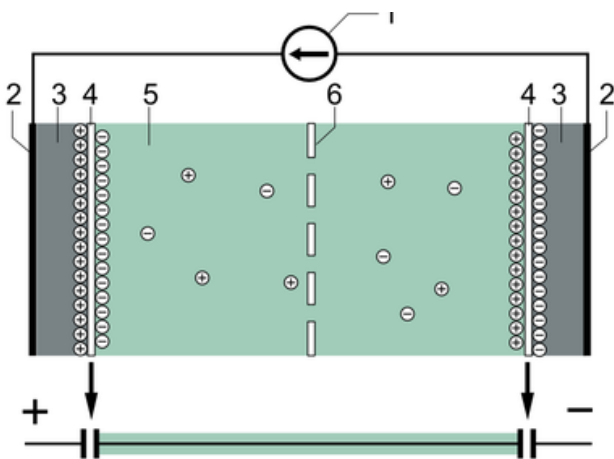


Fig. 4.24 *Formazione del doppio strato elettrico all'interfaccia dei due elettrodi*



Fig. 4.25 *Doppio strato elettrico*

Dunque grazie alla ridotta distanza intermolecolare all'interfaccia, all'elevata area superficiale agli elettrodi e all'elettrolita utilizzato si è in grado di ottenere valori della capacità molto elevati. Più precisamente oltre alla capacità derivante dalla separazione di cariche che si ottiene nel doppio strato, si ha un contributo anche da reazioni che possono avvenire sulla superficie del carbone. Tali reazioni, di natura elettrochimica, danno origine ad un'ulteriore accumulo di energia.

Si può concludere che il principio di funzionamento su cui si basa il supercondensatore si basa principalmente sulla separazione delle cariche elettriche per via dell'applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi; non si hanno quindi trasferimenti di elettroni tra elettrodi e elettrolita.

Lo svantaggio principale dei supercondensatori è dovuto alla tensione limitata per ogni cella elementare che è compresa tra i 2.5-2.7 V. Tensioni di 2.8 V o maggiori sono possibili ma riducono la durata di vita. Per ottenere una tensione maggiore, diverse celle di supercondensatori vengono poste in serie, tuttavia la connessione serie riduce la capacità complessiva e aumenta la resistenza interna. Stringhe di più di tre celle richiedono un sistema di bilanciamento della tensione per evitare sovratensioni. A causa della tensione limitata si hanno valori ridotti anche dell'energia specifica che varia da 1 Wh/kg a 30 Wh/kg, circa 5 volte minore delle batterie agli ioni di litio. Un'ulteriore lato negativo è rappresentato dalla curva di scarica. Infatti, come è possibile vedere in figura 4.26, la

tensione decresce su scala lineare, riducendo lo spettro di potenza utilizzabile. Altro fattore di svantaggio è un'auto-scarica piuttosto elevata.

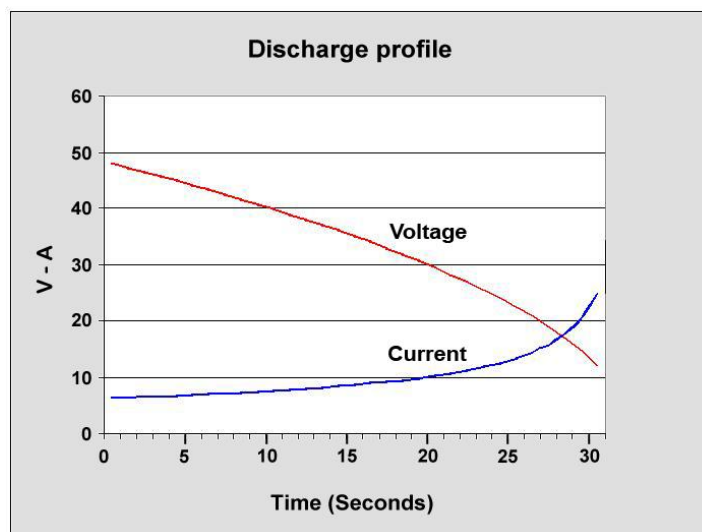


Fig. 4.26 Curva di scarica supercondensatore

A questo punto si possono elencare alcune delle proprietà caratteristiche di un supercondensatore:

- Elevata potenza specifica: oltre 10000 W/kg
- Ciclo vita elevato: milioni di cicli
- Lunga durata di vita: 10-15 anni
- Elevato rendimento di carica e scarica: il tempo di carica è compreso tra 1-10 secondi
- Possibilità di operare ad alte e basse temperature
- Possibilità di arrivare a tensione nulla, senza subire danni.

Il supercondensatore viene impiegato soprattutto nei casi di richiesta di elettricità fortemente variabile nel tempo o impulsiva. Il suo ruolo è di prendersi carico delle fasi a forte variabilità lasciando al resto dell'alimentazione un lavoro stabile e costante nel tempo. Un esempio di ripartizioni delle correnti in un caso di alimentazione tramite batteria assistita da supercondensatori viene mostrato in figura 4.27.



Fig. 4.27 Ripartizione corrente con accoppiamento batteria/supercondensatore (corr = corrente)

Una possibile applicazione del supercondensatore nel settore della propulsione elettrica è infatti rappresentata dall'accoppiamento di questo, come fonte secondaria con una batteria, fonte di energia primaria, utilizzabile in un veicolo ibrido. Sfruttando la proprietà di caricarsi e scaricarsi molto rapidamente il supercondensatore può immagazzinare una grande quantità di energia durante la frenata rigenerativa e rilasciare un' elevata corrente in fase di accelerazione o nei casi di picchi di carico, ottenendo così una maggiore durata della batteria in quanto non più sottoposta a profondi carichi variabili, oltre a migliorare le prestazioni, in quanto la batteria non è in grado di gestire in modo efficiente le richieste di picchi di potenza o di recuperare energia in un tempo ridotto in quanto la scarica/carica avviene lentamente.

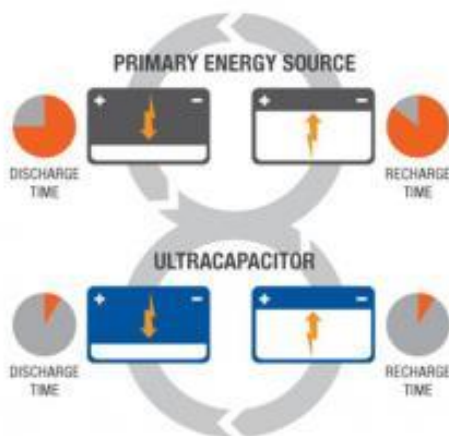


Fig. 4.28 Tempi di carica/scarica batteria e supercondensatore

L'utilizzo dei supercondensatori, oggi, è in gran parte limitato dai costi complessivi di produzione; tuttavia nuove ricerche e sviluppi, soprattutto con l'utilizzo del grafene, stanno attirando sempre più l'interesse su questa tecnologia di accumulo energetico. [12,13,41,43]

4.4.2 Supercondensatori al grafene

Il grafene è un materiale relativamente nuovo, infatti solo nel 2004 due ricercatori dell'università di Manchester sono riusciti ad isolare un singolo strato di grafite, fino a quel momento ritenuto termodinamicamente instabile, e hanno messo a punto metodi per caratterizzare le proprietà elettriche del grafene. Si tratta dunque di un nanomateriale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio, con una struttura bidimensionale ultrasottile ed è considerato uno dei materiali più promettenti per la sua grande versatilità in numerose applicazioni tecnologiche. In particolare, in questo paragrafo, si affronterà, non in modo dettagliato, la sua applicazione nei supercondensatori.

Fondamentalmente ciò che ha portato all'utilizzo del grafene (forma di carbonio) al posto del carbone attivo è dovuto ad una maggiore area superficiale rispetto a quest'ultimo. Si è infatti evidenziato al paragrafo precedente la dipendenza diretta della capacità di un supercondensatore con l'area superficiale. Se un materiale conduttivo ha una maggiore superficie rispetto ad un altro, verrà immagazzinata una quantità di carica superiore. Inoltre, il grafene essendo un materiale costituito da un singolo strato atomico risulta essere più leggero. Un altro punto di interesse è che il grafene è essenzialmente solo grafite, che è una forma del carbonio, è inoltre ecologico, a differenza di molti altri dispositivi e materiali per l'immagazzinamento dell'energia.

Grazie alle dimensioni ridotte dei supercondensatori a base di grafene e al costo minimo di produzione accoppiato alle proprietà elastiche del grafene e alla resistenza meccanica, nei prossimi anni molte tecnologie faranno uso di questi nuovi supercondensatori.

Esistono già veicoli che fanno uso dei supercondensatori. Ad esempio una società cinese attualmente produce autobus che incorporano sistemi di recupero dell'energia utilizzando supercondensatori, oppure vengono usati in Formula 1, per immagazzinare l'energia durante la frenata e poi rilasciata per alimentare il veicolo fino alla prossima frenata. Di particolare interesse sono i supercondensatori a base di grafene sviluppati, nell'ottobre 2015, dalla CRRC (società cinese e una delle maggiori produttrici di materiale rotabile al mondo) in grado di alimentare degli autobus con una buona efficienza e una buona durata. Ne hanno prodotti due tipi, uno da 2.8V con una capacità di 30000 F e uno da 3V con capacità di 12000 F. Il primo dei due è in grado di alimentare un filobus per 10 km dopo una ricarica di un minuto. Il secondo invece può fornire abbastanza energia elettrica per alimentare un tram per 6 km con una ricarica di soli 30 secondi. [42,43]

4.4.3 Combinazione supercondensatori e batteria ZEBRA

Le batterie agli ioni di litio rappresentano sicuramente i principali accumulatori di energia elettrica impiegabili nei veicoli elettrici, come si è potuto osservare nella trattazione svolta al par. 4.2, per le proprie caratteristiche favorevoli a questo utilizzo. Tuttavia non rappresentano l'unica soluzione, ma si possono ottenere risultati rilevanti anche con l'utilizzo di altre tecnologie. Per questo, facendo riferimento ad una ricerca di Juan Dixon (Juan Dixon, Senior Member, IEEE)[14] si è voluto riportare i risultati ottenuti dall'utilizzo di una combinazione di supercondensatori e batteria ZEBRA per l'alimentazione di un veicolo elettrico rispetto all'impiego delle "classiche" batterie agli ioni di litio.

Le batterie sodio-cloruro di nichel (ZEBRA) sono più economiche rispetto alle Li-ion e presentano un'energia specifica comparabile ma una ridotta potenza specifica. L'obiettivo è dimostrare sperimentalmente che l'accoppiamento ZEBRA-supercondensatori può risolvere la mancanza della potenza specifica, ottenendo delle eccellenti prestazioni sia in accelerazione che nella frenata rigenerativa. La gestione del flusso di energia tra supercondensatore e batteria ZEBRA viene gestita da un apposito sistema di controllo.

Le peculiarità della batteria ZEBRA sono sicurezza, basso costo, elevata durata (1000 cicli senza degradazione) e possono essere scaricate fino al 100% della loro capacità senza ripercussioni nel ciclo vita. La batteria che è stata impiegata nell'esperimento (tipo Z36-371-ML3X-76) è mostrata in figura qui a fianco. Costituita da un solo pacco, di facile installazione, con un peso di 245 kg. Immagazzina fino a 28 kWh di energia utile con un'energia specifica di 115 Wh/kg. Il veicolo elettrico utilizzato è mostrato in figura 4.29; alimentato da un Brushless DC motor da 53 kW, il peso totale del veicolo risulta di 1700 kg. Come già anticipato, per risolvere il problema relativo alla ridotta potenza specifica è stato installato un pacco di supercondensatori (figura 4.30), con una capacità di 20 F e 300 Vdc, in grado di immagazzinare una quantità di energia pari a 200 Wh. Seppur questa quantità sia ridotta, grazie all'elevata potenza specifica (più di 1000W/kg), il supercondensatore può sviluppare 40 kW di potenza in 20 secondi, più di quanto sia necessario per sopperire alla mancanza di potenza in fase di accelerazione. Inoltre durante la frenata rigenerativa è in grado di ricevere una grande quantità di energia in un periodo molto breve, e ciò è molto importante in quanto improvvisi picchi di potenza negativa possono incrementare pericolosamente la tensione della batteria ZEBRA.





Fig. 4.29 *Veicolo elettrico*



Fig. 4.30 *Pacco di supercondensatori*

In figura 4.31 viene mostrato il diagramma di blocco del circuito di potenza usato nel veicolo elettrico per gestire il flusso di energia tra la batteria ZEBRA, i supercondensatori e il sistema di trazione.

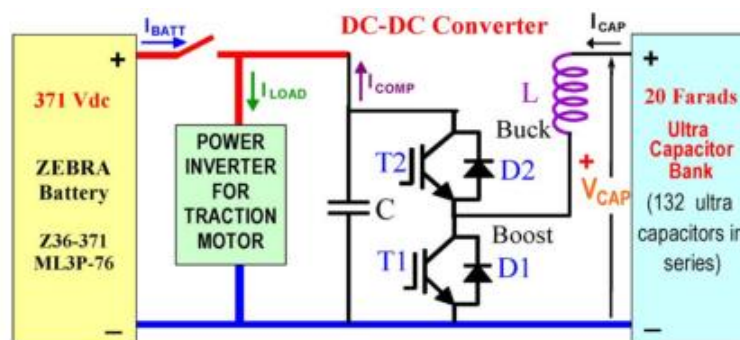


Fig. 4.31 *Diagramma di blocco circuito di potenza*

La batteria alimenta l'inverter per l'azionamento del motore di trazione e quando la tensione della batteria si riduce, i supercondensatori iniettano energia sia nella batteria ZEBRA che nell'inverter attraverso il convertitore DC/DC. Il processo mantiene la tensione della batteria a livelli normali e aiuta il veicolo elettrico durante l'accelerazione. Durante la frenata rigenerativa i supercondensatori recuperano l'energia per evitare sovratensioni ai terminali della batteria.

Speciali algoritmi di controllo mantengono la tensione del condensatore ai livelli richiesti, in funzione delle diverse condizioni di guida. Inoltre l'algoritmo permette di variare la quantità di energia immagazzinata nei supercondensatori a seconda della velocità e dello stato di carica della batteria.

Eseguendo alcune simulazioni di accelerazione e decelerazione, con e senza applicazione dei supercondensatori, si è ottenuto che con quest'ultimi il sistema è in grado di mantenere i livelli di tensione entro i limiti richiesti, al fine di evitare un malfunzionamento della batteria, eventuali guasti elettrici e un danneggiamento dell'inverter (tensione min 250 Vdc, tensione max 400 Vdc). Vale anche la pena menzionare che la frenata rigenerativa con solo i supercondensatori non funziona su lunghe discese, in quanto alla fine raggiungeranno la loro massima tensione, non essendo più in grado di ricevere ulteriore energia. In queste condizioni, la frenata rigenerativa deve essere limitata alla capacità della batteria ZEBRA per ricevere potenza senza raggiungere il limite di tensione (400 Vdc). Un'altra soluzione è di aggiungere una resistenza di potenza per il

funzionamento in discesa, ma ciò risulta inefficiente in quanto l'energia di frenata non viene recuperata.

Nei diagrammi di figura 4.32 sono mostrati gli andamenti delle prestazioni del veicolo elettrico con e senza l'uso dei supercondensatori. Nella figura 4.32a il veicolo impiega circa 25 secondi per raggiungere la velocità di 80 km/h con una batteria a piena capacità ($P_{max}=43$ kW). Quando la potenza massima viene raggiunta la tensione della batteria scende a 250 Vdc. In queste condizioni, il circuito di controllo scollega l'inverter per la protezione sulla tensione minima. Tuttavia quando l'inverter è scollegato, la tensione della batteria ZEBRA sale, e l'inverter viene ricollegato. Un continuo on/off dell'inverter può portare ad un suo danneggiamento.

Quando i supercondensatori sono collegati, la potenza totale di cui a bisogno l'inverter viene condivisa tra la batteria e i supercondensatori, come mostrato in figura 4.32b. In questo caso, eventuali guasti elettrici sono eliminati in quanto la tensione non scende mai al di sotto dei 250 Vdc. Inoltre, poiché la potenza di trazione è incrementata da 43 kW a 64 kW (grazie all'applicazione di supercondensatori), il tempo necessario per raggiungere gli 80 km/h si è ridotto a poco più di 15 secondi (rispetto ai 25 s precedenti).

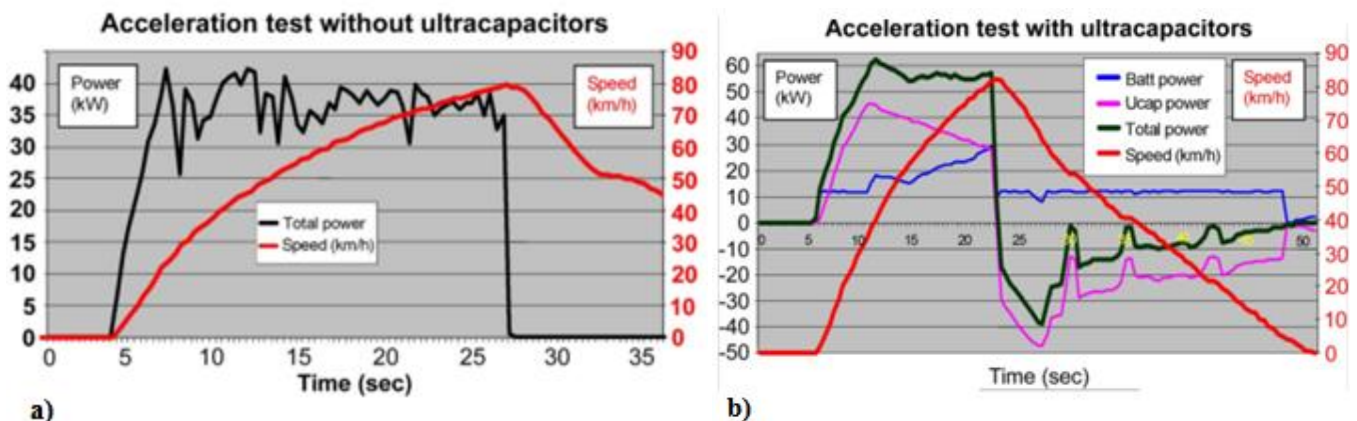


Fig.4.32 Andamento potenza senza (a) e con (b) supercondensatori

Da queste simulazione si è ottenuto, inoltre, che con l'utilizzo dei supercondensatori si è riusciti a raggiungere una distanza chilometrica maggiore rispetto all'impiego della sola batteria ZEBRA oltre ad un'efficienza superiore.

In conclusione si può dire che l'accoppiamento ZEBRA-supercondensatori incrementa l'efficienza, la percorrenza, l'accelerazione e la capacità di recuperare energia dalla frenata rigenerativa in un veicolo elettrico. Quando queste batterie lavorano in accoppiata ai supercondensatori l'auto elettrica si comporta bene tanto quanto un'auto con batteria Li-ion. Tuttavia, il costo di una sistema con batteria ZEBRA è inferiore, includendo anche i supercondensatori e il convertitore DC/DC. Questa batteria inoltre dura di più rispetto alle Li-ion. L'unico inconveniente di questo sistema è la mancanza della capacità di recuperare energia in frenata durante le discese. Tuttavia, in un funzionamento in piano, si sono ottenuti ottimi risultati.

5. INNOVAZIONE DELLA TECNOLOGIA NELLA BATTERIA

In questi ultimi anni la richiesta di fonti di alimentazioni portatili che garantiscano una buona energia e potenza specifica e allo stesso tempo permettano di accumulare grandi quantità di energia elettrica garantendo una lunga durata, sta notevolmente spingendo la ricerca e lo sviluppo di nuove tecnologie di batterie e nel miglioramento di quelle già esistenti. È per questo che di seguito si è voluto introdurre alcune innovazioni molto promettenti nel settore dell'accumulo energetico elettrochimico.

5.1 Batterie agli ioni di sodio: seria alternativa alle batterie agli ioni di litio

Grazie ad una ricerca di un team francese, per la maggior parte costituito da ricercatori del CERN e del CEA all'interno di RS2E, una rete di ricerca francese sull'accumulo di energia elettrochimica, si è riusciti a progettare una tecnologia alternativa alle batterie agli ioni di litio. I ricercatori, infatti, sono riusciti a sviluppare un primo prototipo di batteria che fa uso degli ioni di sodio (Na-ion) nel formato standard "18650" (Figura 5.1). Il principale vantaggio è dato dal fatto che il sodio risulta un elemento molto più abbondante nella terra e con un costo molto minore rispetto al litio. Queste batterie, allo stato di sviluppo attuale, rappresentano una possibile alternativa specialmente per applicazione dove il peso (il sodio pesa circa il doppio rispetto al litio) e l'energia specifica sono di minore importanza, come ad esempio nello stoccaggio di energie rinnovabili intermittenti come l'eolico o solare.



Fig. 5.1 Batteria Na-ion nel formato standard "18650"

L' utilizzo del sodio nelle batterie non rappresenta una novità assoluta infatti già nel 1980 ci furono delle prime applicazioni. Tuttavia fu preferito il litio al sodio in quanto permetteva di ottenere, in primo momento, prestazioni migliori e perciò questa tecnologia venne accantonata. Ma come già anticipato il litio ha un inconveniente importante in quanto è piuttosto raro sul nostro pianeta (sulla crosta terrestre si trova il 2,6% di sodio rispetto a malapena lo 0,06% del litio) e dunque molto costoso ed è per questo che l'interesse si è direzionato nuovamente all'utilizzo del sodio (ioni di sodio) nelle batterie.

Alla base del funzionamento delle batterie agli ioni di sodio vi è un comportamento molto simile alle batterie agli ioni di litio, infatti gli ioni di sodio, nel corso di ogni ciclo di carica e scarica, si spostano in un liquido da un elettrodo all'altro senza modificare in alcun modo la struttura dei materiali costituenti gli elettrodi, e questo grazie alla struttura cristallina di quest'ultimi (figura 5.2)

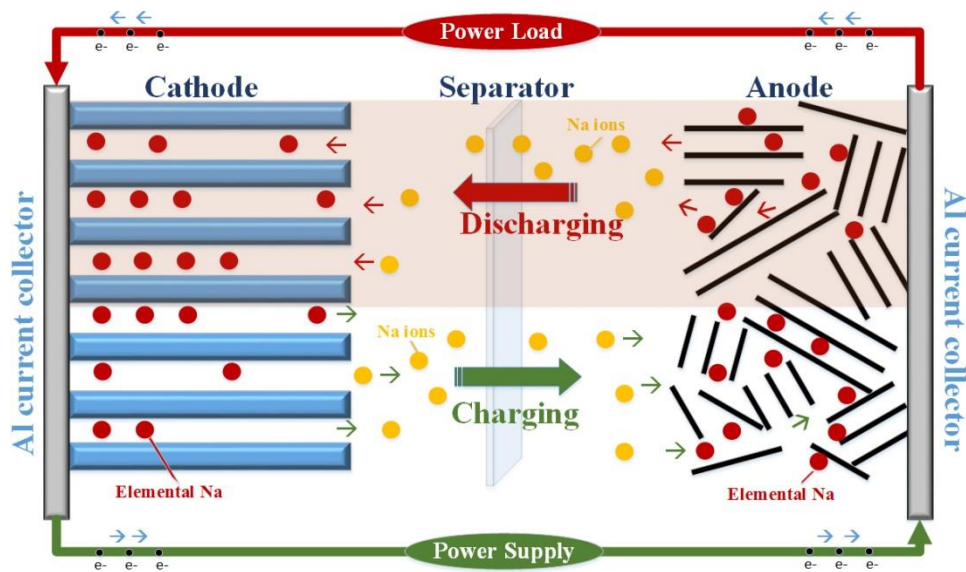


Fig. 5.2 *Rappresentazione schematica del funzionamento di una batteria Na-ion*

La batteria è costituita da due elettrodi, un anodo e un catodo. L'anodo nella maggior parte delle batterie Li-ion è costituito da grafite. In essa gli ioni di litio possono essere facilmente inseriti tra gli strati costituenti la struttura della grafite a causa delle loro piccole dimensioni. Nelle batterie Na-ion, gli ioni di sodio non possono passare attraverso gli strati in modo reversibile a causa delle loro maggiori dimensioni. Gli ioni di sodio si posizionano tra gli strati durante il processo di carica, ma non riescono a tornare indietro durante il processo di scarica. In particolare in anodi costituiti da grafite la capacità del sodio è molto bassa, a causa del legame debole tra sodio e carbonio. Per questo sono in fase di studio anodi costituiti da leghe metalliche fatte di antimonio (Sb), stagno (Sn), fosforo (P), germanio (Ge) e piombo (Pb). Gli anodi costituiti da queste leghe, con gli ioni di sodio formano dei complessi inorganici come Na_3Sb , Na_3Sn e Na_3P . Mentre nel caso di anodi al carbonio si formavano dei complessi organici. Con l'utilizzo di queste leghe si è in grado di ottenere capacità teoriche molto maggiori rispetto all'utilizzo del carbonio (amorfo). Tuttavia queste leghe portano a grandi variazioni di volume che possono causare fratture e dislocazioni, che portano all'incapacità di accettare ioni di sodio. Dunque se non controllati, questi cambiamenti di volume possono ridurre il ciclo di vita della batteria. Per quanto riguarda il catodo, si stanno sviluppando dei nuovi materiali per sostituire i materiali contenenti litio nelle batterie Li-ion. Una possibilità è quella di sostituire il catodo litio-ossido di cobalto con un catodo sodio-ossido di cobalto.

L'elettrolita inizialmente utilizzato in queste batterie era una soluzione acquosa di solfato di sodio, successivamente si utilizzò una soluzione più solubile, il perclorato di sodio.

Ritornando ora al prototipo di batteria Na-ion in formato "18650", si sono ottenuti dei buoni risultati sia per quanto riguarda l'energia specifica, con un valore di 90 Wh/kg, sia per il numero di cicli di carica/scarica ottenuti e cioè oltre 2000 cicli senza un significativo calo di prestazioni, che sicuramente rappresentano un ottimo traguardo considerando che con le batterie agli ioni di litio si arriva a circa la metà del numero di cicli.

Tra gli svantaggi di questa tecnologia vi è un peso maggiore rispetto alle Li-ion, tuttavia l'enorme vantaggio in termini economici oltre all'elevata disponibilità del sodio ne garantirebbe una notevole diffusione. [44,45]

5.2 Batterie litio-aria

La batteria litio-aria (Li-air) è una tipologia di batteria metallo-aria che tramite l'ossidazione del litio all'anodo e la riduzione dell'ossigeno al catodo permette di indurre un flusso di corrente. Originariamente questa tecnologia fu proposta già nel 1970 come una possibile fonte di alimentazione per veicoli elettrici grazie alla sua enorme energia specifica teorica. Tuttavia solo negli anni 2000, grazie al progresso tecnologico dei materiali ed ad una notevole crescita della domanda di energia rinnovabile, l'interesse verso queste batterie ritornò.

La caratteristica principale di queste batterie è la possibilità teorica di raggiungere livelli di energia specifica estremamente elevati. Infatti si possono raggiungere valori teorici di circa 12 kWh/kg, comparabile con l'energia specifica teorica della benzina (circa 13 kWh/kg). Ma anche se nella pratica si raggiungeranno valori pari a un quarto dell'energia specifica teorica, grazie alla migliore efficienza del motore elettrico (90%), ne risulterebbe una soluzione competitiva considerando l'efficienza ridotta (25-30%) del motore a combustione interna. Dunque con le batterie Li-air si potrebbero raggiungere valori di energia specifica decisamente superiori (da 5 a 10 volte) rispetto alle batterie agli ioni di litio. Tuttavia questa tecnologia, oggi, presenta ancora notevoli limitazioni anche se negli ultimi anni si sono ottenute notevoli migliorie; in particolare queste batterie allo stato di sviluppo attuale, necessitano di ossigeno puro per il funzionamento e dunque sono necessari dispositivi appositi per il filtraggio dell'aria che comportano una riduzione di circa il 30% dell'energia prodotta. L'utilizzo dell'ossigeno puro è dovuto al fatto che alcuni elementi che compongono l'aria che respiriamo, come l'azoto e il biossido di carbonio, possono danneggiare l'elettrodo metallico. Un altro problema è rappresentato dalla cosiddetta morte improvvisa della batteria. Il litio e l'ossigeno possono formare un film di perossido di litio che produce una barriera, la quale impedisce il movimento degli elettroni e determina una riduzione improvvisa della capacità di immagazzinare energia della batteria. Per arginare questo problema si sta sperimentando l'uso di additivi per prevenire la formazione del film. Un'altra limitazione deriva dal numero di cicli di carica/scarica piuttosto limitato, anche se in quest'ultimo caso progressi significativi sembrano essere stati fatti.

Come per le batterie Li-ion, anche le batterie litio-aria durante il loro funzionamento sono caratterizzate da un movimento, attraverso l'elettrolita, di ioni di litio tra l'anodo e il catodo (figura 5.3)

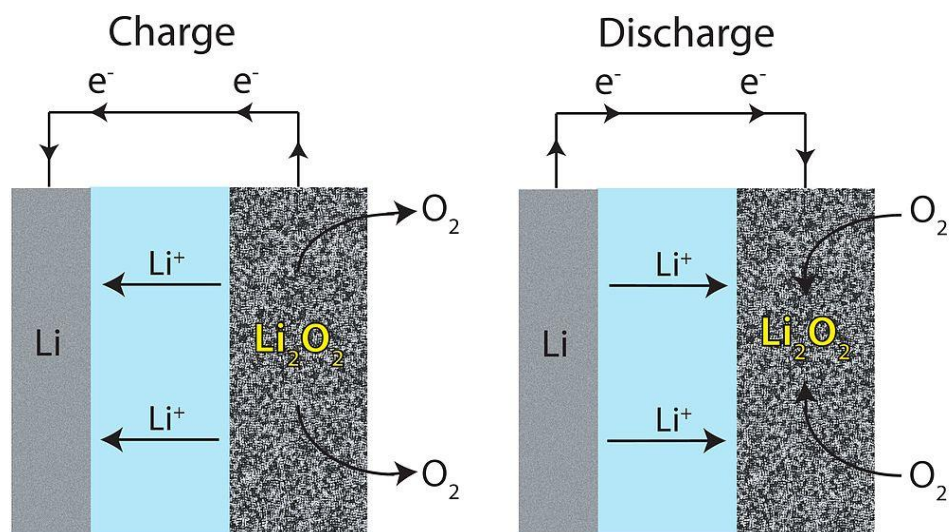


Fig.5.3 Schematizzazione processo di carica/scarica batteria Li-air

Durante il processo di scarica, gli elettroni seguono il circuito esterno fornendo l'energia elettrica, mentre gli ioni di litio migrano, attraverso l'elettrolita (in questo caso non acquoso), al catodo dove reagiscono con l'ossigeno proveniente dall'esterno e con gli elettroni in arrivo, formando dei prodotti di scarica, tipicamente il perossido di litio (Li_2O_2). Durante il processo di carica avviene il processo inverso, dove atomi di litio metallico e ossigeno vengono rigenerati, rimuovendo i prodotti di scarica precedentemente formati per evitare un soffocamento della cella dopo alcuni cicli di scarica/carica; i pori dell'elettrodo infatti potrebbero intasarsi a causa di questi prodotti e portare a reazioni collaterali indesiderate. Gli elementi ottenuti durante le reazioni possono variare a seconda dell'elettrolita utilizzato, tuttavia quanto sopra descritto può essere considerato come principio base di funzionamento di queste batterie.

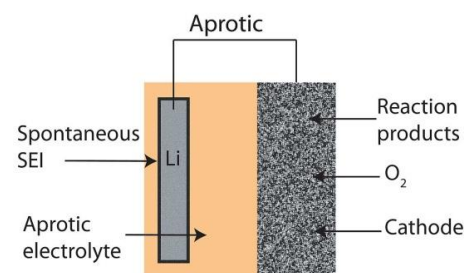
Il materiale anodico tipicamente utilizzato è il litio metallico. All'anodo, il potenziale elettrochimico forza il litio metallico a rilasciare elettroni tramite ossidazione (senza coinvolgere l'ossigeno al catodo). Il litio metallico però può portare ad alcuni effetti collaterali. Ad esempio, durante i processi di scarica e carica, in una cella con elettrolita non acquoso, strati di sali di litio precipitano sull'anodo, eventualmente coprendolo e formando una barriera tra il litio e l'elettrolita. Questa barriera inizialmente impedisce la corrosione, ma può portare ad una riduzione della cinetica di reazione tra l'anodo e l'elettrolita. Questo cambiamento chimico all'interfaccia solido-elettrolita provoca una variazione della corrente da un punto all'altro della superficie dell'elettrodo, favorendo la crescita di dendriti che possono portare a un cortocircuito. Nel caso di una cella con elettrolita acquoso i principali problemi derivano dall'elevata reattività del litio metallico con l'acqua, proprio per questo viene posto uno strato protettivo (ad esempio di materiale ceramico vetroso) sull'elettrodo negativo.

Considerando ora il materiale catodico, per esso si utilizza tipicamente un substrato di carbonio mesoporoso con metalli catalizzatori che migliorano la cinetica del processo di riduzione che si ha al catodo e ne aumentano la capacità specifica. Al catodo, durante la carica, l'ossigeno dona elettroni al litio tramite riduzione. Diversi metalli catalizzatori sono in fase di test come per esempio manganese, cobalto, platino, argento o un miscela di cobalto e manganese. La scelta del materiale catodico risulta fondamentale in quanto da essa dipendono fortemente le prestazioni della batteria; ciò è dovuto al fatto che quasi tutta la caduta di tensione avviene al catodo. A seconda del materiale utilizzato le batterie litio-aria presentano una tensione per cella compresa tra i 1.7-3.2V.

Per quanto riguarda l'elettrolita impiegato è possibile distinguere quattro diverse tipologie secondo i quali è possibile classificare le batterie Li-air. È possibile distinguere dunque batterie litio-aria con:

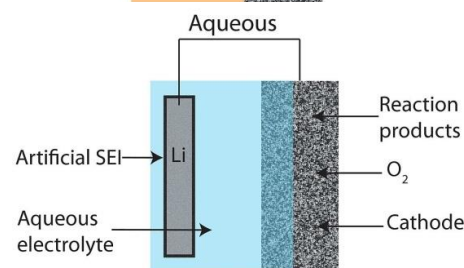
- Elettrolita *non acquoso*

Viene utilizzato dell'ossigeno gassoso come catodo per cui è necessario aggiungere al catodo composti costituenti da carbone e catalizzatore, mentre per l'anodo viene utilizzato del litio di metallo.



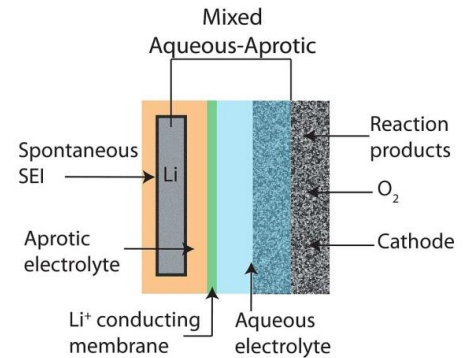
- Elettrolita *acquoso*

Si prevede l'utilizzo di un anodo metallico ricoperto da uno strato protettivo. Presenta dei sali di litio disciolti in acqua. A seconda che l'elettrolita sia basico o acido si ottengono meccanismi di reazioni diversi.



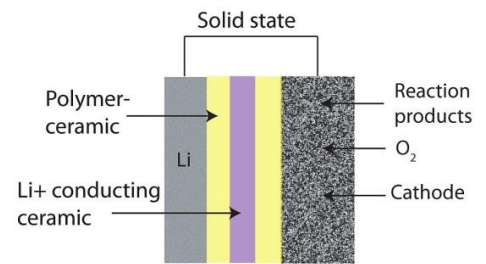
- Elettrolita *ibrido, acquoso/non acquoso*

Presente membrana protettiva come divisorio tra le due diverse soluzioni che costituiscono l'elettrolita. Sono stati introdotti molti tipi di membrana a doppio strato protettivo per migliorare il trasferimento di carica degli ioni di litio tra litio metallico ed elettrolita acquoso.



- Elettrolita allo stato *solido*

L'elettrolita consiste in una membrana conduttiva di ioni di litio di materiale ceramico o vetro-ceramico. L'anodo è costituito da litio metallico e il catodo da carbone poroso. Tipicamente, catodo e anodo sono separati dall'elettrolita da un composto polimero-ceramico che migliora il trasferimento di carica all'anodo. Lo svantaggio principale dell'elettrolita allo stato solido è la bassa conducibilità. Tuttavia garantisce un ottimo fattore di sicurezza.



Allo stato attuale sembra che le batterie litio-aria utilizzando elettrolita non acquoso siano in vantaggio rispetto alle altre.

Di notevole interesse sono stati i risultati ottenuti da un gruppo di ricercatori dell'università di Cambridge [16], che ha realizzato un prototipo di batteria litio-aria dotata di maggiore capacità, di una maggiore efficienza energetica e di una maggiore stabilità rispetto ai dispositivi esistenti. In particolare la nuova batteria è stata in grado di raggiungere circa 2000 cicli di carica/scarica con un'efficienza energetica del 93.2%. Un notevole miglioramento è stato ottenuto utilizzando un elettrodo di grafene come catodo. Si tratta di una batteria litio-aria con elettrolita non-acquoso, anodo di litio metallico, un elettrodo di *ossido di grafene* (leggero, conduttivo ed elevata porosità), in cui viene poi aggiunto come additivo dello ioduro di litio e come solvente del dimetossietano (etere liquido incolore utilizzato come solvente aprotico) per permettere la formazione/rimozione reversibile di cristalli di *idrossido di litio* ($LiOH$) durante la scarica/carica, a differenza della formazione di perossido di litio (Li_2O_2) nelle celle Li-air standard. La cella, inoltre, è in grado di tollerare grandi concentrazioni di acqua che insieme allo ioduro di litio permette di ottenere un impatto decisivo sulla natura chimica dei prodotti che si formano durante la fase di scarica e sulle prestazioni della batteria. In particolare, durante la fase di scarica, l'idrossido di litio si forma sull'elettrodo di grafene in presenza di un mediatore, lo ioduro di litio, e di acqua. Durante la fase di carica l'idrossido di litio precedentemente formatosi viene rimosso in modo da evitare un soffocamento della cella.

Con questa ricerca dunque si è dimostrando un grande passo avanti di questa tecnologia, tuttavia gli stessi ricercatori affermano che ci vorranno ancora molti anni (10 anni) prima di poter vedere le prime batterie litio-aria commerciali. [15,16,46,47]

5.3 Batterie agli ioni di litio e grafene

Il grafene, come già descritto al paragrafo 4.4.2, consiste in un foglio di atomi di carbonio legati insieme in un modello reticolare a nido d'ape (figura 5.4) ed è riconosciuto come il “materiale delle meraviglie” grazie alle sue notevoli proprietà. È un ottimo conduttore di energia elettrica e termica, estremamente leggero, chimicamente inerte e flessibile con un grande area superficiale.

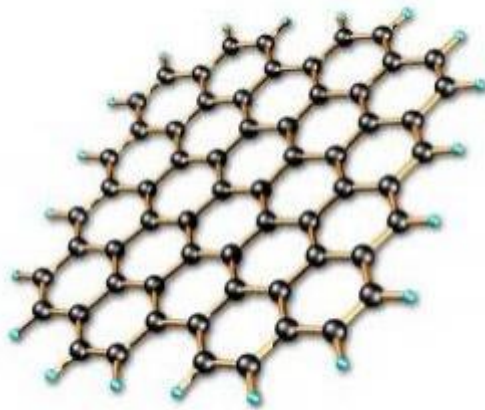


Fig. 5.4 *Struttura del grafene*

Nel campo delle batterie, l'utilizzo del grafene negli elettrodi ha permesso di ottenere notevoli migliorie. Il grafene, infatti, permette di ottenere batterie più leggere, resistenti, adatte allo stoccaggio di grandi quantità di energia e tempi di ricarica più ridotti. Inoltre permette di migliorare i valori di energia specifica. Tali migliorie possono essere ottenute introducendo del grafene all'anodo, ad esempio, di una batteria agli ioni di litio e sfruttando le sue caratteristiche di conduttività e la maggiore area superficiale disponibile.

Si è anche scoperto che un ulteriore miglioramento delle prestazioni della batterie può essere ottenuto dall'utilizzo di materiali ibridi (grafene e altro composto). Per esempio l'accoppiamento ossido di vanadio (VO_2) e grafene, può essere usato nel catodo di una batteria Li-ion permettendo una carica/scarica rapida e una grande durata. In questo caso, l'ossido di vanadio offre l'elevata capacità energetica ma una ridotta conducibilità elettrica, che può essere migliorata con l'aggiunta del grafene ottenendo così un materiale ibrido che permette di avere sia una buona capacità che un' eccellente conducibilità.

Di particolare interesse è l'utilizzo, in una batteria agli ioni di litio, del Silicio come materiale anodico con impiego del grafene per migliorarne la stabilità. Il silicio (Si), infatti, in questi ultimi anni sta ricevendo una particolare attenzione come materiale attivo dell'anodo impiegabile nelle prossima generazione di batterie agli ioni di litio, a causa della sua elevata capacità gravimetrica teorica (circa 4000 mAh/g). Tuttavia, l'ampia variazione di volume del silicio che si verifica durante i cicli di carica/scarica, causa di fratture meccaniche e perdita del contatto elettrico tra le particelle, ne limita l' applicazione in quanto comporta a una riduzione della densità di energia e del ciclo di vita della batteria. A tal proposito è di notevole interesse la ricerca di Yuzhang Li et al. [17], secondo la quale mediante l'utilizzo del grafene su particelle di silicio di dimensioni micrometriche (costo minore rispetto alle nanoparticelle di Si), si è riusciti ad ottenere un anodo al silicio stabile contenendo le variazioni di volume e mantenendo delle buone caratteristiche della batteria durante i cicli di carica/scarica. Più precisamente si tratta di un metodo per incapsulare micro particelle di Si ($\sim 1\text{-}3\mu\text{m}$) utilizzando una gabbia di grafene multistrato. Grazie alle proprietà meccaniche del grafene di resistenza e flessibilità, le microparticelle possono

espandersi e fratturarsi all'interno della gabbia, pur mantenendo la connettività elettrica sia tra le particelle che a livello dell'elettrodo. Inoltre, la gabbia di grafene chimicamente inerte forma una stabile interfaccia solido-elettrolita, riducendo il consumo irreversibile di ioni di litio e aumentando l'efficienza della batteria.

In figura 5.5a è possibile osservare la microparticella di silicio dopo una serie di cicli di carica/scarica senza l'utilizzo della gabbia di grafene. Come si può notare risulta fratturata e viene perso il contatto elettrico. Le nuove superfici delle particelle di Si formatesi a causa della frattura meccanica, reagiscono con l'elettrolita fino a formare all'interfaccia solido-elettrolita uno strato spesso e ionicamente isolante. Ciò comporta ad un decadimento delle prestazioni delle batterie. In figura 5.5b viene invece utilizzata la gabbia di grafene. Questa conferisce alle particelle di silicio la sua resistenza meccanica, conducibilità elettrica e la stabilità chimica. La flessibilità meccanica della gabbia limita la violenta espansione e le fratturazione delle microparticelle, mantenendo intatto il contatto elettrico che collega le particelle fratturate. Inoltre l'interfaccia solido-elettrolita formata sulla superficie della gabbia di grafene riduce le perdite irreversibili di ioni di litio con conseguente aumento dell'efficienza e della cinetica di trasferimento della carica in superficie.

Quanto appena descritto, non è limitato al solo silicio, in quanto questo approccio può essere esteso per includere tanti altri materiali. Si potrebbe dunque migliorare le prestazioni delle batterie sfruttando però materiali di minor costo grazie all'incapsulamento mediante una gabbia di grafene. [17,48,49]

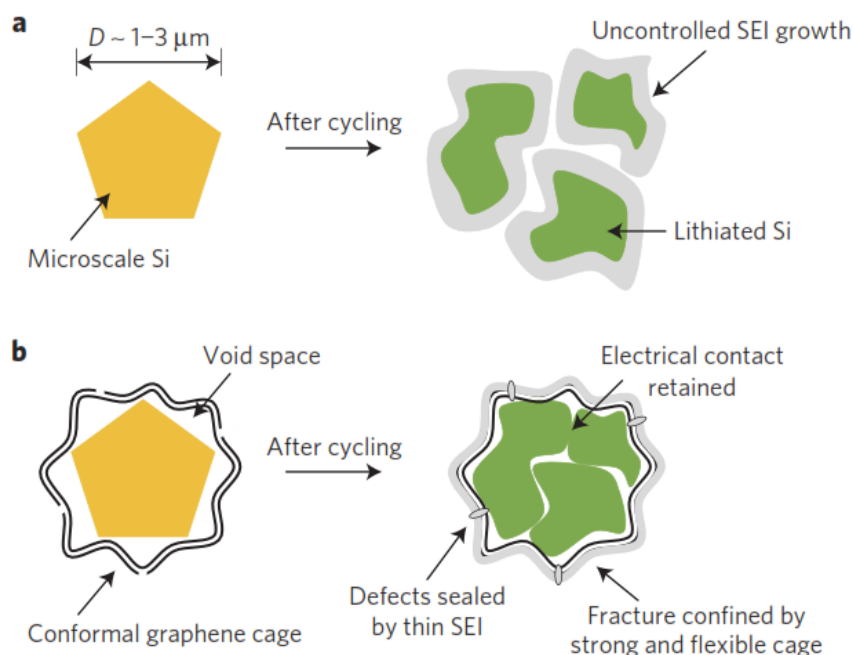


Fig. 5.5 Schematizzazione fratturazione microparticelle di Si senza gabbia di grafene (a) e con l'applicazione della gabbia di grafene (b)

CONCLUSIONI

Da quanto finora esposto è stato possibile rendersi conto della grande quantità di tecnologie e modalità con cui è possibile immagazzinare l'energia elettrica al fine di permettere il suo utilizzo in mobilità e non. Naturalmente ci si è limitati all'analisi di solo alcune di queste, incentrando l'attenzione sugli accumulatori di energia che nella storia e ancora oggi rappresentano una possibile opzione, ma evidenziando l'ampia crescita e sviluppo che in questi ultimi anni ha segnato l'enorme successo di un particolare tipo di accumulatore elettrochimico: le batterie agli ioni di litio. Vanno, tuttavia, fatte alcune considerazioni riguardanti proprio l'impiego del litio. Si è infatti già fatto notare (par. 5.1) come quest'ultimo, rispetto ad altri metalli, nella terra sia presente in quantità ridotte e per la sua grande richiesta, nell'industria mineraria, viene definito come il "petrolio bianco" (per il suo colore biancastro durante l'estrazione). Dunque dato l'enorme interesse che sta riscuotendo, in questi ultimi anni, il suo prezzo è lievitato enormemente; secondo Benchmark Mineral Intelligence, società di consulenza specializzata in metalli rari e innovazione industriali, negli ultimi tre anni il prezzo è aumentato del 60 per cento. Tale crescita è per lo più imputabile alla notevole aumento nella produzione di veicoli elettrici in particolar modo dell'azienda automobilistica Tesla Motors, Inc. la quale con il suo modello Tesla Model 3, alimentato mediante pacchi di batterie agli ioni di litio, punta a vendere 500mila auto elettriche entro il 2018. Anche la Cina sta spingendo fortemente su questa tipologia di veicoli e sembra puntare ad avere entro 5 anni 5 milioni di auto ecologiche e 200mila autobus elettrici. Da quanto finora esposto si può dunque comprendere come le batterie agli ioni di litio, grazie alle loro caratteristiche e a costi di produzione sempre minori (par.1.3), rappresentino il futuro prossimo dell'accumulo di energia elettrica. Tuttavia la ricerca in questo ambito è molto attiva e nuove tecnologie, come illustrato nell'elaborato, stanno testando l'utilizzo di altri materiali, di particolare interesse è l'impiego del sodio e stanno migliorando altre forme di accumulo non elettrochimico come i supercondensatori. In questo modo vengono fornite delle possibili alternative, seppur nel lungo periodo, alla ormai consolidata tecnologia a base di litio.

Questa grande impiego di batterie ricaricabili è strettamente collegato ai processi di recupero e smaltimento di queste. Infatti una volta che la batteria, a prescindere dalla tecnologia utilizzata, risulta esaurita sono necessari appositi processi affinché i materiali impiegati non rappresentino una fonte di inquinamento e per un possibile loro riutilizzo. Da un punto di vista ambientale le batterie agli ioni di litio, tra quelle disponibili commercialmente, sono considerate le più sostenibili ma ciò non vuol dire che siano esenti di componenti più o meno tossici. Perciò è fondamentale che oltre ad uno sviluppo che porti ad un miglioramento delle prestazioni della batteria vi sia parallelamente un'ottimizzazione delle procedure di raccolta e trattamento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] David Linden – Thomas B. Reddy, *Handbook of Battery* Third Edition, Mc-Graw Hill, 2001
- [2] Michael Root, *The TAB Battery Book: An In-Depth Guide to Construction, Design, and Use*, Mc-Graw Hill, 2011
- [3] Ruud Kempener - Eric Borden, *Battery storage for renewables: market status and technology Outlook*, International Renewable Energy Agency (IRENA), 2015
- [4] Sustainable Energy Ireland (SEI), *Hybrid Electric and Battery Electric Vehicles: Technology, Costs and Benefits*, Novembre 2007
- [5] Marcy Lowe – Saori Tokuoka – Tali Trigg – Gary Gereffi, *Lithium-ion Batteries for Hybrid and All-Electric Vehicles: the U.S. Value Chain*, Center on Globalization, Governance & Competitiveness Duke University, 2010
- [6] Andreas Dinger – Ripley Martin – Xavier Mosquet – Maximilian Rabl - Dimitrios Rizoulis - Massimo Russo – George Sticher, *Batteries for Electric Cars: Challenges, Opportunities, and the Outlook to 2020*, The Boston Consulting Group, Inc. , 2010
- [7] Naoki Nitta – Feixiang Wu – Jung Tae Lee – Gleb Yushin, Art. *Li-ion battery materials: presents and future*, Elsevier, Giugno 2015
- [8] Hartmut Popp – Joseph Attia – Federique Delcorso – Atanaska Trifonova, Art. *Lifetime analysis of four lithium ion batteries for (plug-in) electric vehicle*, Transport Research Arena, 2014
- [9] Cord-H. Dustmann, Art. *Advances in ZEBRA batteries*, Elsevier, 2004
- [10] Hydro-Québec, *Electric Vehicle Charging Stations: Technical Instalation Guide*, 2015
- [11] e-Station, *Guida al Servizio di ricarica*, 2014
- [12] John Miller, *A brief history of supercapacitors*, Batteries & Energy Storage, 2007
- [13] Giovanni Pede, *Il Supercondensatore*, Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA)
- [14] Juan Dixon – Ian Nakashima - Eduardo F. Arcos – Micah Ortuzar, Art. *Electric Vehicle Using a Combination of Ultracapacitors and ZEBRA Battery*, IEEE Transactions on Industrial Electronics, Aprile 2010
- [15] Maria Montanino - Pier Paolo Prosini, *Batterie metallo-aria: stato dell'arte e prospettive*, Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA), 2013
- [16] Tao Liu – Michal Leskes, Wanjing Yu – Amy J. Moore, Lina Zhou – Paul M. Bayley – Gunwoo Kim – Clare P. Grey, Art. *Cycling Li-O₂ Batteries via LiOH Formation and Decomposition*, Science, 2015
- [17] Yuzhang Li – Kai Yan – Hyun-Wook Lee – Zhenda Lu – Nian Liu – Yi Cui, Art. *Growth of conformal grapheme cages on micrometer-sized silicon particles as stable battery anodes*, Nature Energy, 2016

SITOGRAFIA

- [18] <http://www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory/Volta.html>
- [19] <http://www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory/Daniell.html>
- [20] http://batteryuniversity.com/learn/article/comparing_the_battery_with_other_power_sources
- [21] http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets
- [22] <http://www.freedoniagroup.com/brochure/33xx/3309smwe.pdf>
- [23] <http://www.rechargebatteries.org/knowledge-base/market>
- [24] <http://www.qualenergia.it/articoli/20150325-batterie-al-lito-calo-prezzi-oltre-le-previsioni-siamo-ai-livelli-previsti-il-2020>
- [25] https://en.wikipedia.org/wiki/Rechargeable_battery
- [26] http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_definitions
- [27] <http://www.mpoweruk.com/performance.htm>
- [28] http://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries
- [29] <http://www.mpoweruk.com/life.htm>
- [30] <http://spazioinwind.libero.it/spray/PDF/Batterie%20al%20piombo.pdf>
- [31] http://batteryuniversity.com/learn/article/lead_based_batteries
- [32] http://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries
- [33] http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [34] http://batteryuniversity.com/learn/article/all_about_chargers
- [35] http://batteryuniversity.com/learn/article/electric_vehicle_ev
- [36] http://batteryuniversity.com/learn/article/hybrid_electric_vehicles_and_the_battery
- [37] http://www.afdc.energy.gov/vehicles/electric_batteries.html
- [38] https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium-ion_battery
- [39] <http://www.greenplanner.it/2015/03/06/batterie-con-tecnologia-sodio-nichel-applicazioni-e-vantaggi/>
- [40] https://en.wikipedia.org/wiki/Charging_station
- [41] http://batteryuniversity.com/learn/article/whats_the_role_of_the_supercapacitor
- [42] <http://www.graphene-info.com/graphene-supercapacitors>
- [43] <https://www.qut.edu.au/news/news?news-id=81659>
- [44] <http://www2.cnrs.fr/en/2659.htm>
- [45] <http://www.faradion.co.uk/technology/sodium-ion-technology/>
- [46] http://www.lescienze.it/news/2015/11/02/news/batterie_litio_ossigeno-2828935/
- [47] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium%E2%80%93air_battery
- [48] <http://graphenewholesale.com/graphene-battery/>
- [49] <http://www.graphene-info.com/graphene-batteries>

ELENCO FIGURE

-0.1- Pila voltaica	1
-0.2- Schematizzazione di una pila Daniell	1
-1.1- Fattori di selezione della batteria.....	5
-1.2- Schema rete elettrica con accumulo di energia	8
-1.3- Flusso semplificato di energia in una rete elettrica con e senza accumulo di energia nel corso di una giornata intera	8
-1.4- Distribuzione tecnologie batterie.....	10
-1.5- Ricavi mercato globale delle batterie al litio.....	11
-1.6- Distribuzione mercato globale delle batterie al litio in funzione delle applicazioni	11
-2.1- Componenti base e funzionamento cella elettrochimica durante la fase di scarica	14
-2.2- Componenti base e funzionamento cella elettrochimica durante la fase di carica.....	14
-2.3- Andamento capacità e resistenza interna in funzione del numero di cicli carica/scarica.....	17
-2.4- Impedenza batteria	17
-2.5- Componenti di una cella.....	17
-2.6- Andamento tensione alla variare della temperatura	18
-2.7- Perforazione del separatore a causa della crescita di dendriti	23
-2.8- Relazione tra numeri di cicli e DoD	25
-3.1- Piastre piane	27
-3.2- Piastre tubolari.....	27
-3.3- Schematizzazione elettrodo	28
-3.4- Batteria piombo-acido	28
-3.5- Processo carica/scarica batteria al piombo-acido	29
-3.6- Caratteristiche di carica/scarica batteria piombo-acido.....	29
-3.7- Struttura interna batteria SLI.....	31
-3.8- Struttura interna batteria per trazione	31
-3.9- Batteria sigillata AGM	32
-3.10- Sezione trasversale di una cella Ni-Cd cilindrica.....	34
-3.11- Sezione trasversale cella Ni-MH cilindrica.....	36

-3.12- Curva di scarica batteria Li-ion utilizzando come elettrodo negativo coke o grafite.....	38
-3.13- Struttura grafite.....	38
-3.14- Scambio di ioni di litio durante processo di carica/scarica	40
-3.15- Andamento ioni di litio.....	40
-3.16- Struttura stratificata e struttura tridimensionale materiali elettrodo positivo.....	40
-3.17- Andamento elettroni e meccanismo chimico di intercalazione.....	41
-3.18- Sezione trasversale cella Li-ion cilindrica.....	42
-3.19- Li-ion nel formato 18650	42
-3.20- Struttura cella Li-Poly	42
-3.21- Cella Li-Poly disponibile commercialmente	42
-3.22- Processo di carica a tensione costante	44
-3.23- Processo di carica a tensione costante con limitazione corrente	44
-3.24- Processo di carica a corrente costante	45
-3.25- Processo di carica a corrente/tensione costante.....	45
-3.26- Termine di carica basato sulla tensione della batteria	46
-3.27- Termine di carica basato sulla temperatura della temperatura	46
-4.1- Camille Jenatzy sulla “Jamais Contente”	47
-4.2- Detroit electrica	47
-4.3- Configurazione veicoli HEV	49
-4.4- Configurazione veicoli PHEV	50
-4.5- Componenti principali di un veicolo BEV	52
-4.6- Configurazioni veicolo BEV con unico motore o motori separati.....	52
-4.7- Modulo batterie Li-ion nel formato 18650.....	53
-4.8- Implementazione sistema alimentazione veicolo elettrico.....	54
-4.9- Struttura catodo LCO	54
-4.10- Struttura catodo LMO	55
-4.11- Struttura catodo LFP	57
-4.12- Struttura anodo LTO	59

-4.13- Strttura cella e reazioni principali batteria ZEBRA	62
-4.14- Valori di tensione della cella durante sovraccarica, normale funzionamento e sovraccarica.....	63
-4.15- Celle ZEBRA	63
-4.16- Batteria ZEBRA SoNick tipo Z5	64
-4.17- Piastra di raffreddamento celle.....	64
-4.18- Schematizzazione sistema ZEBRA	64
-4.19- Schematizzazione sistema di trazione furgone Iveco Daily elettrico.....	65
-4.20- Autobus Irizar i2e.....	65
-4.21- Automobile elettrica Th!nk City	65
-4.22- Esempio sistema di ricarica veicolo elettrico	66
-4.23- Struttura supercondensatore	68
-4.24- Formazione del doppio strato elettrico all'interfaccia dei due elettrodi.....	69
-4.25- Doppio strato elettrico	69
-4.26- Curva di scarica supercondensatore	70
-4.27- Ripartizione corrente con accoppiamento batteria/supercondensatore	70
-4.28- Tempi di carica/scarica batteria e supercondensatore	71
-4.29- Veicolo elettrico	73
-4.30- Pacco di supercondensatori	73
-4.31- Diagramma di blocco circuito di potenza.....	73
-4.32- Andamento potenza senza (a) e con(b) supercondensatori	74
-5.1- Batteria Na-ion nel formato standard "18650".....	75
-5.2- Rappresentazione schematica del funzionamento di una batteria Na-ion.....	76
-5.3- Schematizzazione processo di carica/scarica batteria Li-air	77
-5.4- Struttura del grafene	80
-5.5- Schematizzazione fatturazione micro particelle di Si senza di grafene (a) e con l'applicazione dela gabbia di grafene (b)	81