

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA
MECCATRONICA

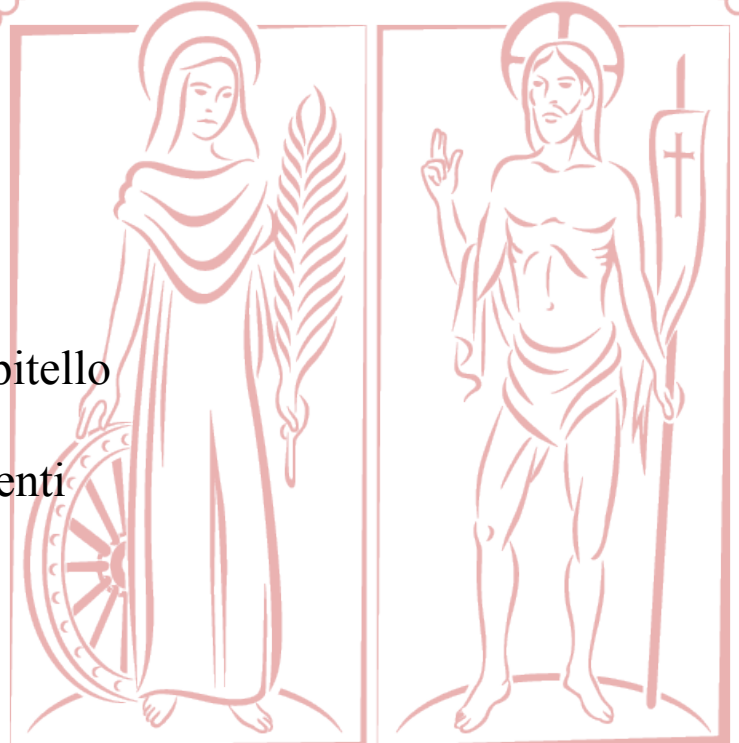
ANNO ACCADEMICO: 2011/2012

SUPERCONDENSATORI

Tecnologie e applicazioni

LAUREANDO: Nicola Capitello

RELATORE: Prof. Paolo Tenti



MCCXXII

“Non Sibi”
Non per se stessi

La saggezza acquisita fin qui
dovrebbe essere usata per gli altri
oltre che per se stessi.

Il club degli imperatori

Un ringraziamento speciale a tutte le persone che hanno sempre creduto
in me e che mi hanno incoraggiato anche quando la via si faceva difficile.
Un grazie a quelle persone che con il loro modo di fare mi hanno reso
quello che sono.

Nicola

INDICE

Capitolo 1: I supercondensatori	3
1.1 Introduzione	3
Capitolo 2: Supercapacitori, tecnologie di sviluppo	5
2.1 Condensatore, principio fisico	5
2.2 Doppio strato elettico	6
2.3 Struttura del supercapacitore	9
2.3.1 L'elettrodo	9
2.3.2 L'elettrolita	13
2.3.3 Il separatore	14
Capitolo 3: Caratteristiche dei supercondensatori	15
3.1 Caratteristiche del singolo supercapacitore	15
3.2 Prove d'invecchiamento dei supercapacitori	17
3.2.1 Capacità faradica	17
3.2.2 Rendimento energetico	18
3.2.3 Resistenza interna	19
3.3 Stack di supercapacitori	20
3.3.1 Divisori a resistenza	21
3.3.2 Divisori a resistenza e interruttori	21
3.3.3 Limitatori a diodi zener	21
3.3.4 Limitatori a diodi rettificatori	21
3.3.5 Circuiti di bilanciamento elettronici	22
Capitolo 4: Confronto con le altre tecnologie concorrenti e le loro applicazioni	23
4.1 Le batterie elettrochimiche	23
4.1.1 Batterie al Piombo-Acido	25
4.1.2 Batterie al Nichel	25
4.1.3 Batterie al Litio	25
4.2 Fuel cell	26
4.3 Confronto tra le tecnologie in applicazioni di trasporto	27
4.3.1 Supercapacitore	28
4.3.2 Batterie	28
4.3.3 Fuel cell	28
Capitolo 5: Controllo di sistemi a supercondensatore	31
5.1 Introduzione al controllo dei supercondensatori	31
5.2 Controllo nei sistemi a trazione ibrida	32

5.2.1 La strategia A	32
5.2.2 La strategia B	33
5.2.3 La strategia C	33
5.3 Controllo nei sistemi di generazione di energia eolica	38
Conclusioni	43
Bibliografia e sitografia	45

Capitolo 1

I supercondensatori

1.1 Introduzione

I primi esperimenti fatti su quel brevetto che verrà poi chiamato supercondensatore o electric double layer capacitor ebbero inizio nel 1957 nei laboratori della General Electric, che però non diedero molto peso alle alte capacità sviluppate dalle cariche elettriche immagazzinate nella struttura porosa del carbonio. Solo nel 1966 la Standard Oil si interessò al fenomeno, riscoperto per caso nei laboratori studiando i progetti sulle fuel cell. Non ebbe però molto successo e il brevetto fu concesso alla NEC nel 1978 e da quel momento in poi furono chiamati supercondensatori e iniziò la loro produzione per applicazioni industriali e per il backup di energia nelle memorie dei computer. Negli anni novanta, dopo aver sperimentato diversi materiali per la progettazione dei supercapacitori, si riuscirono ad ottenere componenti molto prestanti e un minor costo visto l'incremento delle vendite.



Figura 1.1.1 Supercondensatore Maxwell

Negli anni 2000 si continuò lo sviluppo del componente anche a livello industriale, tale da permettere il suo utilizzo anche negli aerei (per consentire l'apertura delle le porte in caso di emergenza).

Ad oggi sono svariati gli utilizzi dei supercondensatori, a livello industriale, nell'automotive e addirittura per l'elettronica di consumo.

Utilizzando infatti la caratteristica di elevata potenza specifica, i supercondensatori sono in grado di far fronte a grossi picchi di corrente per breve tempo, senza però aver una sensibile riduzione del rendimento energetico a causa dei continui cicli di carica e scarica. Questo li rende competitivi con le batterie perchè, seppur con diverse caratteristiche, entrambi i componenti permettono l'immagazzinamento di energia e la sua portabilità.

Il supercondensatore infatti è caratterizzato da un'elevata capacità, anche dell'ordine dei 5000 F, permette lo stoccaggio di energia a bassi livelli di tensione con un'elevata potenza specifica e con una bassa energia specifica. Sono queste le proprietà che caratterizzano il supercondensatore e che determinano il suo sviluppo a livello industriale e commerciale, sia come supporto alle batterie che come alternativa.

Capitolo 2

Supercapacitori, tecnologie di sviluppo

In questo capitolo si descrivono i principali metodi costruttivi dei supercondensatori e si fornisce una presentazione intuitiva del loro funzionamento. Per chiarezza si introduce dapprima il principio fisico di un normale condensatore per poi spiegare sommariamente quello del supercondensatore. Si descrive principalmente il supercondensatore ECDL, cioè quello più largamente usato e che si basa sul principio del doppio strato elettrico. Come verrà chiarito nel capitolo, i supercondensatori sono ancora oggetto di studio da parte di molti laboratori ed è quindi presente in letteratura una grande quantità di materiale che spazia tra i più vari metodi di costruzione. Per questo motivo di seguito saranno elencati solo i componenti e i principi fisici che ad oggi hanno maggior interesse applicativo.

2.1 Condensatore, principio fisico

I condensatori, detti anche capacitori, sono dei componenti elettrici che immagazzinano energia sotto forma di campo elettrostatico accumulando carica elettrica.

Il loro principio fisico si basa sulla presenza di due cariche di segno opposto tra due lamine, dette armature del condensatore, distanziate da un dielettrico. La presenza di queste due cariche determina un campo elettrostatico sul dielettrico e di conseguenza una differenza di potenziale tra le armature. La capacità C in Farad [F] è descritta dalla formula:

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad (2.1.1)$$

Dove q è la carica accumulata tra le armature del condensatore in coulomb [c] e ΔV è la differenza di potenziale tra le armature in Volt [V].

Esistono molti metodi di costruzione dei capacitori: tra i più utilizzati ci sono i condensatori ad armature piane e i condensatori a forma cilindrica. La figura 2.1.1 mostra i due tipi di condensatori. La loro rispettiva capacità è:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{h} \qquad C = 2\pi \epsilon_0 \epsilon_r \frac{l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (2.1.2)$$

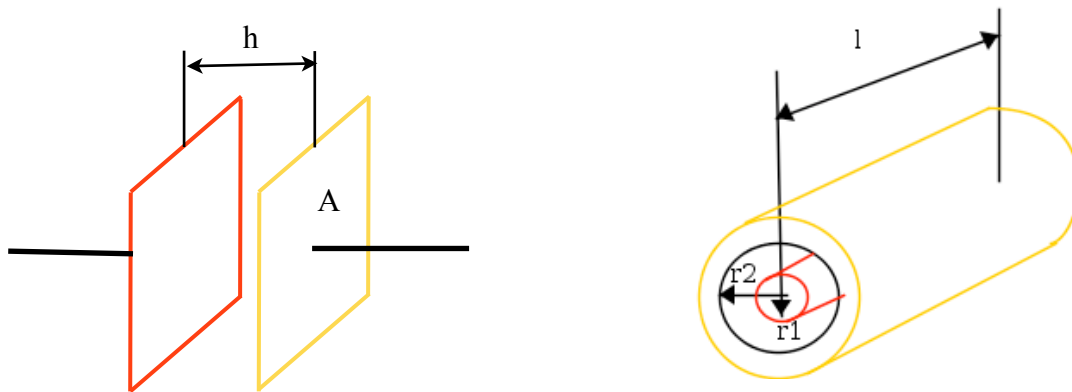


Figura 2.1.1a Schema di un condensatore a piastre parallele

Figura 2.1.1b Schema di un condensatore cilindrico

dove $\epsilon_0\epsilon_r$ è la permeabilità dielettrica del dielettrico tra le due armature, A è la superficie delle armature, h la loro distanza in un condensatore piano, l la lunghezza di un condensatore cilindrico e r1 e r2 rispettivamente i diametri delle armature cilindriche.

L'energia accumulata in un condensatore è data da:

$$U = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} QV \quad (2.1.3)$$

È quindi facile capire che aumentando la capacità C è possibile aumentare l'energia immagazzinata all'interno del condensatore. Dalle formule 2.1.2 è facile notare come all'aumentare del rapporto area su distanza tra le armature la capacità aumenta. Essendo i supercapacitori dei condensatori a capacità elevate, anche dell'ordine dei 1000 Farad, essi si basano infatti su questo principio. Utilizzando dei particolari elettrodi con diverse tecnologie costruttive viene aumentata a dismisura l'area rispetto alla distanza tra gli ioni che compongono l'elettrolita del supercapacitore.

2.2 Doppio strato elettrico

Per spiegare il principio di funzionamento del supercondensatore è bene conoscere il fenomeno del doppio strato elettrico [1] sviluppato prima da Hermann von Helmholtz e poi perfezionato da altri fisici. Esso consiste in una struttura composta da due elettrodi immersi in un liquido elettrolitico. Essendo due gli elettrodi la cella elettrochimica viene chiamata doppio strato elettrico perchè il trasferimento delle cariche avviene su entrambi gli elettrodi, uno con ioni positivi e l'altro con ioni negativi. Nel 1879 Helmholtz ipotizzò la teoria del doppio strato elettrico descrivibile con due condensatori in serie uno caricato positivamente e l'altro negativamente (figura 2.2.1 in basso). I due piatti dei condensatori corrispondevano uno all'elettrodo e l'altro allo strato di ioni adsorbito dalla superficie di adsorbimento (numero 4 in figura 2.2.1).

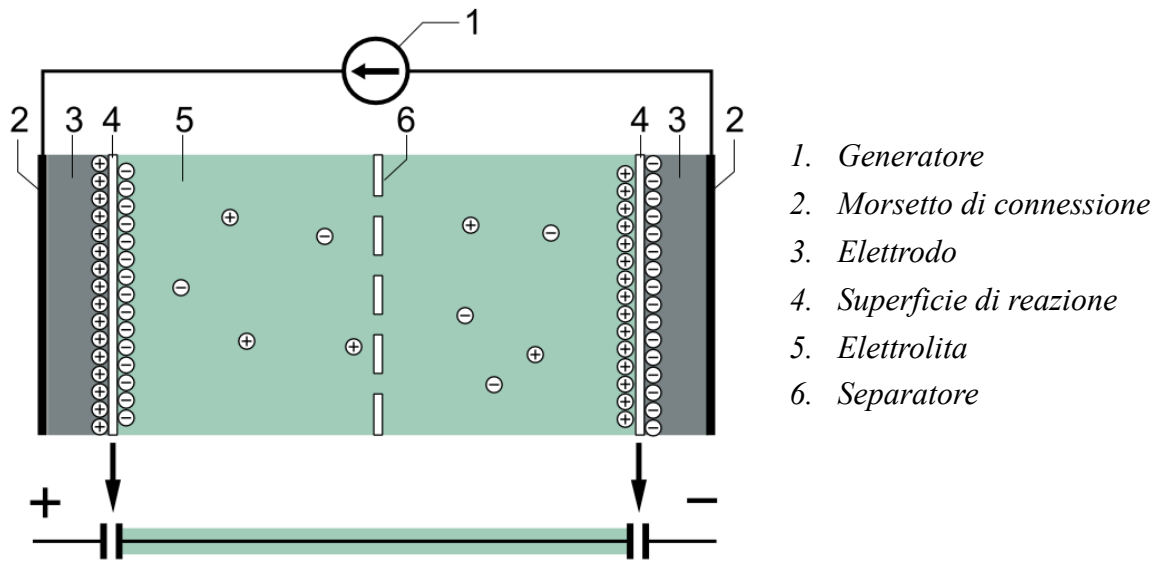


Figura 2.2.1 Doppio strato elettrico di Helmholtz

In seguito fu sviluppato il modello di Gouy-Chapman in cui si ipotizzava che all'interno del componente la caduta di tensione avesse andamento esponenziale. Quindi non era possibile ipotizzare il doppio strato elettrico come due condensatori in serie perchè le reazioni non erano sulla superficie di reazione ma diffondevano a distanze diverse dall'elettrodo, nell'elettrolita. La teoria prevedeva quindi uno strato diffuso e non adsorbito degli ioni. Con il modello di Stern e poi infine con il modello di Grahame si descrive il doppio strato con ipotesi complesse ma che portano i risultati più simili ai parametri sperimentali. In questo modello si definisce un triplo strato tra superficie dell'elettrodo e l'elettrolita per la disposizione delle cariche elettriche. Viene descritto un primo strato di Helmholtz interno dove si ha adsorbimento degli ioni sull'elettrodo in maniera specifica e quindi le interazioni sono a corto raggio (d_1 in figura 2.2.2), poi uno strato di Helmholtz esterno in cui si ha adsorbimento di ioni con interazioni a lungo raggio (d_2 in figura 2.2.2) e poi un terzo strato dove si ha diffusione degli ioni come nel modello di Gouy-Chapman per questo è anche detto strato di Gouy-Chapman. In figura 2.2.2 è mostrato il modello di Grahame in cui:

1. Rappresenta lo strato interno di Helmholtz
2. Rappresenta lo strato esterno di Helmholtz
3. Rappresenta lo strato di Gouy-Chapman
4. Sono ioni diffusi
5. Sono ioni adsorbiti in maniera specifica
6. Molecole di solvente

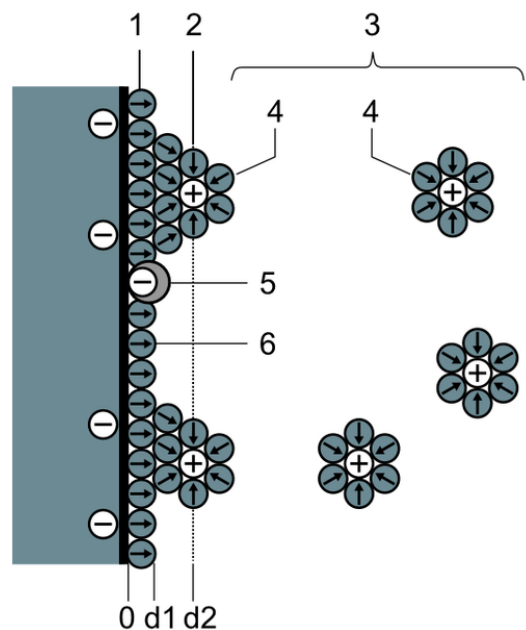


Figura 2.2.2 Struttura a doppio strato elettrico di Grahame

Il trasferimento di cariche tra l'elettrodo e gli ioni dell'elettrolita avviene nel catodo come semireazione di riduzione degli ioni, mentre nell'anodo avviene una semireazione di ossidazione. Grazie a questi modelli è possibile considerare le capacità presenti nel doppio strato elettrico e di conseguenza questo ci permette di capire cosa avviene all'interno di un supercapacitore ma soprattutto di calcolare le capacità di ogni singolo strato e quindi la capacità totale che compone il doppio strato elettrico.

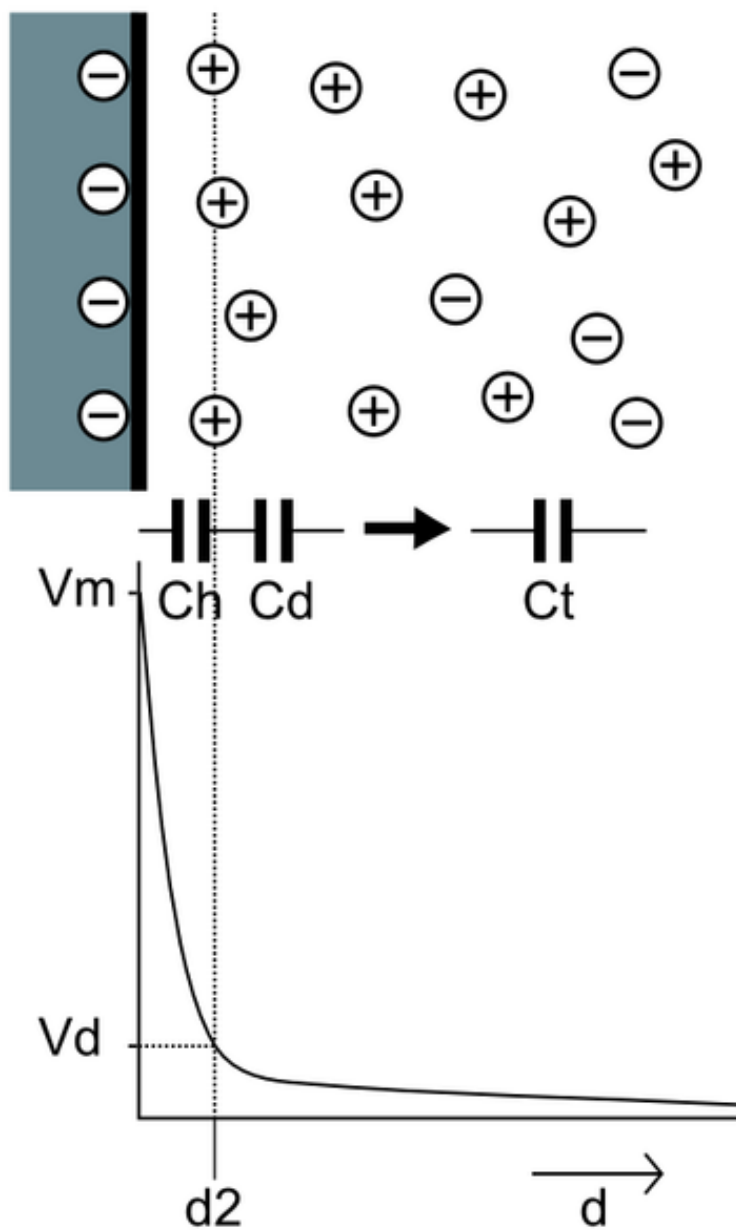


Figura 2.2.3 Capacità in un doppio strato elettrico

Esistono tutt'oggi esperimenti che utilizzano supercapacitori che non possiedono un elettrolita liquido ma un elettrolita polimerico solido come nel caso dei supercapacitori tutto-solido studiati dal CNR di Messina. In seguito verranno analizzati i maggiori elettroliti liquidi utilizzati nei supercapacitori.

2.3 Struttura del Supercapacitore

I Supercapacitori si basano sul principio del doppio strato elettrico e il loro funzionamento è basato proprio sulla costituzione di esso all'interno del componente. Essi sono composti da due elettrodi, solitamente in alluminio, rivestiti con carbonio attivo o nanotubi di carbonio per avere un'ampia superficie di scambio con l'elettrolita che è presente all'interno del componente. Tra i due elettrodi, immerso nell'elettrolita, è presente un separatore che non causa il cortocircuito dei due elettrodi ma permette il passaggio degli ioni.

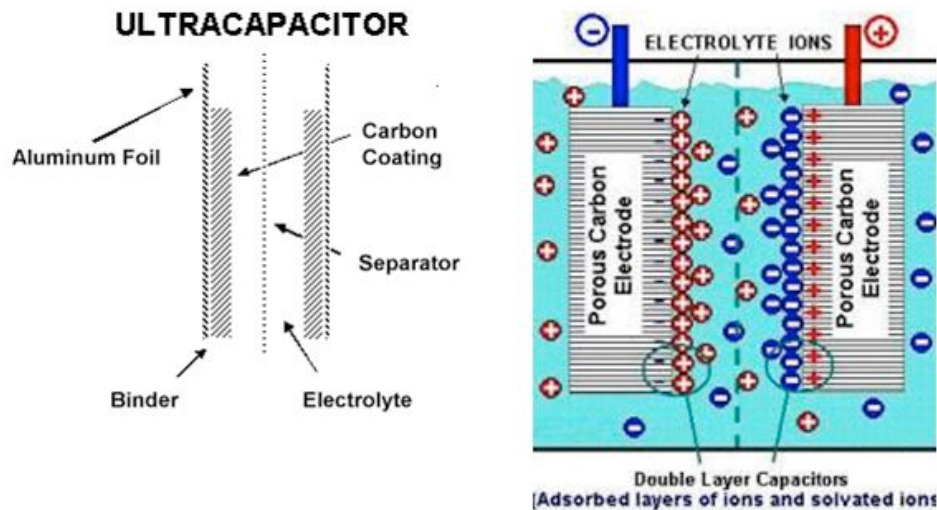


Figura 2.3.1 Schema rappresentativo di un supercapacitore

Le diverse tecnologie di studio per gli elettrodi e degli elettroliti permettono una progressione continua delle proprietà dei supercapacitori.

2.3.1 L'elettrodo

Come detto in precedenza esistono in sperimentazione una grossa varietà di elettrodi per i supercapacitori che, a seconda delle loro qualità e delle proprietà ricercate nel supercondensatore, permettono di ottenere componenti con caratteristiche sempre più prestanti e vicine ai target che si vogliono raggiungere per lo stoccaggio di energia.

Come si è già detto gli elettrodi in alluminio sono solitamente rivestiti con uno strato di materiale che tendenzialmente è carbone attivo, ma recentemente si è cercato di utilizzare materiali con proprietà più adatte all'applicazione, come porosità e conduttività, per avere capacità sempre maggiori e quindi la possibilità di immagazzinare più energia. Analizzeremo ora principalmente gli elettrodi ai nanotubi di carbonio [2] che sembrano essere la tecnologia più all'avanguardia per i supercapacitori e soprattutto ancora in fase di sperimentazione e non ancora ben inseriti nel mercato. Essi sono delle strutture cristalline del carbonio ottenute solitamente per fusione di due elettrodi di grafite con un arco elettrico e poi vengono rimosse le impurezze del materiale con diversi processi che innescano differenti reazioni chimiche. Questi nanotubi, scoperti negli anni

novanta del secolo scorso, sono particolari strutture cristalline con delle buonissime caratteristiche sia meccaniche che elettriche. Per questo sempre più laboratori all'avanguardia stanno sperimentando questa nuova struttura per più applicazioni. Una di queste sono gli elettrodi dei supercondensatori che devono avere bassa resistenza e quindi alta conducibilità elettrica ed un'elevata superficie di contatto. La struttura cristallina che rende questi nanotubi molto prestanti per le loro caratteristiche viene in realtà ottenuta con diversi metodi e spesso la disposizione degli atomi cambia. Innanzi tutto va detto che si presentano come strutture cristalline molto simili al fullerene di grafene [3] che sono dei microaggregati di atomi di carbonio, come per il diamante, ed hanno la forma di icosaedro i cui vertici sono stati troncati da pentagoni, quasi come un pallone da calcio. Il nanotubo di carbonio, invece presenta una superficie piana composta sempre da microaggregati di atomi di forma esagonale che si avvolge però per rilassamento su se stessa, formando superfici cilindriche di diametro dell'ordine di 2,2 nm e di lunghezza molto maggiore rispetto al diametro [4]. È possibile ottenere diverse strutture di nanotubi a seconda dell'orientazione degli esagoni sulla superficie cilindrica ma soprattutto è possibile ottenere nanotubi di tipo SWNT (single wall nanotube) che hanno la semplice forma a cilindro oppure MWNT (multi wall nanotube) cioè più cilindri concentrici distanti 0,34 nm l'uno all'altro, disposti a formare un unico nanotubo. Ovviamente diversi tipi di nanotubi hanno proprietà diverse e i MWNT solitamente sono caratterizzati da una maggiore superficie porosa che si traduce in maggiore capacità per i supercondensatori anche se in fase di purificazione ogni tubo presenta proprie proprietà ed è difficile riuscire ad uniformarle. Solitamente vengono distinti tre tipi di nanotubi per la disposizione del senso di arrotolamento della struttura esagonale.

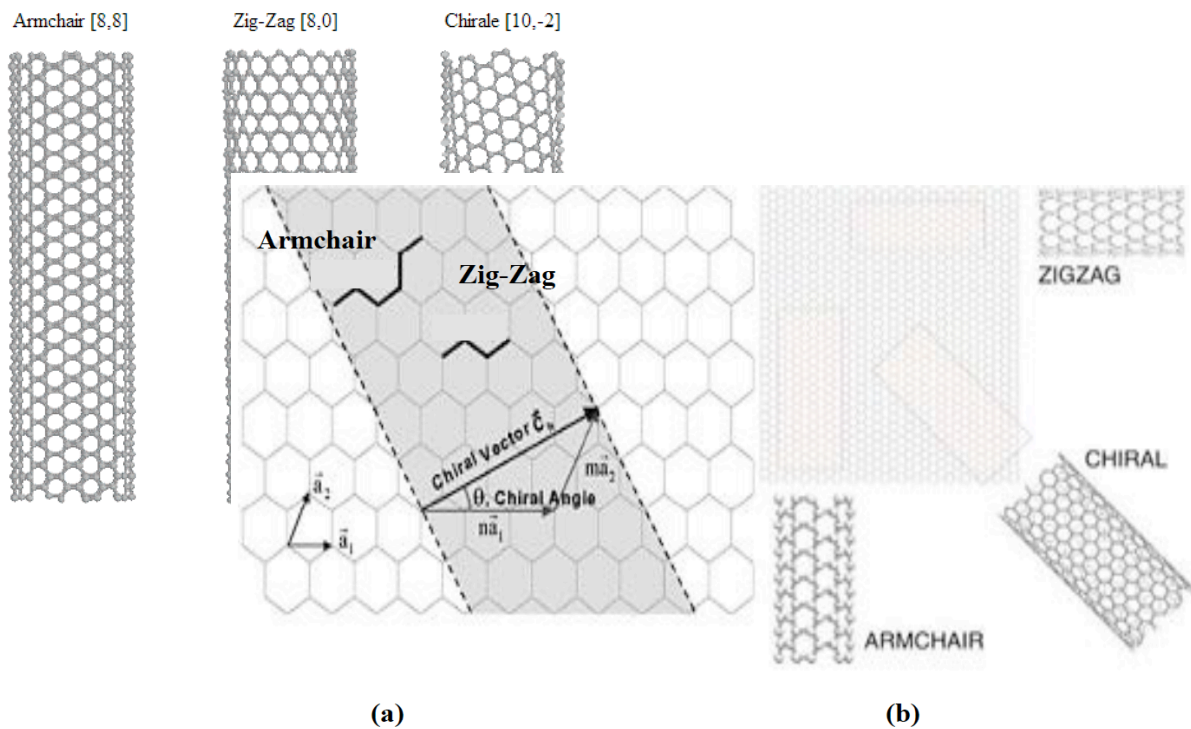


Figura 2.3.2 Diverse nomenclature per descrivere le diverse strutture di nanotubi

Per ogni struttura è possibile definire due vettori R_1 ed R_2 (vedi figura 2.3.3) e attraverso l'angolo tra essi compreso si definisce il tipo di struttura del nanotubo che può essere Armchair, Zig-Zag, e Chirale. Andando ad analizzare le proprietà dei nanotubi si può facilmente verificare in laboratorio che il modulo elastico di Joung è quasi 100 volte maggiore rispetto a quello dell'acciaio. Essi, inoltre, possiedono una resistenza a trazione molto maggiore del più resistente acciaio esistente. Le proprietà elettriche invece dipendono dalla struttura cristallina perchè sebbene la grafite sia un semiconduttore, i nanotubi possono essere semiconduttori ma anche buoni conduttori di corrente elettrica con una conduttanza di quasi 1000 volte maggiore quella del rame.

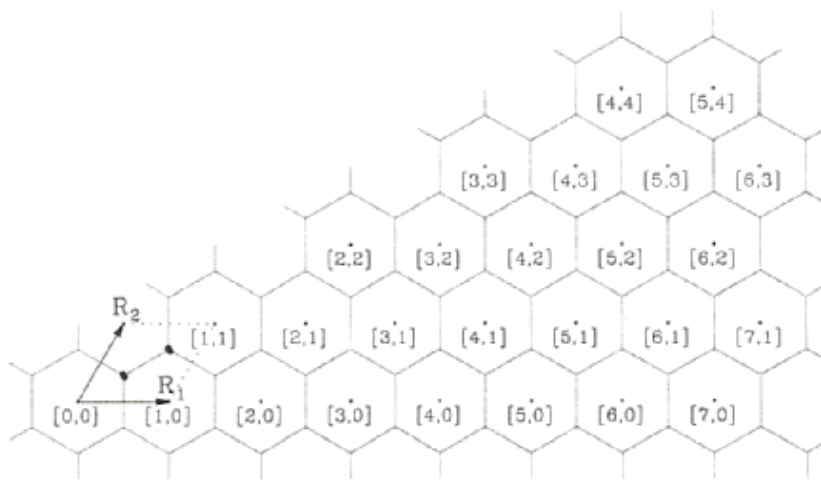


Figura 2.3.3 Vettori di struttura dei nanotubi

Il senso di arrotolamento e il diametro del tubo nei SWNT determina una coppia di interi n_1 e n_2 (rappresentati vicino al nome della struttura in figura 2.3.2) grazie ai quali è possibile definire le proprietà del nanotubo. Tutti i nanotubi tipo armchair sono conduttori ($n_1 = n_2 = 8$) mentre tutte i tipi che rispettano la formula:

$$n_1 - n_2 = 3k \quad (2.3.1)$$

dove k è un intero diverso da 0 sono semiconduttori con un gap di banda piccolo. I restanti tipi sono tutti semiconduttori e hanno un gap di banda inversamente proporzionale al diametro del tubo. È facile quindi capire che per diverse applicazioni servono nanotubi con strutture differenti e nel caso dei supercapacitori servono dei nanotubi di tipo armchair perchè devono essere perfetti conduttori di corrente e avere grosse superfici dove gli ioni possono essere adsorbiti. Infatti per la loro forma i nanotubi presentano un'elevata capillarità che permette quindi un'adsorbimento ideale per liquidi e gas anche grazie al loro elevato rapporto superficie/peso. Ecco quindi le caratteristiche principali che li rendono dei possibili candidati per gli elettrodi dei supercapacitori.

Passando ora ad analizzare le loro proprietà elettriche [5] andiamo a plottare in un piano complesso l'impedenza dei supercondensatori a elettrodo in nanotubi di carbonio. La curva in un piano complesso della parte immaginaria e reale di essa è a 45° per alte frequenze mentre è quasi verticale per basse frequenze e quindi molto simile a quella di un classico condensatore. L'asse reale viene intersecato dai punti della curva a 45° ed è il punto in cui la porosità satura con l'elettrolita. È quindi facile intuire dal grafico che l'impedenza varia al variare della frequenza.

Dal diagramma di bode e dal diagramma 2.3.4a è possibile intuire come la capacità dei supercondensatori a elettrodo in nanotubi di carbonio varia ed è stabile a basse frequenze mentre all'aumentare delle frequenze essa diminuisce e aumenta la resistenza interna. Il limite in cui si ha variazione di pendenza della curva nel grafico 2.3.4a viene chiamato knee e dai dati sperimentali è definito ad una frequenza di 7560 Hz quindi solitamente molto superiore a quella di utilizzo dei supercapacitori. Le prove sono state eseguite su elettrodi a nanotubi di carbonio di tipo MWNT vedi riferimento [5].

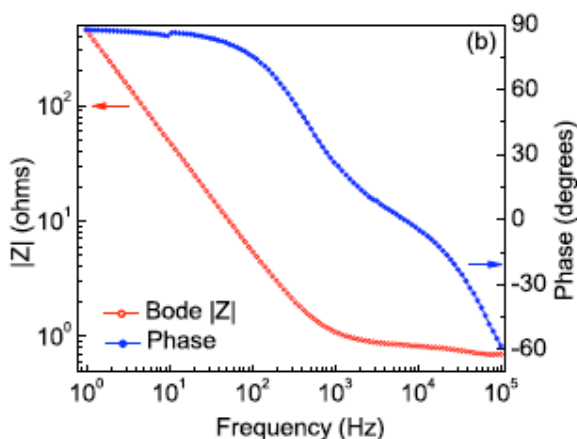
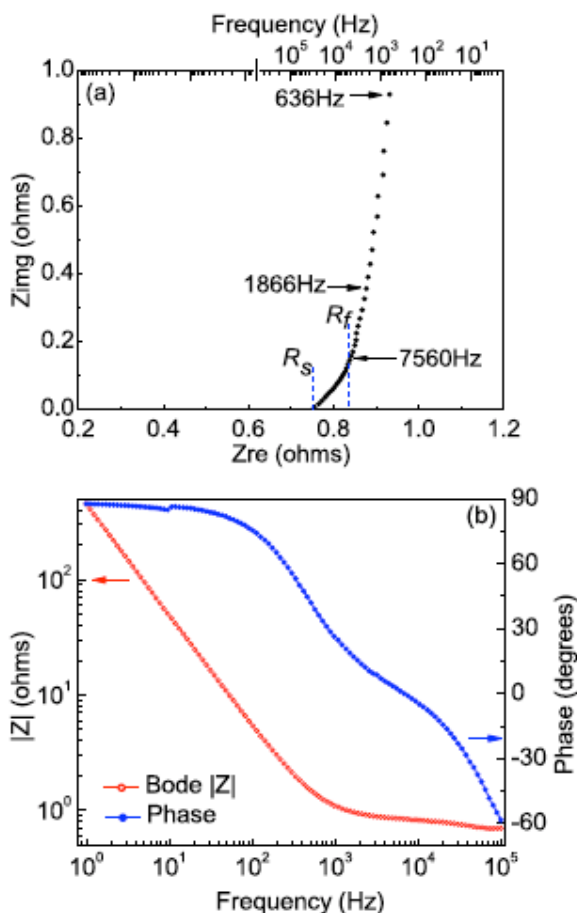


Figura 2.3.4a piano complesso dell'impedenza del supercapacitore

Figura 2.3.4b diagramma di bode del supercapacitore

Va sottolineato anche che i nanotubi in carbonio sono ancora in fase di sperimentazione e presentano un elevatissimo costo di produzione soprattutto per la fase di purificazione del carbonio. Un altro tipo di elettrodo molto utilizzato oggi è l'aereogel, sostanza creata per la prima volta nel 1931, che si presenta come una schiuma solida molto porosa che la rende molto adatta all'adsorbimento. Esistono molti tipi di aereogel e fin ora questa tecnologia è stata leader nella produzione dei supercapacitori ci basti pensare che i supercondensatori Maxwell [9] utilizzano l'aereogel al carbonio come rivestimento per l'elettrodo.

Recenti studi sugli animali hanno stabilito che l'inalazione di strutture di nanotubi di carbonio provoca malattie all'apparato respiratorio ed è in fase di accertamento la possibilità di forme di cancro causate proprio da essi [6].

Come detto all'inizio del paragrafo 2.3.1, si è voluto parlare essenzialmente di quelle che sono ad oggi le nuove scoperte per supercapacitori e quelli che sono i materiali in sperimentazione e per questo si è concentrata tutta la descrizione solo sui nanotubi di carbonio.

2.3.2 L'elettrolita

La tensione ai capi degli elettrodi dei supercondensatori dipende dal dielettrico interposto e quindi dall'elettrolita usato.

Gli elettroliti possono essere in soluzione acquosa come H_2SO_4 KOH con alta conduttività pari a 1 S/cm ma bassi range di tensione dell'ordine di 1V a causa delle reazioni redox che avvengono tra elettrolita ed elettrodo, oppure elettroliti organici ($(C_2H_5)_4NBF_4$) con alti range di tensione anche fino a 3,5V ma bassa conducibilità di circa $1,5 \times 10^{-2}$ S/cm. L'elettrolita più diffuso ora è una soluzione di sali di tetraetilammonio in acetonitrile (CH_3CN) come solvente [6]. In tabella sono riportati alcuni sali utilizzati disciolti in acetonitrile per ottenere diversi range di tensione a seconda delle caratteristiche elettrochimiche del materiale.

Sali di tetraetilammonio	Range di tensione [V]	Concentrazione [M]
Et_4NBF_4	2.3 ÷ -2.7	1.69
$Et_4NCF_3SO_3$	3.0 ÷ -2.5	1.49
Et_4NClO_4	-2.8	1.13
$n-Pr_4NCF_3SO_3$	3.0 ÷ -3.4	2.5
$n-Bu_4NClO_4$	1.5 ÷ -2.77	2.05
$n-Bu_4NBF_4$	2.3 ÷ -2.74	2.21
$n-Bu_4NBr$	-2.76	1.99

Tabella 2.3.1 Sali disciolti in acetilene per elettrolitico organico

Per ottenere supercondensatori con un'alta energia immagazzinabile è consigliabile utilizzare elettroliti in soluzione acquosa anche se è importante la scelta tra elettrolita e solvente perché essa determina sia la capacità che l'energia del condensatore a doppio strato elettrico. È quindi importante sia la scelta dell'elettrodo e delle sue proprietà ma anche dell'elettrolita che deve permettere il giusto adsorbimento nell'interfaccia elettrodo-elettrolita.

2.3.3 Il separatore

Come detto in precedenza il separatore deve permettere il transito degli ioni tra l'elettrolita ma non deve permettere l'insorgenza di correnti tra i due elettrodi che determinerebbero una perdita di carica energetica accumulata. Esistono sostanzialmente due tipi di separatori: separatori in polimero e fibra di cellulosa, usati per gli elettroliti organici, e separatori in fibra di vetro o ceramici, utilizzati per elettroliti in soluzione acquosa. Va detto che anche in questo campo sono in fase di studio molteplici materiali per ottenere sempre più caratteristiche opportune al ruolo del separatore [7]. Spesso i separatori utilizzati nei supercapacitori sono gli stessi usati nelle batterie elettrolitiche questo perché la produzione già a livello industriale di essi li porta ad essere economici ma soprattutto hanno caratteristiche certe e esistono già dei feedback di dati di utilizzo.

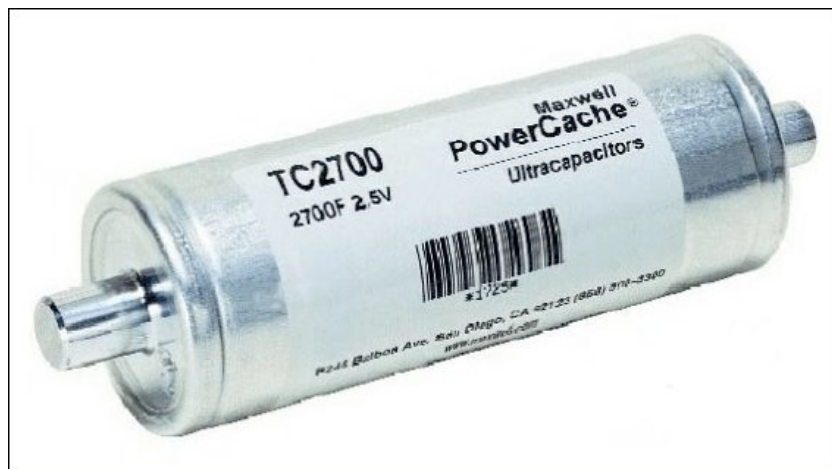


Figura 2.3.5 Supercondensatore Maxwell

L'unione degli elementi che compongono il supercondensatore permette quindi il funzionamento di esso con il principio del doppio strato elettrico. Si avrà quindi che gli elettrodi saranno immersi in una soluzione elettrolitica che a sua volta conterrà un separatore celluloso o ceramico a seconda del tipo di elettrolita.

Capitolo 3

Caratteristiche dei supercapacitori

3.1 Caratteristiche del singolo supercapacitore

L'uso principale dei supercapacitori è appunto lo stoccaggio di energia e la proprietà che rende il supercapacitore interessante è la sua dinamicità nel restituire energia elettrica se necessaria, ma soprattutto la velocità di immagazzinarla se è sovrabbondante. Di seguito è riportato il diagramma di Ragone che indica per i principali dispositivi di stoccaggio di energia la potenza specifica in funzione all'energia specifica.

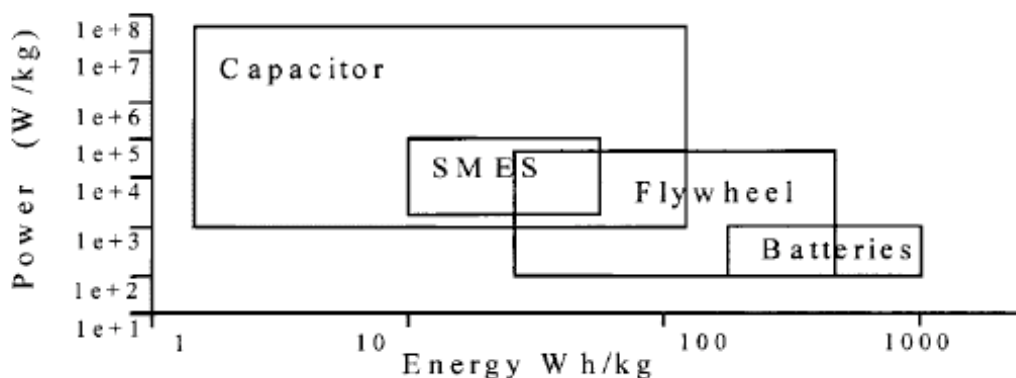


Figura 3.1.1 Diagramma di Ragone

Come si vede dal grafico i supercondensatori sono componenti di accumulo a elevata potenza specifica ma a bassa energia specifica quindi possono essere utilizzati in applicazioni che utilizzino grossi picchi di potenza per tempi brevi. Essi infatti sopportano milioni cicli di carica/scarica senza avere dei decadimenti nelle loro prestazioni. La figura 3.1.2 riporta i dati di un supercondensatore Maxwell con sigla PC10 ricavati dal suo datasheet [10].

Rated Capacitance ¹	10 F
Minimum Capacitance, initial ¹	9 F
Maximum ESR _{DC} initial ¹	180 mΩ
Rated Voltage	2.50V
Absolute Maximum Voltage ¹¹	2.70V
Maximum Continuous Current (ΔT = 15°C) ²	2.4 A _{RMS}
Maximum Continuous Current (ΔT = 40°C) ²	3.8 A _{RMS}
Maximum Peak Current, 1 second (non repetitive) ³	4.5 A
Leakage Current, maximum ⁴	0.040 mA

Operating temperature range (Cell case temperature)	
Minimum	-40°C
Maximum	70°C
Storage temperature range (Stored uncharged)	
Minimum	-40°C
Maximum	85°C
Usable Specific Power, P_d^5	660 W/kg
Impedance Match Specific Power, P_{max}^6	1,400 W/kg
Specific Energy, E_{max}^7	1.4 Wh/kg
Stored Energy ⁸	0.009 Wh

LIFE	
High Temperature¹ (at Rated Voltage & Maximum Operating Temperature)	3,000 hours
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%
Room Temperature¹ (at Rated Voltage & 25°C)	10 years
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%
Cycle Life^{1,9}	500,000 cycles
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%
Test Current	1.0 A
Shelf Life^{1,10} (Stored uncharged up to a maximum storage temperature)	2 years

Figura 3.1.2 Tabella delle caratteristiche PC10

Dalla seconda parte della tabella in figura è possibile intuire che, con l'utilizzo del supercapacitore in ambienti, ad alte temperature e per lungo tempo, esso cambia le proprie caratteristiche riducendo la capacità e quindi l'energia immagazzinabile su esso. Per questo, anche se i condensatori hanno una lunga vita di utilizzo (anche un milione di cicli di carica/scarica, grazie al fatto che tra elettrodo ed elettrolita non avvengono reazioni che comportano la trasformazione degli elementi) vengono fatte delle prove di invecchiamento per poter avere dei dati che permettono all'utilizzatore di studiare la variazione di capacità dell'elemento nelle diverse condizioni di utilizzo. Anche il ripetersi di cicli di vita continui o l'utilizzo del supercapacitore a temperature tra i 70 e i 90°C porta ad un degrado dell'elettrolita interno e di

conseguenza ad un aumento della resistenza interna del componente. Un supercondensatore è considerato alla fine del suo ciclo di vita quando la sua capacità diminuisce del 20% rispetto a quella iniziale oppure quando la sua resistenza interna aumenta del 100% rispetto a quella iniziale [11]. Per un supercapacitore è molto importante non superare la sua tensione massima, perchè il superamento potrebbe causare la rottura del dielettrico e di conseguenza la distruzione del dispositivo. Per questo sono sempre più comuni circuiti di bilanciamento per i banchi di supercondensatori che attraverso elementi attivi e passivi non permettono l'insorgere di tensioni elevate ai capi dei componenti.

3.2 Prove d'invecchiamento dei supercapacitori

Per effettuare le prove di invecchiamento dei supercapacitori, vengono definite delle grandezze di riferimento, grandezze che a distanza di periodi di tempo, attraverso delle misurazioni, vengono calcolate e confrontate con il riferimento, rendendo possibile definire l'invecchiamento del capacitore. I parametri che consentono l'analisi dell'invecchiamento di un supercapacitore sono:

- Capacità faradica
- Rendimento energetico
- Resistenza interna

Esse vengono misurate in banchi di prova dove uno o più supercondensatori in serie con dei circuiti di bilanciamento sono sottoposti a tensioni e correnti di carica e scarica per ottenere le grandezze desiderate [11].

3.2.1 Capacità faradica

É il parametro che rappresenta la quantità di carica accumulata da un condensatore in rapporto alla tensione applicata ai suoi capi. Rappresenta infatti la capacità vera e propria del condensatore o del banco di condensatori e può essere calcolata essenzialmente in due modi: il primo calcolando la variazione di energia immagazzinata nel componente in rapporto ad una tensione di scarica oppure misurando la quantità di carica q erogata in rapporto con la tensione di scarica.

In ambo i casi i supercondensatori sono sottoposti ad un ciclo di scarica a corrente costante partendo da una tensione iniziale del 90% di V_{max} fino ad arrivare ad una tensione finale del 70% di V_{max} . Durante la scarica si acquisiscono i valori di tensione e corrente sul componente campionati ad una frequenza superiore ai 10 Hz e con le formule riportate di seguito si determina la capacità faradica.

$$C_F = \frac{2\Delta E}{(0,9V_{max})^2 - (0,7V_{max})^2} \quad (3.2.1)$$

$$dove \Delta E = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} u(t) \cdot i(t) dt$$

$$C_F = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\int_{t_{in}}^{t_{fin}} i(t) dt}{0,9V_{max} - 0,7V_{max}} \quad (3.2.2)$$

3.2.2 Rendimento energetico

Il rendimento energetico rappresenta il rapporto tra l'energia di carica e l'energia di scarica e quindi le perdite di energia che le diverse resistenze all'interno del componente dissipano in calore. Per calcolare il rendimento energetico il componente viene sottoposto a cicli di carica e scarica a corrente costante e di uguale modulo. Le fasi di carica e scarica sono intervallate da un tempo t di 10 s per permettere alla tensione di stabilizzarsi all'interno del supercondensatore. Questa prova è ripetuta per diversi valori di corrente e inizia e si conclude con una fase di carica totale del componente, per avere all'interno di esso lo stesso valore energetico nominale.

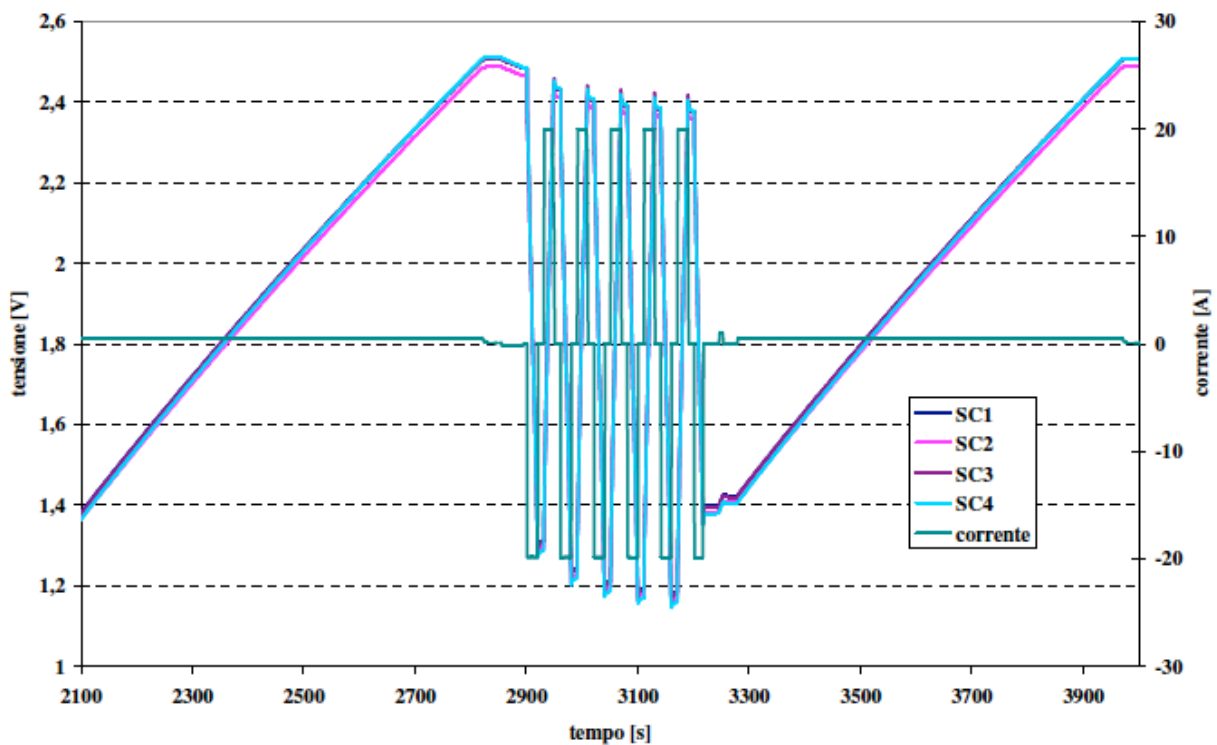


Figura 3.2.1 Test di rendimento energetico su un banco di quattro supercapacitori

La figura mostra le misurazioni di tensione e corrente in un ciclo per la determinazione del rendimento energetico su quattro capacitori in serie. I valori di corrente e tensione dei componenti in esame sono circa uguali. È facile individuare nel grafico le due fasi iniziale e finale di carica totale dei capacitori e poi i sei cicli di scarica/carica intermedi di essi. Con un'acquisizione di dati durante tutta la prova è possibile ottenere le tensioni e le correnti sia in fase

di carica sia in fase di scarica. Queste misurazioni sono poi utili per calcolare il rendimento energetico utilizzando la formula:

$$\eta_e = \frac{E_{dch}}{E_{ch}} = \frac{\int_{in}^{fin} v_{dch}(t) \cdot i_{dch}(t) dt}{\int_{in}^{fin} v_{ch}(t) \cdot i_{ch}(t) dt} \quad (3.2.3)$$

3.2.3 Resistenza interna

La resistenza interna rappresenta la somma di tutte le resistenze che compongono gli elementi del supercondensatore. La misurazione dei parametri utili alla prova di resistenza interna si ricavano dall'acquisizione che viene fatta sul componente nella prova per il rendimento energetico. Viene infatti calcolata dalla differenza di energia tra la carica e la scarica per questo è facile l'analogia con il rendimento energetico e viene ottenuta dalla formula:

$$R_m = \frac{P_{diss}}{I_{rms}^2} = \frac{E_{ch} - E_{dch}}{I_{rms}^2 \cdot T}$$

dove I_{rms} indica il valore efficace della corrente durante il ciclo e T la durata di esso.

É di seguito riportata una tabella che contiene le misurazioni di rendimento energetico e resistenza interna di quattro capacitori in serie al variare della corrente [11].

Corrente	SC 1		SC 2		SC 3		SC 4	
	Rendim. energ. [%]	R_m [mΩ]	Rendim. energ. [%]	R_m [mΩ]	Rendim. energ. [%]	R_m [mΩ]	Rendim. energ. [%]	R_m [mΩ]
10	93,30	6,22	92,84	6,65	92,07	7,58	92,67	6,89
20	91,41	5,00	90,63	5,37	88,06	6,29	90,31	5,56
30	91,29	3,37	90,24	3,76	87,99	4,72	89,75	3,97
40	85,87	4,59	84,69	4,96	82,06	5,92	84,32	5,10

Tabella 3.2.1 Valori di rendimento energetico e resistenza interna

Queste prove vengono eseguite dopo un periodo t dove il componente è stato sottoposto a un numero di cicli di carica/scarica elevato. Con i dati ricavati è possibile determinare l'invecchiamento del componente ed è possibile stimare la fine del ciclo di vita del supercondensatore. Questi dati vengono in realtà oggi forniti dalla casa produttrice come si

vede dal datasheet in figura 3.1.2 ed è quindi possibile già in fase di progettazione stabilire il ciclo vita dei componenti e il momento della loro sostituzione.

3.3 Stack di supercapacitori

Viste le tensioni massime applicabili all'elettrolita nei supercapacitori (2,5 V massimi) è ovvio che per le normali applicazioni bisogna ricorrere ai banchi di supercapacitori detti anche supercapacitors stack.

Lo stack non è altro che la connessione di più supercapacitori in serie e parallelo per aumentare di molto sia la capacità (parallelo di condensatori) che la tensione (serie di condensatori). La massima energia immagazzinata è data da:

$$W_{\max} = \frac{C_{eq} \cdot V_{\max}^2}{2} \tag{3.3.1}$$

dove C_{eq} è la capacità totale di tutto lo stack e V_{\max} è la tensione massima applicata ai capi del banco di condensatori.

Il numero di capacitori in serie è dato dal rapporto della tensione di utilizzo del banco (V_{\max}) e la tensione del singolo capacitore che compone la maglia del banco. Si tende infatti ad aumentare la tensione ai capi dello stack, che può essere 200V come 24V, ripartendo su più righe di condensatori in parallelo la tensione in modo che ogni riga abbia ai propri capi la tensione massima dei supercondensatori che la compongono. Va detto che solitamente le matrici che compongono gli stack sono fatte con lo stesso modello di supercondensatori questo per facilitare lo studio di circuiti di bilanciamento e il calcolo dell'effettiva capacità equivalente che vedremo in seguito.

Uno stack di condensatori a doppio strato elettrico è rappresentabile con un circuito equivalente dove è presente un condensatore con una capacità apparente C_{ap} in serie ad una resistenza che rappresenta la resistenza interna equivalente R_s entrambe in parallelo alla resistenza R_p che determina le perdite per le correnti di leakage causate da altri componenti

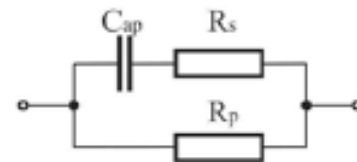


Figura 3.3.1 Circuito equivalente

che compongono la maglia. La capacità apparente rappresenta la capacità faradica equivalente di tutto il modulo che compone lo stack. La resistenza R_s rappresenta la resistenza equivalente calcolata per la serie e il parallelo di tutte le resistenza interne di ogni capacitore e R_p è come detto causata dall'inserimento all'interno dello stack di altri componenti oltre ai supercondensatori, che a seconda del circuito di bilanciamento che vedremo descritto nella pagina seguente, porta ad avere dei picchi di corrente detti leakage [12].

(3.3.2)

La potenza massima erogabile dallo stack è data dalla formula:

$$P_{\max} = \frac{U_{\max}^2}{4R_{eq}} \text{ dove } R_{eq} = \frac{R_s \cdot N_s}{N_p}$$

e N_s è il numero di condensatori in serie e N_p è il numero di condensatori in parallelo.

Tra diversi capacitori esistono delle piccole differenze di capacità che influenzano molto la suddivisione della tensione tra gli elementi che compongono lo stack, fino al caso peggiore in cui sovratensioni vengono applicate ad una stessa riga di capacitori portandoli a rottura e alla conseguente rottura dell'intero banco. Per ovviare questo problema sono stati studiati diversi circuiti che evitano o riducono questo effetto e vengono utilizzati per la costruzione di stack di supercapacitori. Essi sono i circuiti di bilanciamento e possono essere costituiti da:

- Divisori a resistenza
- Divisori a resistenza e interruttore
- Limitatori a diodi zener
- Limitatori con diodi rettificatori
- Circuiti di bilanciamento elettronici

Ogni circuito è caratterizzato da un diverso costo e a seconda dell'applicazione verrà utilizzato il circuito più appropriato per essa. Di seguito sono spiegati i circuiti di bilanciamento per gli stack di supercondensatori. La figura 3.3.2 rappresenta tutti i tipi di circuito descritti.

3.3.1 Divisori a resistenza

In questo circuito vengono collegate in parallelo N_s resistenze uguali che dividono la tensione massima ai campi dello stack per ogni riga della matrice di capacitori. Lo svantaggio di questo metodo molto economico è che quando la fase di carica dello stack è terminata i supercapacitori vanno a scaricare parte della loro energia sulle resistenze in parallelo.

3.3.2 Divisori a resistenza e interruttori

Il circuito di bilanciamento è praticamente lo stesso del precedente anche se è leggermente più costoso perchè in serie ad ogni resistenza viene posto un interruttore che è chiuso in fase di carica e aperto in fase di scarica; questo permette di eliminare le perdite nelle resistenze che suddividono in parti uguali la tensione nelle righe della matrice dello stack.

3.3.3 Limitatori a diodi Zener

Viene posto in parallelo ad ogni riga di condensatori un diodo zener con tensione di zener pari alla tensione massima dei capacitori. In questo modo si evita la possibilità di tensioni superiori alla massima sui capacitori.

3.3.4 Limitatori a diodi rettificatori

Vengono posti in parallelo ai capacitori N diodi che impongono una differenza di potenziale pari al valore della tensione sopportabile dai capacitori. Per esempio per diodi al silicio con una caduta di tensione pari a 0,7V e dei capacitori funzionanti a 2,5V si dovranno inserire 3 diodi su ogni riga imponendo così su ogni capacitore 2,1V.

3.3.5 Circuiti di bilanciamento elettronici

Con l'utilizzo di un convertitore Dc/Dc si ripartisce in modo equo la tensione ai capi dello stack su ogni riga di condensatori riducendo di molto le perdite per il circuito di bilanciamento aumentando però i costi. Con questo metodo infatti il circuito di condizionamento delle tensioni per ogni riga dello stack è molto complesso e di conseguenza porta ad un aumento dei costi anche se migliora la ripartizione della tensione e permette un miglior funzionamento, perchè non ci sarà perdita di energia immagazzinata da parte dei supercondensatori sui circuiti di bilanciamento e quindi un miglior rendimento energetico del banco.

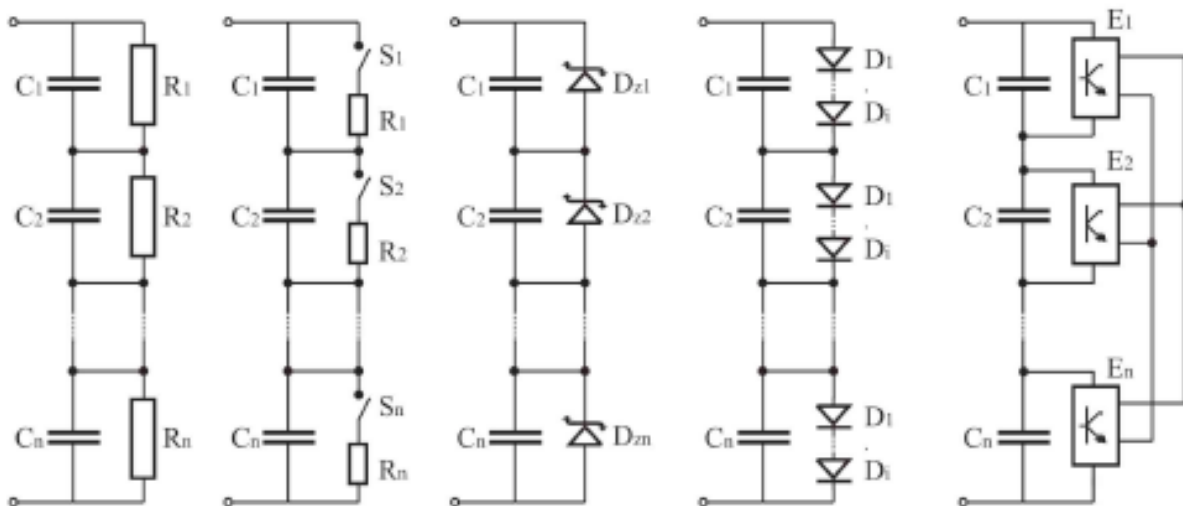


Figura 3.3.2 Circuiti di bilanciamento per stack di supercondensatori

Per risultati migliori si è visto sperimentalmente che conviene costruire strutture di stack in cui N_p e N_s siano uguali. In questo modo si ha una migliore ripartizione delle tensioni e si mantengono basse le resistenze equivalenti del banco. Va infatti sottolineato che per avere alti range di tensione è necessario avere molte righe che compongono la maglia dello stack ma questo porta ad avere alte resistenze R_s e quindi grosse perdite di energia a causa di esse.

Capitolo 4

Confronto con le altre tecnologie concorrenti e le loro applicazioni

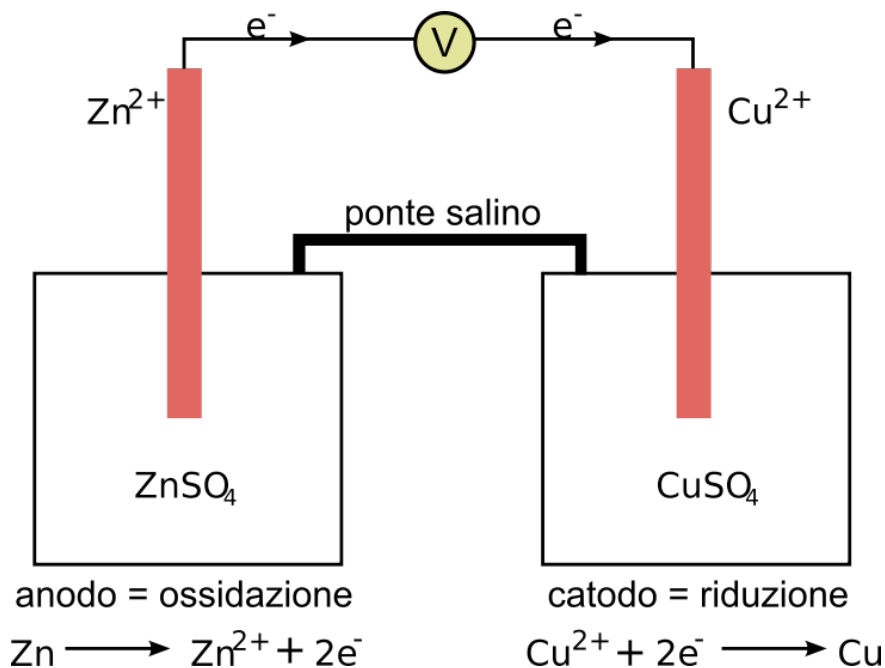
Esistono molti sistemi per l'immagazzinamento di energia sfruttati in applicazioni di diverso tipo, come per esempio la generazione di energia eolica, che a causa della sua natura di produzione non è costante e quindi necessita di strumenti per l'accumulo di energia sovrabbondante, poi restituita alla rete quando necessario, oppure sistemi di trazione dove viene immagazzinata energia in frenata, che va poi restituita all'accelerazione quando il motore elettrico trascina quello a scoppio. È molto attuale il tema della trazione dei veicoli terrestri, ibrida o completamente elettrica, e ciò a causa del continuo aumento del prezzo dei carburanti e dei problemi che derivano dall'inquinamento che i motori endotermici provocano con l'espulsione di gas inquinanti come la CO₂. Per questo motivo tutt'oggi sono sempre più studiati sistemi di accumulo di energia elettrica che permettano di ottenere grosse potenze a parità di energia specifica e quindi la possibilità immediata di grossi picchi di potenza associata alla capacità di mantenere stabile la corrente erogata per lungo tempo. Le principali tecnologie per lo stoccaggio di energia elettrica a oggi sono i supercondensatori e le batterie. Di quest'ultime ne esistono moltissimi tipi e ogni tipo ha le sue caratteristiche, che vengono valutate in base all'applicazione. Le batterie sono ad oggi la tecnologia più largamente utilizzata, questo perché l'accumulo elettrochimico è sperimentato da molto tempo e ben sviluppato a livello industriale. Questo permette minori costi di acquisto e miglior affidabilità delle prestazioni. I supercapacitori, invece, sono molto più recenti e, sebbene il loro funzionamento sia molto simile a quello delle più comuni batterie, lo stato dell'arte non è tutt'oggi ben sviluppato e soprattutto le tecnologie sono ancora in via di sperimentazione e sviluppo, causando così alti costi di acquisto e poca conoscenza dell'elemento. In questo capitolo verranno analizzati i principali sistemi di stoccaggio di energia per sistemi di trasporto e le applicazioni esistenti a oggi nel mercato. Saranno evidenziati i vantaggi e gli svantaggi delle principali tecnologie utilizzate (batterie e supercapacitori) e sarà aperta una piccola parentesi sulle fuel cells, anche se non costituiscono una tecnologia concorrente dei supercapacitori (non si tratta di sistemi di accumulo di energia, ma soltanto di generazione).

4.1 Le Batterie elettrochimiche

Il principio di funzionamento delle batterie elettrochimiche è molto simile a quello dei supercapacitori, infatti anch'esse sono composte da due elettrodi immersi in un elettrolita, con un separatore permeabile agli ioni. Ogni elettrodo che compone la batteria è caratterizzato da una reazione di ossidoriduzione e sia i reagenti che i prodotti sono presenti nell'elettrolita. In fase di carica e scarica gli ioni all'interno dell'elettrolita permettono la formazione di una differenza di

potenziale ai capi degli elettrodi. I due elettrodi di materiale diverso che compongono la batteria, reagendo con l'elettrolita, consentendo l'accumulo di ioni di carica positiva sul catodo e ioni di carica negativa sull'anodo.

Figura 4.1.1 Schema del funzionamento di una batteria elettrochimica zinco/rame



Esistono molti tipi di batterie elettrochimiche e le loro differenze sostanziali stanno nella scelta dell'elettrodo e dell'elettrolita, che può essere acquoso, a gel o solido-polimerico[13].

Sistemi batteria convenzionali	Batterie acquose	Batterie ad alta temperatura
Piombo-Acido	Metallo/aria	Litio/Zolfo
Nichel-Ferro	Ferro/aria	Litio-Alluminio/solfuro di Ferro
Nichel-Idrogeno	Zinco/aria	Litio-Alluminio/disolfuro di Ferro
Nichel-Cadmio	Batterie di flusso	Sodio/Zolfo
Nichel-Zinco	Zinco/Cloro	Sodio/Cloro metallo
Nichel-metalli idrati	Zinco/Bromo	Batterie al litio a temperatura ambiente
Zinco/Ossido d'argento	Ferro/Cromo redox	
	Vanadio-redox	Litio-ione
	Polisolfuro / redox bromo	Litio metallico

Figura 4.1.2 Tabella delle principali tipologie di batterie elettrochimiche [13]

La figura 4.1.2 rappresenta la tabella tratta da [13] dove sono indicati i principali tipi di batterie e i materiali degli elettrodi che le compongono. Di seguito saranno descritte le principali batterie utilizzate nel trasporto terrestre.

4.1.1 Batterie al Piombo-Acido

Le batterie al Piombo sono oggi le più utilizzate nelle auto e nei sistemi di trasporto, nonostante la loro bassa densità di energia. Per questo motivo sono poco costose e facilmente reperibili nel mercato. Sono state utilizzate nei primi modelli di progettazione di auto ibride e tutt'oggi sono utilizzate per tale scopo.

4.1.2 Batterie al Nichel

Queste batterie hanno alti costi di produzione anche se sono caratterizzate da una maggiore densità di potenza ed energia. Sono ancora in fase di sperimentazione nuovi prototipi che permettono di ridurre i costi e migliorare le caratteristiche come la rapidità di carica ed un elevato numero di cicli di carica e scarica.

4.1.3 Batterie al Litio

Oggi sono molto utilizzate sia per il trasporto che per applicazioni portatili. Sono caratterizzate anch'esse da un'elevata densità di energia e potenza ma un basso costo di produzione. Gli elettrodi di questo tipo di batterie cambiano a seconda delle applicazioni; sono molto usati il litio metallico per l'elettrodo negativo e il manganese per l'elettrodo positivo e un elettrolita organico. Questo permette minori costi di produzione, elevate prestazioni e bassa tossicità. Uno degli svantaggi maggiori dell'utilizzo del litio è il fatto che con ripetuti cicli di carica e scarica della batteria esso si deposita nell'elettrolita formando una struttura dendritica che può causare cortocircuiti interni.

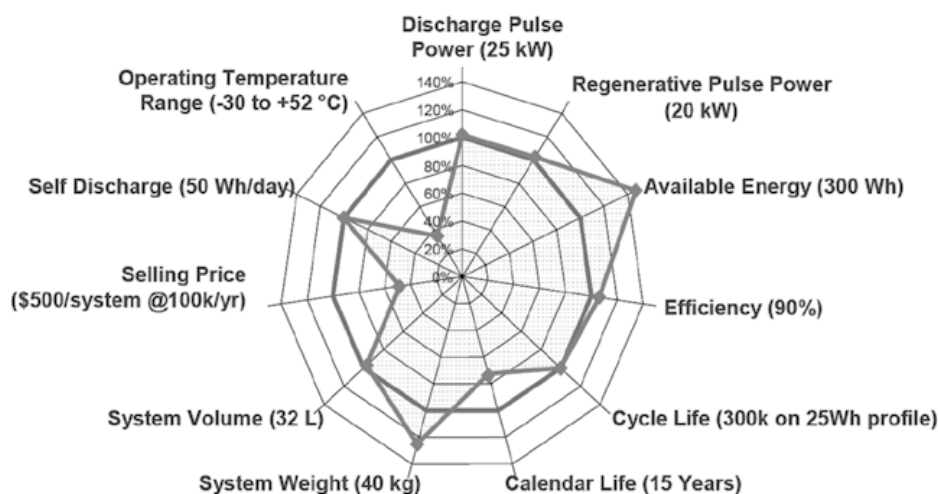


Figura 4.1.3 Schema che rappresenta i task da raggiungere per le batterie al litio[14]

Come si vede dalla Figura 4.1.3 negli ultimi anni si sono raggiunti alcuni obiettivi prefissati per la batteria al litio mentre altri, come il range di temperatura di utilizzo, sono ancora al 40% degli obiettivi previsti. Nel report [14] sono indicati tutti gli studi che sono stati fatti per aumentare le

prestazioni a questo tipo di batterie e combinando i giusti materiali si possono ottenere batterie sempre più prestanti.

Nella figura 4.1.4 è rappresentata una tabella con i diversi tipi di elettrodi e di elettrolita e le caratteristiche della batteria dove sono utilizzati.

Material/Component	High-Energy (100 Ah) Cell EV		High-Power (10 Ah) Cell HEV	
	Quantity (g)	Part (%)	Quantity (g)	Part (%)
Anode (dry)				
Active material (graphite)	563.6	16.4	14.1	4.3
Binder	69.7	2.0	3.1	1.0
Current collector (Cu)	151.9	4.4	41.6	12.8
Cathode (dry)				
Active material	1,408.6	41.0	74.4	22.9
Carbon	46.4	1.4	3.2	1.0
Binder	92.9	2.7	6.3	1.9
Current collector (Al)	63.0	1.8	19.4	6.0
Electrolyte	618.0	18.0	44.0	13.5
Separator	60.5	1.8	16.4	5.0
Rest of Cell				
Tabs, end plates, terminal assemblies	66.2	1.9	32.2	9.9
Core	0.9	0.0		
Container	291.0	8.5	70.1	21.6
Total	3,432.7		324.8	

Figura 4.1.4 Tabella dei possibili materiali utilizzati per la costruzione delle batterie al litio

Sebbene ancora oggi le batterie siano il prodotto più largamente utilizzato e sviluppato, esistono ancora molti studi per la progettazione di batterie sempre nuove e prestanti in linea con le richieste delle applicazioni dove dovranno poi essere utilizzate.

4.2 Fuel cell

É un sistema elettrochimico utilizzato per la generazione di energia elettrica e si basa su reazioni di ossidoriduzione con l'apporto continuo di reagenti e l'asporto continuo dei prodotti di reazione. Per questo motivo, questo sistema non può essere usato per l'accumulo di energia, quanto per la generazione. Viene utilizzato in molti sistemi di trasporto e verrà quindi brevemente descritto il principio di funzionamento. É possibile trovare informazioni su questo sistema di generazione di energia nel documento [15].

Normalmente i sistemi a fuel cell sono chiamati anche ad idrogeno, proprio perchè il reagente è l'idrogeno mentre il prodotto è l'acqua. Questi sistemi sono composti da due elettrodi da cui è

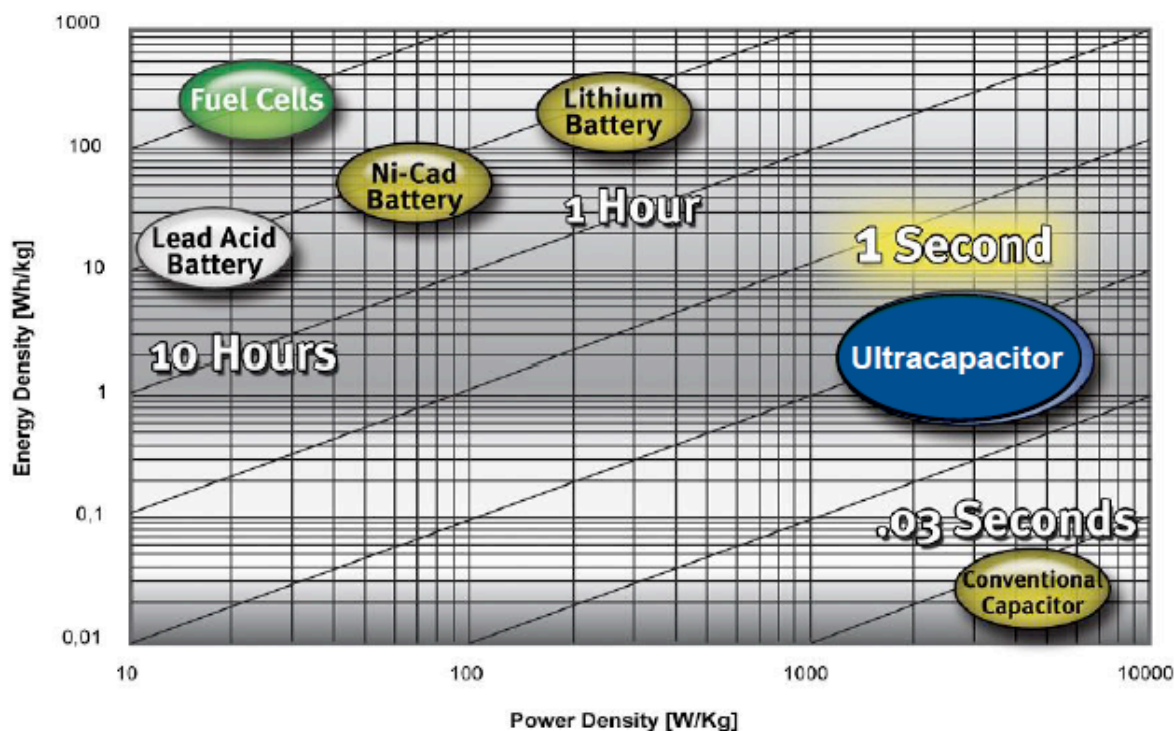
possibile ottenere una differenza di potenziale provocata dalle reazioni di ossidoriduzione nell'elettrolita, apportando idrogeno e asportando l'acqua che si ricava dalla reazione.

La tecnologia delle fuel cell ha iniziato a svilupparsi grazie anche agli elevati rendimenti che si possono ottenere rispetto al motore endotermico. Infatti con le sue basse temperature di funzionamento (circa 120°C nel caso peggiore) e grazie alle caratteristiche della tecnologia costruttiva si riesce ad ottenere un rendimento termico pari a quasi il doppio rispetto a quello dei motori a scoppio. Gli unici svantaggi evidenti dell'utilizzo delle fuel cell sono l'ingombro per lo stoccaggio dell'idrogeno e soprattutto il malfunzionamento con temperature esterne al di sotto dei 0°C, questo perchè l'acqua prodotta dalla reazione a quelle temperature solidifica ed è difficile lo smaltimento sotto forma di vapore acqueo come prevederebbe il normale funzionamento.

4.3 Confronto tra le tecnologie in applicazioni di trasporto

Il grafico di figura 4.3.1 mostra in un diagramma di Ragone (già presentato al capitolo 3 in figura 3.1.1) le possibili tecnologie utilizzate a seconda del target di utilizzo nelle rispettive applicazioni. È interessante notare come per ogni tecnologia analizzata precedentemente sia indicato il possibile tempo di funzionamento che è differente per ogni applicazione. Va sottolineato che il tempo di utilizzo, in cui il sistema riesce a dare energia all'applicazione, nelle batterie e nei supercondensatori è direttamente proporzionale al tempo di carica. È quindi importante notare che le batterie possiedono una grossa capacità di mantenimento dell'energia ma necessitano, al contrario dei supercondensatori, di lunghi tempi di ricarica.

Figura 4.3.1 Diagramma di Ragone per applicazioni di trasporto



Viene di seguito riportata una tabella comprensiva dei maggiori vantaggi e svantaggi delle tecnologie presentate precedentemente:

4.3.1 Supercapacitore

Vantaggi:

- Alta potenza specifica
- Alta dinamicità
- Carica veloce
- Basso invecchiamento

Svantaggi:

- Bassa energia specifica
- Scarica veloce
- Medio ingombro
- Tecnologia in sperimentazione
- Alti costi

4.3.2 Batterie

Vantaggi:

- Alta energia specifica
- Piccolo ingombro
- Tecnologia quasi completamente sperimentata
- Largo utilizzo industriale
- Bassi costi

Svantaggi:

- Bassa potenza specifica
- Lunghi tempi di carica
- Limite massimo di cicli di carica scarica
- Bassa dinamicità alla risposta

4.3.3 Fuel cell

Vantaggi:

- Alto rendimento rispetto ad un sistema ibrido
- Alta energia specifica
- Non inquinante
- Basso invecchiamento

Svantaggi:

- Bassa potenza specifica
- Reagenti e prodotti esterni al sistema
- Temperature di scarico non al di sotto dei 0°C
- Grande ingombro
- Tecnologia in sperimentazione
- Alti costi

L'analisi dei vantaggi e degli svantaggi dei sistemi sopra elencati è stata riportata per applicazioni di trasporto, relazionate ad autovetture ibride o puramente elettriche. Va detto che per ogni applicazione, come verrà esposto nel capitolo 5, ci sono diverse necessità e si tende quindi ad utilizzare e sperimentare una tecnologia rispetto ad un'altra, a seconda degli obiettivi. Si sottolinea che molti laboratori stanno studiando sistemi di controllo a retroazione per supercondensatori e batterie che collaborano tra loro, così da poter sfruttare sia l'elevata potenza specifica dei supercapacitori, quindi anche la loro dinamicità, sia l'elevata energia specifica delle

batterie. I sistemi di controllo, analizzati in seguito, dipendono anch'essi dal tipo di applicazione, ma sono sostanzialmente molto simili tra loro. Normalmente viene sfruttata per prima l'alta capacità dei supercondensatori per sopperire a brevi cali di tensione per poi mantenere stabile la differenza di potenziale con l'ausilio delle batterie. Questi sistemi sono normalmente più costosi a causa dell'elettronica di controllo necessaria, ma permettono risultati molto più prestanti rispetto ad un semplice sistema a batteria.

Capitolo 5

Controllo di sistemi a supercondensatore

5.1 Introduzione al controllo dei supercondensatori

Nei sistemi più avanzati dove i supercondensatori sono utilizzati con opportuni circuiti di controllo, spesso assieme ad altri sistemi di immagazzinamento di energia come le batterie, si sfruttano tutte le potenzialità di ogni elemento per garantire il massimo delle prestazioni. I più utilizzati, soprattutto nell'automotive, ma anche sempre più nei sistemi di generazione di energia eolica sono strutture composte da dei bus in corrente continua dove ogni componente è collegato con opportune accortezze. Se si tratta di sistemi di immagazzinamento di energia essi sono collegati con un convertitore DC/DC altrimenti se sono fonti di energia sono collegate al bus trasformandole in corrente continua alla giusta ampiezza. Il bus è infine collegato all'utilizzatore (può essere un semplice motore elettrico per un'automobile ibrida o la rete elettrica cittadina) attraverso un inverter. Si veda in figura 5.1.1 un classico esempio di collegamento per le strategie di controllo dei sistemi a supercondensatore/batteria.

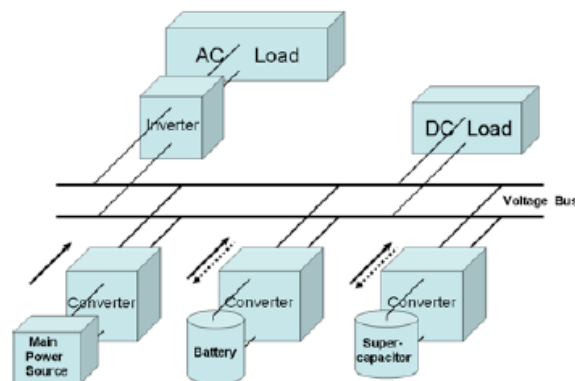


Figura 5.1.1 Schema di collegamento nei sistemi di controllo

L'idea del sistema di controllo è quella di sfruttare le caratteristiche di ogni componente connesso al bus per sopperire alle diverse richieste del carico. Va sottolineato che esistono diverse strategie di controllo, quelle più sviluppate ad oggi sono quelle per il trasporto terrestre, essendo questo un settore attuale nelle problematiche della riduzione del consumo di combustibili fossili. Ogni applicazione predilige diverse catene di controllo a retroazione, a seconda degli ambiti di utilizzo. Infatti questi sistemi sono studiati per garantire l'efficienza energetica delle applicazioni sfruttando la dinamicità dei supercondensatori e l'energia specifica data dalle batterie. Le applicazioni dove i sistemi a controllo a retroazione con batterie e supercondensatori vengono usati sono l'automotive, la compensazione nella generazione di energia eolica, e sempre più

spesso treni e linee metropolitane in cui i locomotori hanno frequenti accelerazioni e decelerazioni.

5.2 Controllo nei sistemi a trazione ibrida

Questi sistemi possono essere composti da un generatore di tensione, o alternatore, collegato al motore a combustibile fossile oppure a sistemi fuel cell. Il generatore è quindi collegato al bus attraverso un convertitore che stabilizza la tensione e la corrente. Sono poi solitamente collegati un banco di batterie e un banco di supercondensatori attraverso dei convertitori DC/DC che determinano la carica e la scarica di essi a seconda della misurazione della tensione nel bus. In questo caso esistono diversi approcci per sfruttare al meglio la catena di elementi che alimenta il motore elettrico che assiste quello endotermico, se presente, in accelerazione e nelle fasi in cui si necessita il suo utilizzo. Il circuito di controllo è schematizzato in figura 5.2.1 dove si nota l'utilizzo di controlli proporzionali e integrativi (PI controller) che vanno a comandare i convertitori DC/DC collegati rispettivamente alla batteria e al supercondensatore.

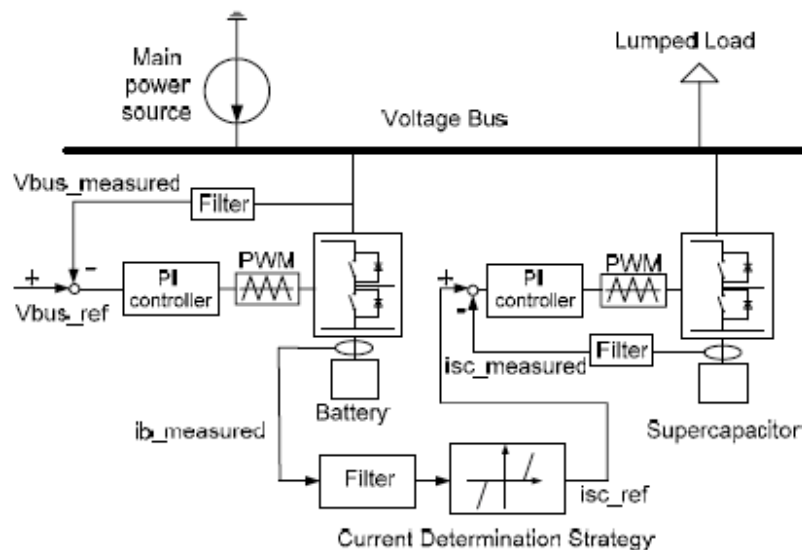


Figura 5.2.1 Schema di controllo nei sistemi ibridi

Il blocco denominato Current Determination Strategy determina le diverse strategie di controllo nei sistemi ibridi. Infatti attraverso esso il sistema fa intervenire il supercondensatore rispetto alla corrente della batteria. Esistono essenzialmente tre strategie [16].

5.2.1 La strategia A

Quando la domanda di corrente è alta prima si fa scaricare la batteria e poi, quando si oltrepassa un valore di soglia $ib1$, anche il supercondensatore inizia a scaricarsi per aiutare la batteria a sopperire le richieste del carico. Quando il carico non necessita di molta corrente invece e il bus permette la fase di carica sia della batteria che del supercondensatore, che vengono caricati simultaneamente con la corrente proveniente dal bus.

5.2.2 La strategia B

Con la richiesta da parte del carico di grosse correnti sia il supercapacitore che la batteria iniziano la fase di scarica per mantenere stabile la tensione nel bus. In fase di carica invece si predilige prima la batteria e se il valore di corrente sul bus è inferiore ad un certo valore di soglia $ib2$ anche il supercondensatore inizia a caricarsi, altrimenti resterebbe in attesa della carica della batteria.

5.2.3 La strategia C

Con questa strategia si predilige sempre sia la scarica che la carica della batteria rispetto a quella del supercondensatore. Infatti prima che il supercondensatore venga connesso al bus devono essere sorpassati sia il valore di soglia positivo $ib1$ sia quello negativo $ib2$.

Tutte e tre le strategie sono riportate in figura 5.2.2. I grafici rappresentano le correnti del banco di batterie e di supercondensatori. Infatti ib sta per corrente di batteria, mentre isc sta per corrente del supercondensatore. Come si può notare dal grafico i valori di soglia $ib1$ e $ib2$ nelle tre diverse strategie determinano nel circuito di controllo il funzionamento del convertitore DC/DC e di conseguenza il funzionamento dei due elementi utilizzati per lo stoccaggio di energia. Le pendenze (K) nei grafici in figura 5.2.3 indicano il coefficiente di proporzionalità, che permette di determinare la corrente del supercapacitore rispetto a quella della batteria. Viene quindi evidenziato che la batteria è ancora l'elemento più importante del circuito di bilanciamento a controllo a retroazione e il supercondensatore ha solo la funzione di supporto per sopperire a grosse richieste di corrente in brevi tempi.

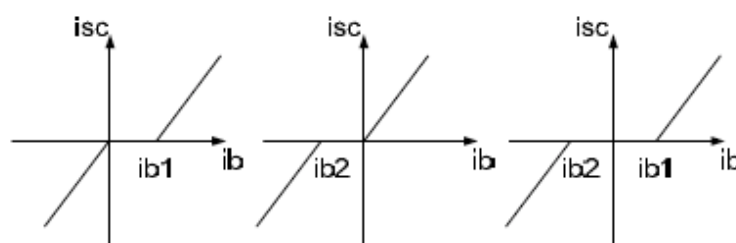


Figura 5.2.2 Grafici delle correnti nelle tre diverse strategie di controllo

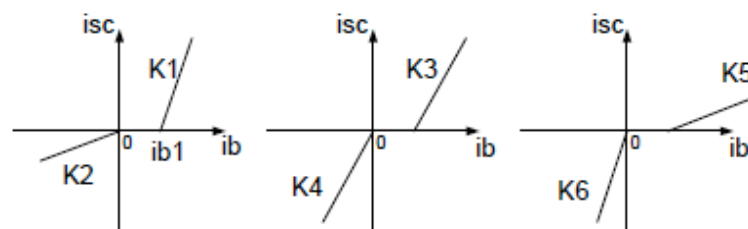


Figura 5.2.3 Diversi coefficienti di proporzionalità applicati alla strategia A

Con l'utilizzo nei sistemi ibridi di supercondensatori è stato dimostrato un miglior aumento della vita dei componenti soprattutto della batteria e una maggior efficienza energetica [17]. Sia nell'utilizzo di questi sistemi nella auto o nei treni metropolitani si è visto una riduzione delle perdite dovute al trasferimento di energia e al bilanciamento dei carichi sulle linee nel caso dei treni. Il dimensionamento sia del banco di batterie sia di quello di supercondensatori è molto importante per permettere un giusto equilibrio tra le diverse richieste di carico nel bus. Lo studio anticipato delle storie di carico è una fase molto delicata che permette anche se, con approcci probabilistici, il giusto dimensionamento degli elementi che compongono il circuito di controllo e di conseguenza l'efficienza energetica dell'applicazione. Ecco perchè è molto importante lo studio della catena di feedback e soprattutto dei coefficienti K che ne determinano diverse strategie di funzionamento del sistema analizzato.

Passiamo ora a descrivere un sistema di prova dove vengono confrontate le tre differenti strategie con uno stesso carico [16].

Per l'analisi completa si faccia riferimento al testo [16] a fine capitolo. La scelta dei parametri del sistema è la seguente.

Parametri generali			
ib1	20 A	K3	3
ib2	-5 A	K4	3
K1	5	K5	1
K2	1	K6	5
Parametri della batteria			
Capacità delle celle		1,4 Ah	
Array di batterie		Parallelo: 25; Serie: 65	
Tensione di Bus		500 V	
Parametri supercondensatore			
Array di supercondensatori		Parallelo: 20; Serie: 20	
Tensione nominale		300 V	
Capacità totale		2000 F	
Parametri del generatore di tensione			
Tensione nominale		200 V	
Corrente di riferimento		60 A	

Tabella 5.2.1 Parametri di analisi delle strategie di controllo

La simulazione ha un periodo di un ora ed è stata fatta eseguire per 2 periodi, il carico ipotizzato è rappresentato in figura 5.2.4 utilizzando come unità di misura il kW. In ogni periodo sono presenti diversi carichi con diversi duty cycles (DC). Il primo con 4kW e DC 5%, il secondo con 9kW e DC 45%, il terzo con 15kW e DC 45%, il quarto con 20 kW e DC 5%. Di seguito sono riportate le figure che rappresentano: (a) l'andamento del carico; (b) la tensione nel bus; (c) la tensione della batteria; (d) la tensione del supercondensatore.

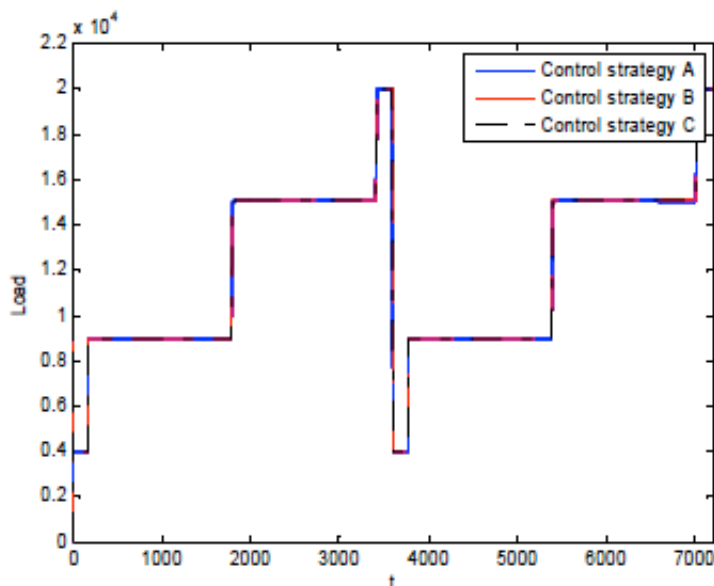


Figura 5.2.4 (a)

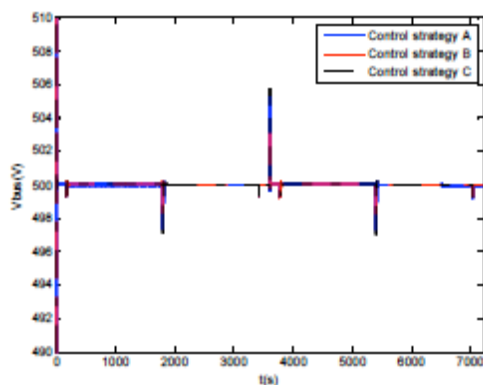


Figura 5.2.4 (b)

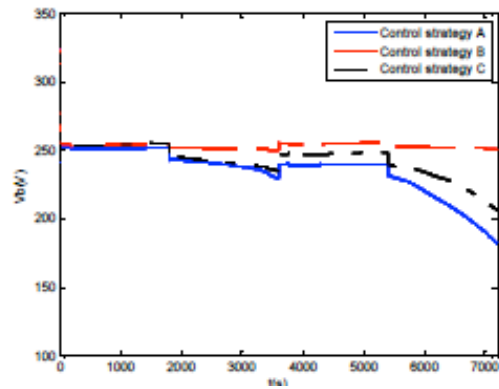


Figura 5.2.4 (c)

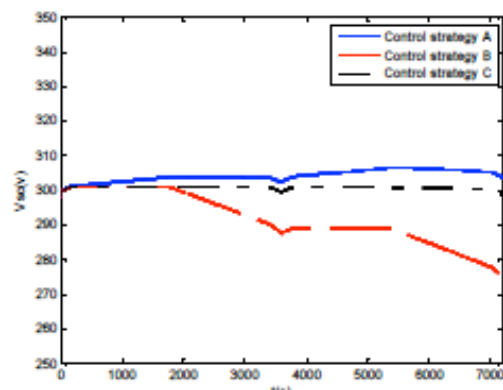


Figura 5.2.4 (d)

Per la strategia A è stato anche simulato un differente grafico di carico con coefficienti K diversi per verificare le migliori condizioni di utilizzo del supercondensatore. Di seguito è riportato in figura 5.2.5 (a) il grafico di carico; (b) la tensione del bus; (c) la tensione della batteria; (d) la tensione del supercondensatore.

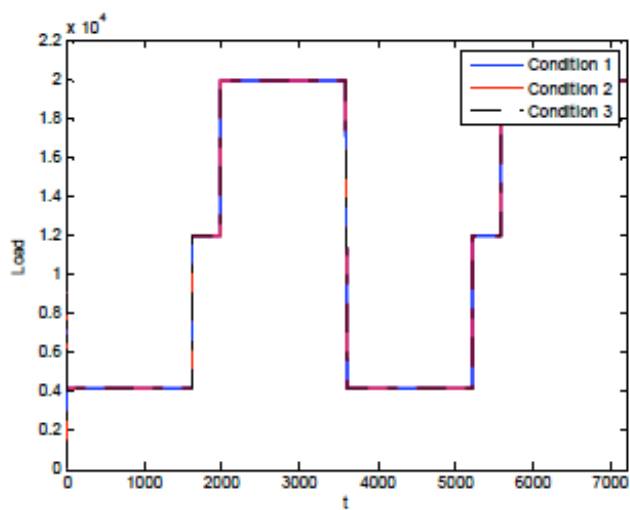


Figura 5.2.5 (a)

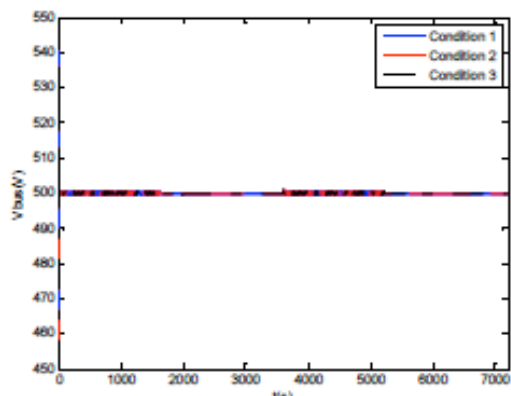


Figura 5.2.5 (b)

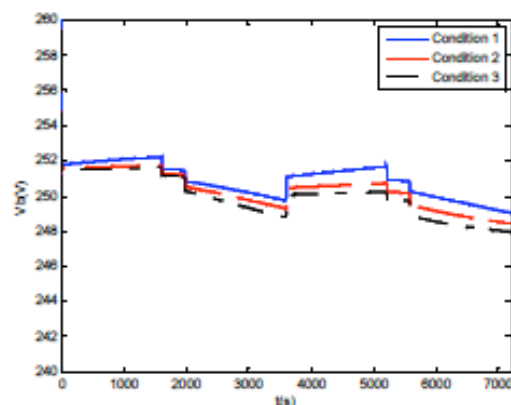


Figura 5.2.5 (c)

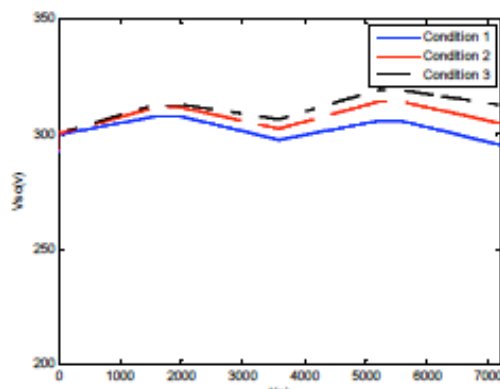


Figura 5.2.5 (d)

I risultati estrapolati dai grafici di simulazione permettono di definire che nella strategia A la batteria perde molta carica mentre il supercondensatore ha ancora molta carica. Nella strategia B la batteria ha ancora molta carica mentre il supercondensatore ne ha persa molta al termine dei due periodi. Con il variare dei coefficienti di proporzionalità K nella strategia A è possibile verificare da grafico come nella condizione 1 dove si utilizzano $K1$ e $K2$ al termine delle 2 ore di simulazione la batteria ha perso meno carica rispetto alle altre due condizioni permettendo così altri cicli di carico rispetto agli altri due casi. È quindi possibile capire l'importanza della determinazione dei giusti valori di proporzionalità e della giusta scelta della strategia per un ottimale risultato a seconda del ciclo di carico.

5.3 Controllo nei sistemi di generazione di energia eolica

I sistemi di controllo per la generazione di energia eolica sono solitamente molto semplici. Essi sono costituiti dal generatore di energia eolica interfacciato ad un bus attraverso un convertitore AC/DC dove l'energia viene mantenuta stabile attraverso il collegamento di un supercondensatore che regola la sua carica e scarica attraverso un convertitore DC/DC. Tutta l'energia del bus viene trasferita alla rete per mezzo di un inverter che trasforma la corrente da continua ad alternata. Esistono in realtà molteplici soluzioni, anche molto complesse, per immettere l'energia eolica con un profilo stabile nella rete. A fine capitolo verrà proposta un'altra strategia di controllo più complessa.

Il controllo di un sistema di generazione di energia eolica per la rete domestica è mostrato in figura 5.3.1 e consiste in 5 reti di controllo indipendenti che vanno a regolare il funzionamento dei tre convertitori di tensione in modo da poter avere nel bus una tensione stabile.

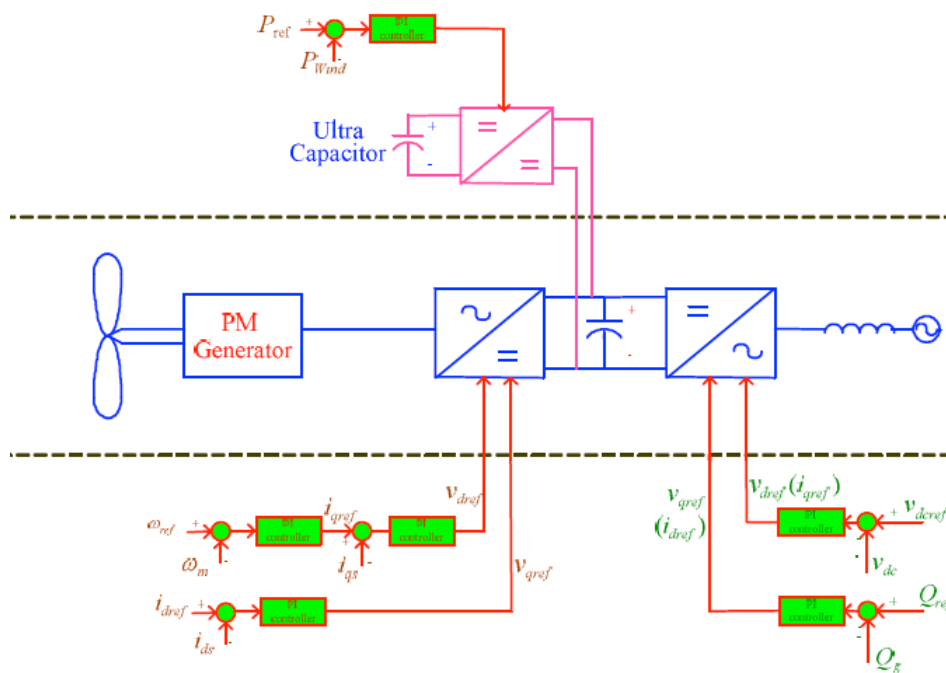


Figura 5.3.1 Sistema di controllo per la generazione di energia eolica

Ci sono cinque parametri di controllo che determinano i cinque diversi circuiti di controllo. Essi sono la velocità e il flusso del generatore eolico, la tensione sul bus, la potenza attiva e reattiva portata alla rete. Verrà considerato solo lo schema di controllo, non a retroazione, per il funzionamento del supercondensatore. Esso infatti funziona attraverso il convertitore DC/DC che calcolando la differenza tra la potenza di riferimento, stabilita da un'analisi probabilistica della presenza di vento, e la potenza istantanea generata dalla velocità del vento, permette di caricare o scaricare il supercondensatore in modo da mantenere stabile la tensione sul bus. Tutto questo attraverso il controllore proporzionale integrativo anteposto al convertitore DC/DC. Nello specifico il convertitore permetterà che il supercondensatore scarichi la sua energia sul bus se la

velocità del vento è inferiore ad un certo parametro, mentre lo farà caricare se l'energia prodotta del generatore è in eccesso [18].

Anche in questo caso viene mostrata una simulazione del sistema di controllo dove per lo studio della funzione di trasferimento del generatore di tensione e degli altri componenti del sistema si rimanda al riferimento [18]. In figura 5.3.2 è mostrato: (a) la velocità del vento nei 10 secondi di simulazione; (b) la potenza di uscita del generatore e sul bus; (c) la potenza in uscita dal supercondensatore. La velocità del vento è misurata in m/s mentre la potenza media di riferimento per il supercondensatore è 0,9 PU. Con PU si definisce un rapporto adimensionale tra la potenza specifica del generatore, in questa analisi pari a 10kW, e la potenza in considerazione.

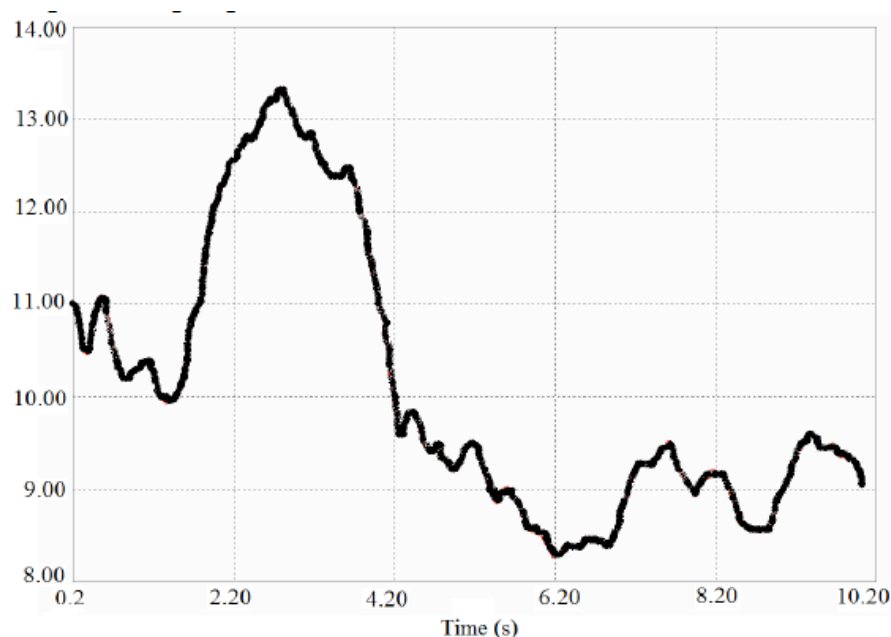


Figura 5.3.2 (a)

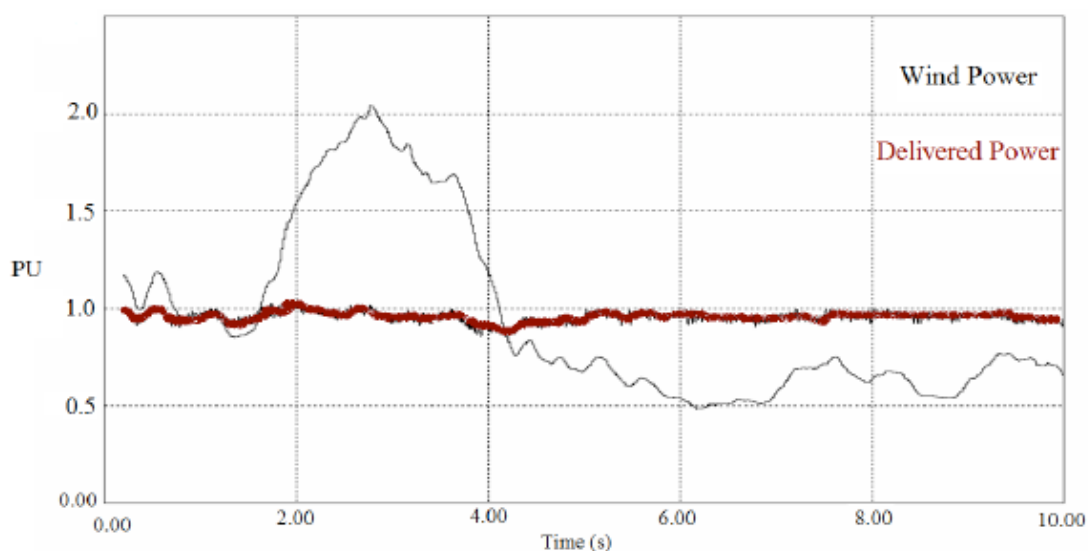


Figura 5.3.2 (b)

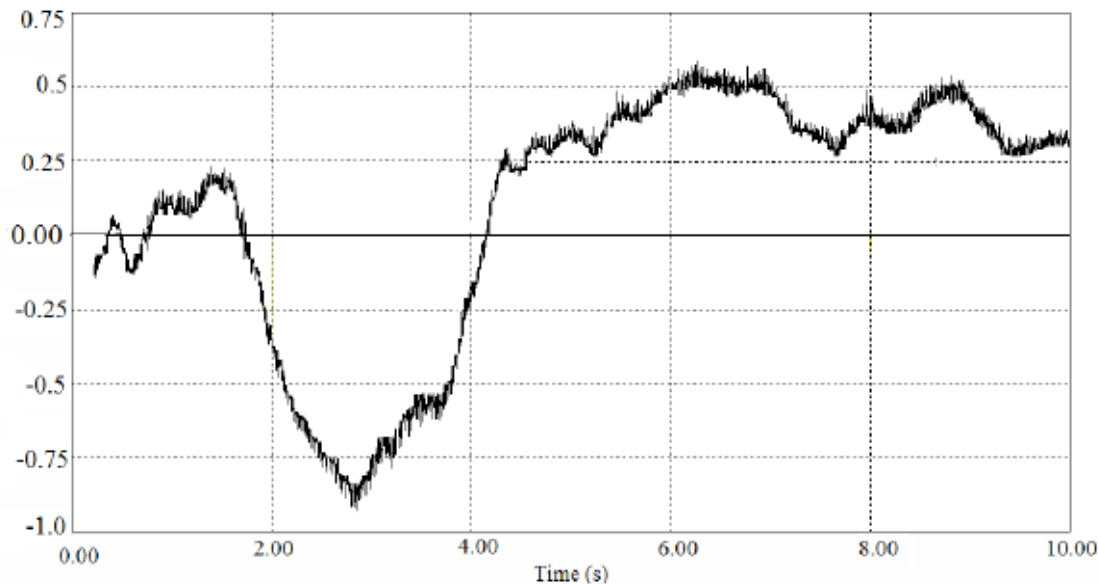


Figura 5.3.2 (c)

Dall'analisi dei grafici è possibile notare come con l'aiuto del supercondensatore la potenza sul bus rimane stabile mentre il supercapacitore continua a caricarsi e scaricarsi in modo da far fronte alle esigenze dettate dalla velocità del vento. Anche in questo caso è molto importante l'analisi predittiva dei valori che influenzano le fluttuazioni di potenza nel bus. Quindi è doveroso prima ipotizzare una funzione probabilistica della velocità del vento, per calcolarne poi una media approssimativa e considerare una potenza di riferimento per il supercondensatore che determinerà la sua soglia di funzionamento.

Un altro approccio molto più complesso per il controllo dei sistemi di generazione di energia eolica consiste nell'affiancare ad un generatore eolico e ad un supercondensatore un sistema fuel cell. In questo modo la potenza immessa nel bus sarà data dal generatore eolico e dal sistema fuel cell anche se parte ne sarà prelevata per generare con l'idrolisi l'idrogeno utile alla reazione che avviene per la generazione di energia. Il supercondensatore, come prima, avrà solo una funzione di stabilizzazione anche se in modo molto più complesso. Infatti per questo sistema è presente un algoritmo che regola il funzionamento di tutti i convertitori di tensione che interfacciano il bus con il componente. In figura 5.3.3 è mostrato uno schema riassuntivo che illustra il sistema, mentre in figura 5.3.4 è mostrato uno schema di controllo che analizza con l'algoritmo la catena di controllo di ogni componente [19].

Il funzionamento di questo sistema dipende dall'accumulo di energia in eccesso che verrà poi riutilizzata quando sarà necessario. L'accumulo questa volta però non sarà più solo di tipo elettrico con il supercondensatore ma anche con l'accumulo di idrogeno utile poi alla reazione che genera energia elettrica. Il supercondensatore è quindi utilizzato solo per le sue caratteristiche di dinamicità mantenendo stabile la tensione nel bus su bruschi cambiamenti della rete. L'accumulo di energia sotto forma di idrogeno viene poi utilizzata quando i generatori eolici non avranno sufficiente energia da dare al sistema.

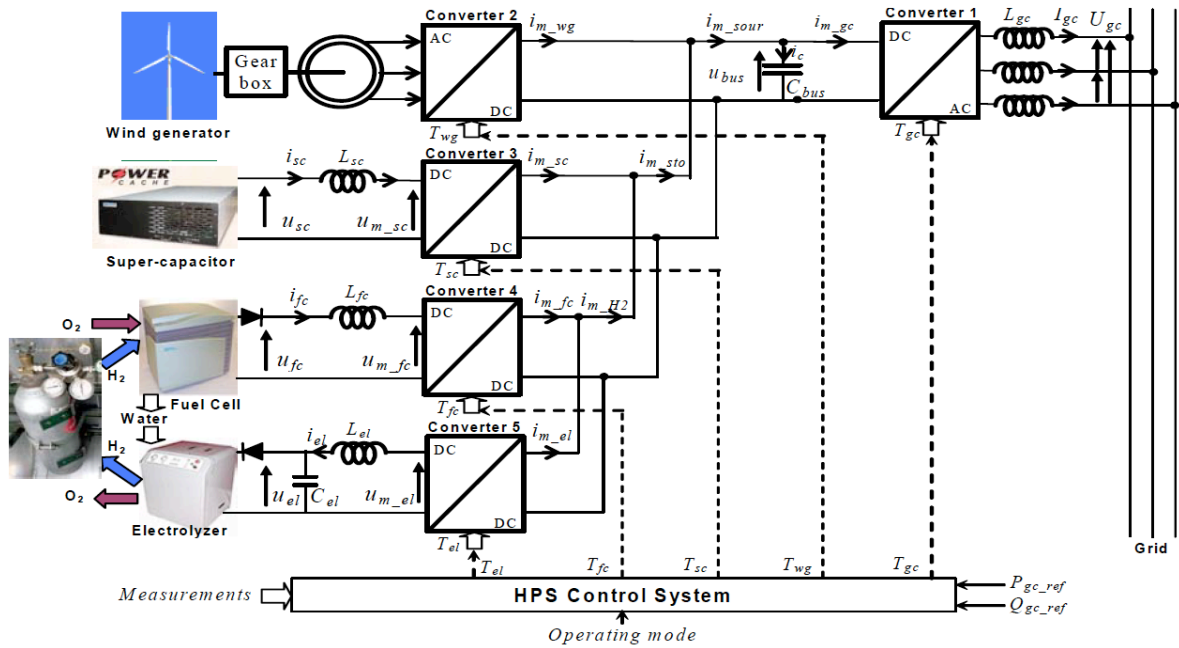


Figura 5.3.3 schema di collegamento dei componenti

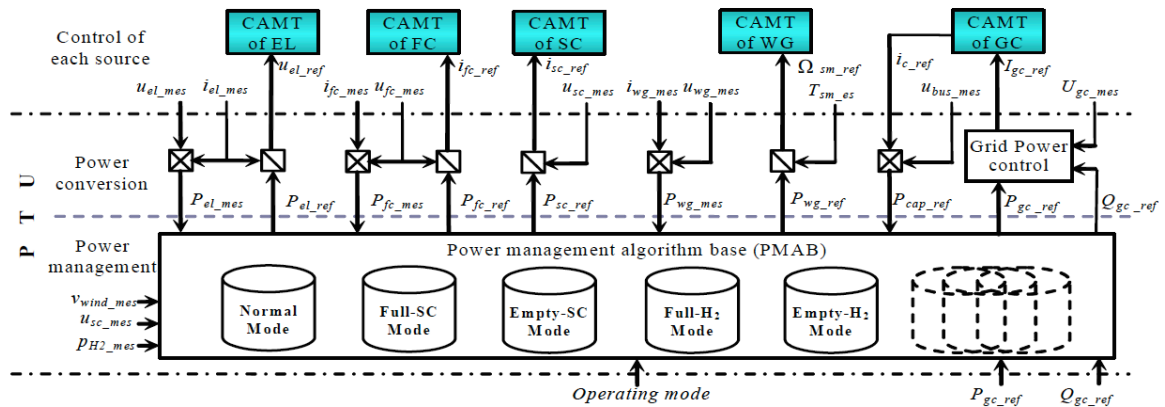


Figura 5.3.4 Schema di controllo

Va sottolineato che l'uso di questo sistema complesso non permette di ottenere maggiore energia da una generazione di energia eolica ma soltanto una stabilizzazione certa dell'energia che poi andrà a mettersi nella rete. Infatti come mostra la figura 5.3.5 la potenza in uscita è la stessa di quella in ingresso, a meno delle piccole perdite nei vari componenti del circuito, permettendo solo una stabilizzazione di essa.

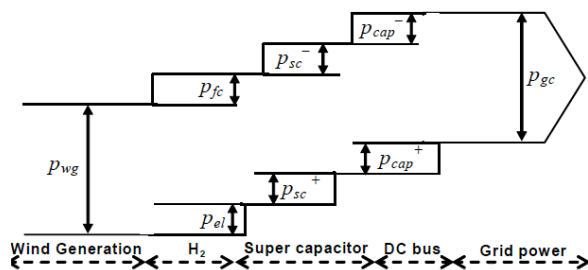


Figura 5.3.5 potenze di ingresso e uscita

P_{wg} : potenza del generatore eolico

P_{fc} : potenza generata dalle fuel cell

P_{el} : potenza consumata dall'elettrolisi

P_{sc+-} : potenza estratta e immagazzinata dal supercondensatore

P_{cap+-} : potenza sul condensatore del bus

Nella fase di sperimentazione del sistema si sono comunque evidenziati dei problemi nell'accumulo di idrogeno, infatti sarebbero state necessarie grosse unità di immagazzinamento di idrogeno per sopperire alla completa richiesta dei carichi quando il generatore eolico non era in grado di sopperire alla domanda. Questo però avrebbe comportato ad un enorme aumento dei costi e quindi anche ad un sistema economicamente non competitivo con le attuali tecnologie di controllo per la generazione di energia dei sistemi eolici. Questo resta quindi di fatto ancora un sistema in via di sviluppo anche, se come nel documento [19] viene ipotizzato, resta utile per aree geografiche distanti da centri abitati dov'è difficile recuperare energia. Anche in questo caso è molto importante il dimensionamento del supercondensatore che dovrà sopperire in modo dinamico ai bruschi cambi di tensione causati dal generatore eolico.

Conclusioni

Il supercondensatore ha interessanti proprietà, come si è visto nei capitoli precedenti, che lo portano ad essere utilizzato in svariate applicazioni. La possibilità di sostenere e in alcuni casi sopperire alle batterie, tecnologia caratterizzata da problemi d'invecchiamento, è oggi una delle peculiarità più sfruttate. Con le nuove tecnologie costruttive si sono ulteriormente migliorate le caratteristiche del supercondensatore, grazie soprattutto alle fibre di nanotubi di carbonio che incrementano di molto la capacità di ogni singola capacità. Caratteristiche come la grossa potenza specifica e le dimensioni compatte dell'elemento portano il componente ad una maggiore presenza nel mercato industriale. Infatti grazie alla scarsa manutenzione richiesta e agli innumerevoli cicli di carica/scarica si può presumere che già nell'immediato futuro i supercondensatori acquisiranno una buona fetta di mercato rispetto alle batterie, sebbene anch'esse abbiano fatto notevoli passi avanti (si pensi alla tecnologia delle batterie al litio).

Uno svantaggio che ancora oggi influisce sull'utilizzo dei supercondensatori è la bassa energia specifica. Lo dimostrano le applicazioni odierne che utilizzano per la maggior parte i supercondensatori come supporto alle batterie e non come componente sostitutivo. L'utilizzo di essi all'interno dei veicoli terrestri, quali autobus o autoveicoli, sfrutta soprattutto l'alta dinamicità del componente, ma non è possibile utilizzarlo come unica riserva di energia. Molti articoli citano l'ipotesi di utilizzo del supercapacitore nell'elettronica di consumo, (lettori mp3 o cellulari) ma i risultati ottenuti non si avvicinano alle caratteristiche delle odierne batterie, sebbene permettano una velocità di carica dei dispositivi molto maggiore. È per questo che il supercondensatore ha buonissime prospettive di successo nel mercato ma ancor di più se nel futuro si riusciranno a superare gli svantaggi rispetto alle batterie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Doppio strato elettrico; it.wikipedia.org/wiki/Doppio_strato_elettrico.
- [2] E. Bertran E. Jover; Production of carbon Nanotubes by PECVD and their Applications to supercapacitors; Department of Applied Physics and Optics, Universitat de Barcelona.
- [3] Nanotubo di carbonio; it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo_di_carbonio.
- [4] L. Colonna, A. Gianturco, I. Zelano; Nanotubi a base di carbonio; Facoltà di scienze università di Torino; lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Nanotubi/NANOTUBI.html.
- [5] Chunsheng Du, Ning Pan; High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition; Department of nanomaterials in the environments, agriculture and technology; university of California; 2006.
- [6] Inhwon Do, L. T. Drzal; Nanosized thin Graphene application for energy generation and storage device- supercapacitors; Michigan state university.
- [7] A. J. Rudge, J. P. Ferraris, S. Gottesfeld; US Patent n° 005527640A; Electrochemical supercapacitors; Office of technology transfer, university of California; 1996.
- [8] A. K. Shukla, S. Sampath, K Vijayamohanan; Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries; 2000.
- [9] Maxwell tecnologia supercapacitors; www.maxwell.com/.
- [10] Maxwell Tecnologia; Pc series ultracapacitors datasheet; www.maxwell.com
- [11] Rapporto sistemi di generazione; RSE Ricerca Sistema Energetico; www.rse-web.it/home.page
- [12] I. D. Oltean, A. M. Matoi, E. Helerea; A supercapacitors Stack - Design and characteristics; University of Brasov, Transilvania, Romania; 2010
- [13] E. Tironi, L. Piegari, V. Musolino, S. Grillo; Studio di sistemi avanzati di accumulo di energia; Politecnico di Milano, dipartimento di elettrotecnica; 2011
- [14] Claus Daniel; Material and Processing for lithium-ion battery; www.tms.org/jom.html; 2008
- [15] Martin Winter, Ralph J. Brodd; What are batteries, fuel cell, and supercapacitors: Chemical Reviews, 2004.
- [16] Yu Zhang, Zhenhua Jiang, Xunwei Yu; Control strategy for battery/Supercapacitors Hybrid Energy Storage System; 2008; Atlanta USA.
- [17] Eugenio Faggioli, Piergiorgio Rena, Veronique Daniel, X. Andrieu, Ronald Mallant, Hans Kahlen; Supercapacitors for energy management of electric vehicles; 1999
- [18] A. Abedini, A. Nasiri; Application of Supercapacitors for PMSG wind Turbine Power Smoothing; 2008; Department of Electrical Engineering and Computer Science; University of Wisconsin-Milwaukee; USA
- [19] Zhou Tao, Lu Di, Fakhm Hicham, Francos Bruno; Power flow control in different time scales for a wind/hydrogen/supercapacitors based active hybrid power system; 2008; Ecole Centrale de Lille; France

