

Università degli Studi di Padova

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Elettronica

Anno accademico 2011/2012

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Tecnologia e Innovazione dell'Immagazzinamento Electrochimico dell'Energia

Technology and Innovation
of
Electrochemical Energy Storage

Candidato:
Nicola Caon
Matricola 594564

Relatore:
Prof. Paolo Tenti

Sommario

La seguente relazione si pone l'obiettivo di studiare le varie *tipologie* e le *innovazioni* nel campo dell'immagazzinamento elettrochimico dell'energia. Si vuole quindi fornire una trattazione delle modalità di *impiego* delle batterie, analizzando i vantaggi e gli svantaggi di ogni applicazione. Lo scopo della relazione non è principalmente quello di analizzare gli aspetti della tecnologia, ma anche di offrire una panoramica sui problemi che regolano l'utilizzo delle batterie.

Si intende quindi analizzare gli standard di *conformità* e le normative in merito alla *sicurezza d'impiego* proposti da enti quali l'IEEE; c'è anche una sezione dedicata in cui vengono analizzate le innovazioni tecnologiche che le maggiori industrie produttrici di batterie stanno portando a compimento.

Si vuole cercare quindi di mettere un po' di ordine su una serie di aspetti che potrebbero risultare abbastanza confusi a chiunque volesse, anche solo per curiosità, addentrarsi nel mondo delle applicazioni e dello sviluppo innovativo delle batterie ai nostri giorni, data l'enorme mole di informazioni che è possibile reperire in modo quasi sempre disordinato.

Si cercherà di esporre gli argomenti in modo chiaro mantenendo sempre nello sfondo un profilo tecnico, fino ad arrivare alla conclusione della relazione analizzando una delle problematiche attualmente più interessanti: il problema dell'*Energy Storage*, ossia il problema dell'immagazzinamento dell'energia elettrica prodotta in un mondo che via via si fa sempre più "*green*" grazie all'utilizzo delle *fonti rinnovabili*. Problematica in cui il ruolo giocato dall'accumulo elettrochimico risulta essere di fondamentale importanza.

Indice

1 INTRODUZIONE	7
2 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DELLE BATTERIE	10
2.1 PARAMETRI OPERATIVI	11
2.2 BATTERIE COMMERCIALI	13
2.2.1 BATTERIE AL LITIO	13
2.2.2 BATTERIE AL PIOMBO	16
2.2.3 BATTERIE AL SALE FUSO	19
2.3 BATTERIE INDUSTRIALI	21
2.3.1 BATTERIE VRLA	21
3 TIPOLOGIE DI BATTERIE, APPLICAZIONI E PROBLEMATICHE	23
3.1 BATTERIE AL PIOMBO	23
3.1.1 BATTERIE DA AVVIAMENTO	23
3.1.2 BATTERIE DA TRAZIONE	24
3.1.3 BATTERIE CICLICHE	24
3.2 BATTERIE AL SALE FUSO	26
3.2.1 BATTERIE PRIMARIE	26
3.2.2 BATTERIE SECONDARIE	26
3.3 BATTERIE AL LITIO	28
3.3.1 LITIO – DIOSSIDO DI COBALTO	28
3.3.2 LITIO – OSSIDO DI MANGANESE	29
3.3.3 LITIO – FERRO – FOSFATO	30
3.3.4 LITIO – NICKEL – MANGANESE – DIOSSIDO DI COBALTO	31
4 NORMATIVE E STANDARD IEEE	36
4.1 STANDARD IEEE	37
4.1.1 IEEE STD 484-2002	37
4.1.2 IEEE STD 485-2010	38
4.1.3 IEEE STD 1184-2006	39
4.1.4 IEEE STD 1189-2007	40
4.1.5 IEEE STD 1375-1998	41
4.1.6 IEEE STD 1725-2011	42
4.2 NORMATIVE EUROPEE	43
5 ENERGY STORAGE	45
5.1 ELECTROCHEMICAL STORAGE	46
5.2 PRODOTTI COMMERCIALI	49
6 INNOVAZIONI TECNOLOGICHE	52
6.1 SETTORI DI RICERCA	53
6.2 NUOVE TECNOLOGIE	56
6.2.1 ACCUMULATORI LITIO-ZOLFO	56
6.2.2 ACCUMULATORI LITIO-ARIA	58
6.2.3 MICRO-BATTERIE	61

<u>7 CONCLUSIONI</u>	63
<u>8 REFERENZE BIBLIOGRAFICHE</u>	64
<u>8.1 BIBLIOGRAFIA</u>	64
<u>8.2 ELENCO DELLE FIGURE</u>	64
<u>8.3 SITI WEB DI RIFERIMENTO</u>	66

1 Introduzione

Nella società in cui viviamo è ormai considerato di prioritario interesse concentrare gli sforzi nella produzione di energia rinnovabile. Sforzi che si concretizzano nella ricerca o nella realizzazione di impianti che prevedono come risultato finale la produzione di energia elettrica partendo da fonti energetiche eco-sostenibili. Tali fonti energetiche permettono la produzione di elettricità a impatto zero nei confronti dell'ambiente nel quale viviamo. Effettivamente, una delle maggiori problematiche che si manifestano, soprattutto in questi ultimi anni, è quella della produzione dei cosiddetti gas serra che contribuiscono, secondo fonti attendibili, ad accelerare il naturale innalzamento di temperatura del pianeta. Questi gas sono il prodotto di scarto della produzione di energia elettrica che vengono immessi nell'atmosfera e derivano da una produzione di energia che nella maggior parte dei casi avviene attraverso la combustione di *combustibili fossili*.

Per quanto riguarda l'Italia, secondo una ricerca statistica di *Terna S.p.a.*, società che gestisce la rete di trasmissione nazionale, le centrali termoelettriche italiane sono alimentate a gas naturale per il 66.2%, a carbone per il 17.2% e da derivati petroliferi e gas derivati (gas di acciaierie, altoforni e raffinerie) nel 6.3% circa del totale [1.1].

Per quanto riguarda le energie rinnovabili italiane, la stessa società ha stimato che centrali idroelettriche, geotermoelettriche, impianti eolici e solari coprono attualmente il 20.4% del fabbisogno energetico nazionale lordo [1.1].

Ci si sta concentrando però, forse troppo, nella ricerca di nuove fonti energetiche e nello studio di nuovi impianti per migliorare il rendimento di quelli vecchi già esistenti; si sta invece trascurando quello che potrebbe diventare, ed in parte già lo è, il problema principale che si presenterà quando la domanda energetica mondiale diverrà troppo consistente a fronte della produzione energetica attuale. In questi anni stiamo cercando di percorrere due strade differenti allo stesso tempo, vogliamo, infatti, ridurre le vecchie centrali inquinanti di produzione elettrica e integrare il loro consistente rendimento energetico con uno più basso dato da fonti eco-compatibili. Anche ipotizzando di riuscire a ridurre le vecchie centrali termoelettriche, integrandole con grandi impianti di produzione energetica rinnovabile, la sfida attuale consiste nel riuscire a produrre 39.5 GW di *potenza elettrica media* lorda istantanea, proprio come *Terna S.p.a.* afferma nel suo rapporto [1.1].

Si deve tenere in considerazione anche l'intermittenza con la quale le fonti rinnovabili permettono lo sfruttamento della propria energia poiché, ad esempio, il vento non soffia in modo costante e l'energia solare, dal canto suo, non è regolare nei giorni nuvolosi.

Ecco dunque che si presenta uno dei grandi temi di dibattito attuale: *l'immagazzinamento energetico*. Si tratta dunque di produrre energia elettrica e di riuscire ad *immagazzinarla* per poterne usufruire in momenti in cui la richiesta risulta particolarmente elevata o nei casi di estrema urgenza.

E' un tema molto attuale poiché lo stoccaggio energetico consentirebbe di “mettere da parte” un po' di energia prodotta per poterla utilizzare successivamente in caso di maggiore richiesta. Uno dei problemi di maggiore interesse, infatti, è il bilanciamento della produzione in base ai consumi; si pensi, ad esempio, durante il periodo estivo quanti utenti della rete elettrica abbiano necessità di accendere il condizionatore negli edifici.

Le variazioni di domanda energetica possono quindi essere gestite solamente riducendo le forniture (tipo riduzione dell'illuminazione) oppure immagazzinando l'energia elettrica in un mezzo alternativo. L'energia deve quindi essere accumulata e resa nuovamente disponibile nei periodi di necessità.

L'immagazzinamento energetico fa uso di una serie di tecniche atte allo stoccaggio di differenti forme di energia per essere successivamente riutilizzate. I sistemi di stoccaggio attualmente in uso sono rappresentati da sistemi meccanici, termici, chimici, elettrici e biologici, oltre che da quelli nucleari.

Sostanzialmente si tratta di studiare dei sistemi di stoccaggio di energia, potenziale o cinetica, in modo da poterla trasformare poi in una seconda e differente tipologia (tipo elettrica).

Con questa tesina si vuole fare un po' di chiarezza su una forma di stoccaggio energetico in particolare, si vuole appunto discutere le varie tipologie e le ricerche nel settore dello *stoccaggio elettrochimico dell'energia* tramite l'utilizzo di *batterie*. Esse si suddividono sostanzialmente in due grandi categorie, le batterie di utilizzo domestico (commerciali) e le batterie di tipo industriale.



Figura 1.1 Batterie commerciali



Figura 1.2 Batterie industriali

Le batterie di tipo domestico sono quelle che ognuno di noi ha nella propria abitazione, caratterizzate da una bassa tensione e dalle più svariate applicazioni (telecomandi, cellulari, radio, auto elettriche etc...). Un esempio di batterie domestiche si può vedere in *Figura 1.1*. Le batterie industriali sono le più interessanti dal punto di vista ingegneristico e chimico e sono utilizzate soprattutto per gli scopi precedentemente discussi, quali lo stoccaggio di grosse quantità energetiche provenienti ad

esempio da impianti di produzione di energia rinnovabile o termoelettrica.

Si tratta di batterie con un maggior volume rispetto alle prime, adatte quindi allo stoccaggio di grosse quantità energetiche. Un esempio è mostrato in *Figura 1.2*, che riguarda le cosiddette *Flow Battery*, ovvero particolari celle a combustibile ricaricabili.

La ricerca in questo campo sta giocando un ruolo cruciale in quanto permette di progettare, ad esempio, cellulari più leggeri, computer portatili con un'autonomia sempre maggiore, dispositivi

elettronici in miniatura alimentati con batterie sempre più piccole e sta incentivando soprattutto la realizzazione di reti di distribuzione elettrica intelligenti, ossia le cosiddette *Smart Grid*. In queste reti, infatti, la gestione dei surplus energetici gioca un ruolo di fondamentale importanza poiché esse nascono con l'esigenza di distribuire l'energia elettrica evitando sprechi.

Con questa tesina si vuole cercare di chiarire innanzitutto la principale differenza tra le varie tipologie di batterie che sono quotidianamente utilizzate nell'industria e in tutte le altre applicazioni, domestiche ma non solo. Si cercherà quindi di spiegare in modo discorsivo i principi di funzionamento di queste batterie, evidenziandone le applicazioni pratiche. Verranno poi fornite alcune informazioni sulle relative problematiche e sulle caratteristiche d'impiego. Si vedranno alcune normative proposte da enti internazionali di standardizzazione e si cercherà di fornire una panoramica sulle innovazioni introdotte in questo campo così decisivo nel gioco dell'*elettronica*.

2 Principi di funzionamento delle batterie

Le batterie vengono classificate in due grandi categorie, quelle *primarie* e quelle *secondarie*. Le prime sono tutte quelle batterie che una volta utilizzate non possono più essere ricaricate e riportate al loro stato iniziale di carica. Si parla infatti di batterie non ricaricabili. Quelle secondarie, chiamate anche *accumulatori*, sono invece tutte quelle batterie che, sfruttando un generatore di tensione continua esterno, possono essere ricaricate e riportate quindi alla loro carica iniziale.

All'interno di ogni batteria avviene un processo chimico di *ossidazione* in cui vi è lo scambio di elettroni da una sostanza che si ossida, che li cede, verso una che si riduce, che a sua volta li acquista. Questo flusso di elettroni fa in modo che vi sia una corrente elettrica continua, che si instaura proprio grazie ad una differenza di potenziale che avviene agli elettrodi della batteria. Quando essa si scarica, si instaura uno stato di equilibrio chimico al suo interno che annulla la differenza di potenziale agli elettrodi e che quindi fa terminare il flusso elettronico.

In *Figura 2.1* è presente un esempio classico di batteria, la *pila Daniell* o pila Zn/Cu (Zinco-Rame).

Non si vuole qui riassumere il completo funzionamento delle batterie dal punto di vista chimico, ma si intende discuterne sinteticamente il funzionamento.

Per uno studio approfondito sul funzionamento dell'elettrochimica si rimanda al riferimento [a].

Data la vastità di tipologie di pile presenti sul mercato, si è scelto di descrivere il funzionamento delle principali tipologie di batterie che si possono reperire o che si trovano nella maggior parte delle applicazioni quotidiane.

Si è pensato di suddividere la descrizione in due macro

categorie: le batterie commerciali, ovvero quelle facilmente acquistabili da chiunque per le più diverse applicazioni, e quelle industriali, ossia quella tipologia di pile dedicata ad elevati stoccaggi energetici o per applicazioni specifiche.

La descrizione di una batteria, oltre che dal punto di vista chimico, avviene anche secondo determinati parametri. Ecco dunque un elenco dei più rilevanti.

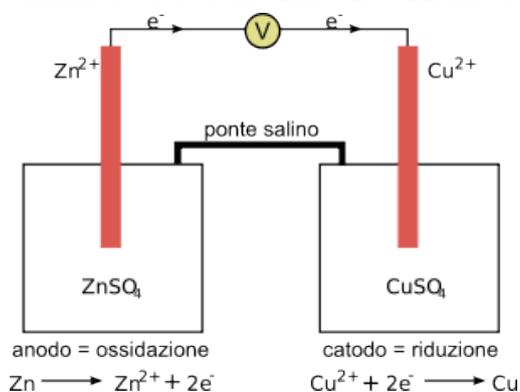


Figura 2.1 Pila Daniell

2.1 Parametri operativi

CAPACITA' DELLA BATTERIA

Parametro che rappresenta la quantità di carica elettrica immagazzinata dalla batteria. Viene solitamente espressa in [Ah], ma se viene moltiplicata per la *tensione nominale* della batteria si ottiene la capacità in wattora [Wh].

DENSITA' ENERGETICA

Quantità di energia immagazzinata per unità di volume o di massa. Nel caso delle batterie rappresenta la capacità per unità di massa e può essere espressa in [Ah/Kg], [Wh/Kg]. E' un parametro molto importante, soprattutto per le applicazioni in cui il peso della batteria gioca un ruolo fondamentale, ad esempio nei veicoli elettrici.

PROFONDITA' DI SCARICA

La *Depth of Discharge* (DoD) rappresenta la frazione della capacità di carica prelevata dalla batteria durante il suo funzionamento. E' espressa in % della capacità e risulta:

$$DoD + SoC = 100\%$$

dove SoC è la *State of Charge*, ovvero la percentuale di carica residua della batteria.

DURATA DI VITA

Rappresenta, per gli accumulatori, il numero di *cicli di carica-scarica* che possono sostenere. Generalmente una batteria si può considerare esaurita se non può sostenere una carica superiore all'80% della propria capacità. E' un parametro importante per la determinazione del costo della batteria. In *Figura 2.2* vi è un grafico che esprime la capacità in Ah in funzione del numero di cicli di una classica batteria Li-ion (ioni di Litio) [2.1].

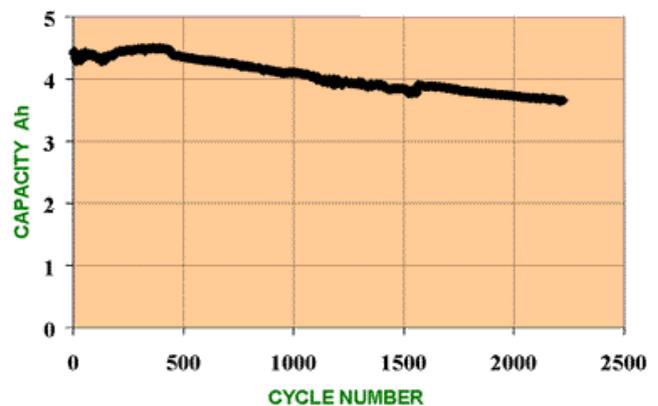


Figura 2.2 Durata di vita di una batteria Li-ion standard

INDICE C

Intensità di corrente media che la batteria eroga se viene scaricata in un'ora.

Un indice C indica l'intensità di corrente in [Ah] erogata dalla batteria nel caso di scarica in 1 ora, C/5 nel caso di scarica in 5 ore, C/20 in 20 ore e così via. Un indice 2C, invece, rappresenta l'intensità di corrente nel caso di scarica in 1/2 ora.

AUTO SCARICA

E' un parametro che descrive la velocità di scarica di una batteria quando non viene usata. E' un parametro legato alla tipologia di batteria e dipende fortemente anche dalla temperatura. Aumentando la temperatura, come si vedrà nel successivo paragrafo, l'effetto di scarica aumenta.

CARATTERISTICHE DI TEMPERATURA

Le prestazioni di una cella possono variare anche sensibilmente in base alla temperatura di lavoro. A basse temperature infatti, nelle batterie con elettroliti acquosi ad esempio, l'elettrolita potrebbe congelarsi; a temperature elevate invece si potrebbe avere una modifica della *cinetica* nella reazione di ossidoriduzione all'interno della batteria che potrebbe scaricarsi prematuramente o addirittura accelerarne il deterioramento.

IMPEDENZA INTERNA

L'impedenza interna di una batteria determina la capacità di permettere il passaggio di corrente, in *Figura 2.3* è possibile vedere lo schema equivalente interno di una batteria:

- R_m è la resistenza delle parti metalliche interne e degli elettrodi
- R_a è la resistenza degli elettroliti e dei setti porosi o dei ponti salini
- C_b è la capacità formata dagli elettrodi
- R_i è la resistenza che si forma tra gli elettrodi e l'elettrolita

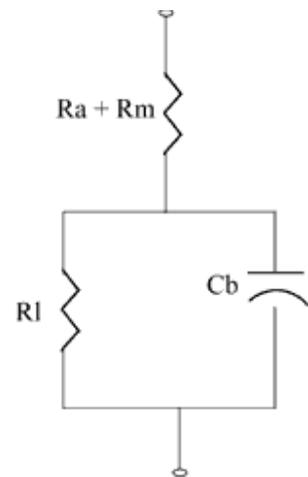


Figura 2.3 Schema equivalente interno di una batteria

2.2 Batterie commerciali

2.2.1 Batterie al litio

Le prime batterie al Litio sono state studiate attorno al 1912 da *Gilbert N. Lewis*, si è dovuto aspettare però il 1991 per arrivare alla prima batteria “*Lithium-based*” commercializzata da Sony. Gli accumulatori al Litio sono tutt’ora i più impiegati nell’elettronica di consumo e rappresentano quindi la tipologia di batteria commerciale più diffusa in assoluto sul mercato.

Il motivo per cui queste batterie trovano un così largo impiego è il materiale con il quale esse sono realizzate, il *Litio* infatti è il più leggero dei metalli e proprio questa sua caratteristica rappresenta uno dei punti di forza di queste batterie poiché il loro peso è molto contenuto.



Figura 2.4 Accumulatore agli ioni di Litio

In maniera del tutto simile all’architettura delle tradizionali batterie, gli accumulatori al litio presentano un catodo (polo positivo) e un anodo (polo negativo). Il catodo è formato da un ossido metallico, in questo caso ossido di Litio metallico, l’anodo invece è formato da carbonio poroso.

Nel processo di scarica si instaura un flusso di ioni dall’anodo al catodo attraverso una soluzione elettrolitica. Generalmente negli accumulatori al Litio l’elettrolita è formato da un sale di Litio disciolto in una sostanza organica, tipo l’etere, e si presenta sotto forma di un liquido. I sali di Litio possono essere l’esafluoruro di fosforo (LiPF_6), il tetrafluoroborato (LiBF_4) o il perclorato di Litio (LiClO_4)[c]. In *Figura 2.5* è presente uno schema che riassume il processo di carica e scarica di questi accumulatori.

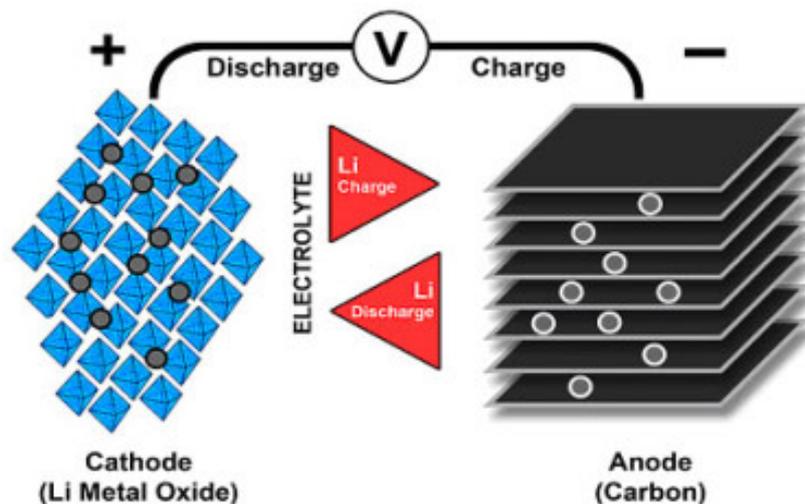


Figura 2.5 Flusso ionico nelle batterie Li-Ion

Attualmente sul mercato sono presenti varie tipologie di accumulatori al Litio. Ognuno di essi presenta gli stessi principi di funzionamento, ma differisce nel materiale con cui il catodo è realizzato. I materiali più comuni sono [c]: ossido di litio cobaltato (LiCoO_2), diossido manganese del litio (LiMnO_2), fosfato ferroso di litio (LiFePO_4), litio nichel manganese diossido di cobalto

(LiNiMnCoO₂) e litio nichel cobalto diossido di alluminio (LiNiCoAlO₂). Ognuno di questi materiali rende gli accumulatori al Litio unici per quanto concerne la loro densità energetica e i loro cicli di carica e scarica. Sebbene esistano molte tipologie di batterie Li-ion, ognuna di esse presenta una caratteristica comune, ogni cella di cui sono composte ha una tensione nominale standard di 3,6 V.

La prima batteria Li-ion commercializzata utilizzava un residuo di carbone, il Coke, come anodo; attualmente si utilizza invece la grafite poiché permette di ottenere una curva di scarica più piatta, com'è possibile infatti osservare in *Figura 2.6* [2.2]. E' preferibile, infatti, commercializzare una batteria con una curva di scarica più piatta possibile poiché se così non fosse, installata in un veicolo elettrico potrebbe causare una perdita di potenza dopo un certo periodo di funzionamento; oppure se la batteria fosse installata su di un dispositivo elettronico, potrebbe verificarsi un malfunzionamento causato da una graduale riduzione della tensione di alimentazione.

Per quanto riguarda la carica di una cella di una batteria agli ioni di Litio, essa avviene generalmente a 4.20 V costanti, con una tolleranza molto limitata di 50 mV/cella [2.2]. In *Figura 2.7* è presente un grafico in cui è descritta la fase di carica di una cella Li-ion.

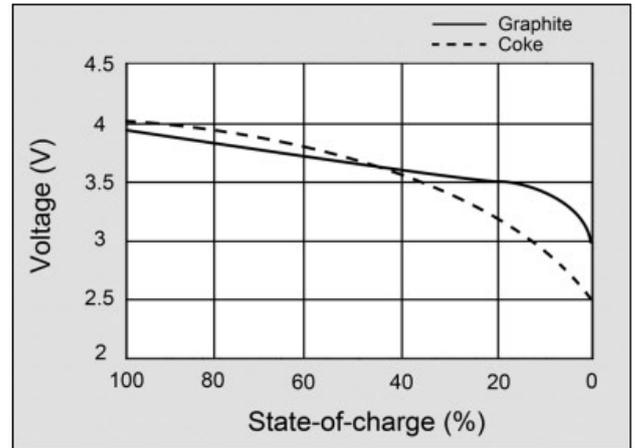
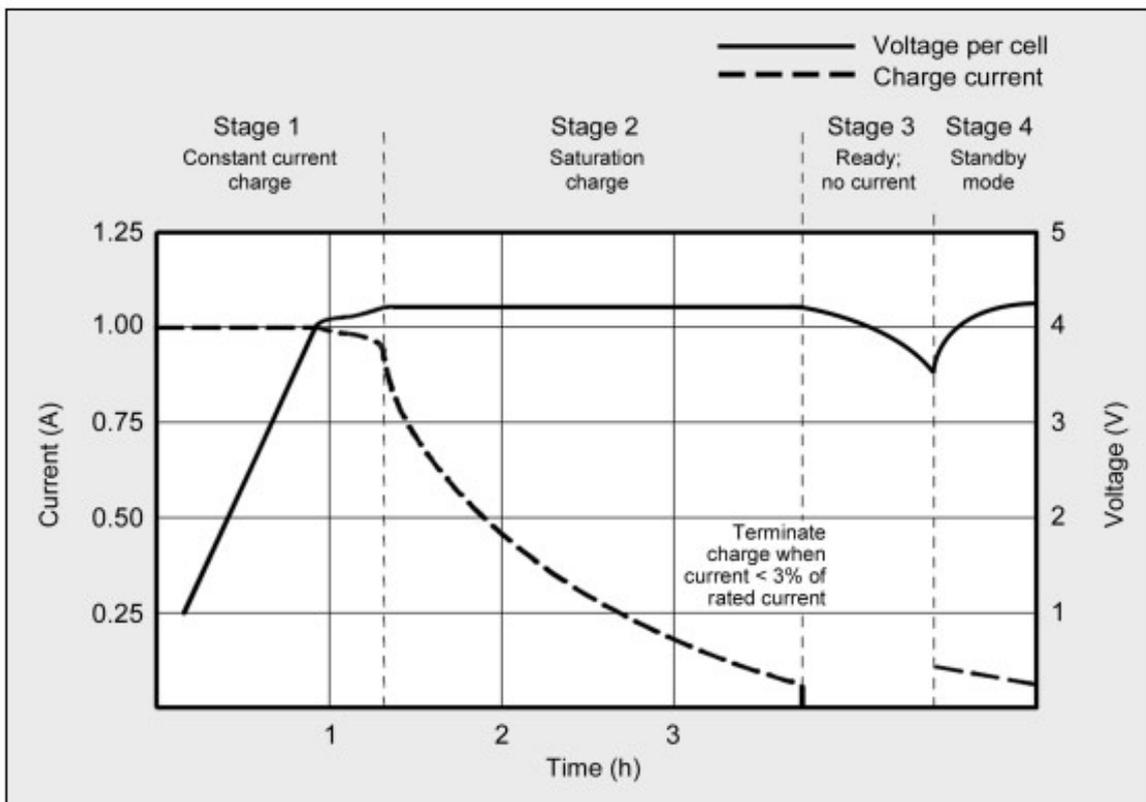


Figura 2.6 Curva di scarica di un accumulatore Li-ion



Stage 1 Voltage rises at constant current
Stage 2 Voltage peaks, current decreases
Stage 3 Charge terminates
Stage 4 Occasional topping charge

Figura 2.7 Fase di carica di una batteria Li-ion

Dal grafico si nota come inizialmente la carica avviene a corrente costante (normalmente 1 A) fino a quando la cella raggiunge una tensione di 4.2 V. Una tensione maggiore potrebbe tuttavia essere impiegata per incrementare la capacità della cella ma si ridurrebbe sensibilmente la vita della batteria, poiché per tensioni maggiori intervengono dei fenomeni di ossidazione interni alla cella stessa. Da questo punto in poi, in cui la tensione rimane costante, la corrente inizia a decrescere fino al raggiungimento del 3% del suo valore iniziale. Alla fine di questa seconda fase, chiamata fase di carica di saturazione, la carica della cella può dirsi conclusa. Si termina quindi la fase di carica, e la si riprende (fase 4) solamente quando la tensione della cella, per il fenomeno dell'auto scarica, scende sotto un determinato valore limite di tensione.

E' interessante soffermarsi sul tempo di carica riportato nel grafico, da esso infatti si deduce che la carica di una cella è molto lenta, dell'ordine di qualche ora. Esistono tuttavia degli accorgimenti per rendere la carica più veloce, pensiamo ad esempio al tempo di carica di una batteria Li-ion di uno smartphone la quale impiega, in media, meno di un'ora per caricarsi. E' possibile infatti caricare la cella di una batteria Li-ion, fermando la sua carica al termine della fase 1 a corrente costante a discapito di una State of Charge (SoC) variabile attorno all'85% [2.2]. In *Figura 2.8* sono riportati dei valori caratteristici di carica di una batteria Li-ion standard. Si può notare come il valore della capacità e del tempo di carica dipenda direttamente dalla tensione di carica della cella, in presenza o meno della fase di saturazione di carica (fase 2).

Charge V/cell	Capacity at cut-off voltage	Charge time	Capacity with full saturation
3.80	60%	120 min	65%
3.90	70%	135 min	76%
4.00	75%	150 min	82%
4.10	80%	165 min	87%
4.20	85%	180 min	100%

Figura 2.8 Caratteristiche tipiche di una batteria Li-ion

Se si elimina la fase 2 dal processo di carica di una Li-ion, si ottiene una batteria con una capacità minore, un tempo di carica ridotto e anche dei benefici per quanto riguarda la durata di vita della batteria. Le celle Li-ion, infatti, non necessitano di una carica completa, al contrario ad esempio delle batterie al piombo, poiché elevate tensioni per periodi di tempo prolungati causano continui stress alla batteria che col tempo si degrada. Si deve quindi, come si nota osservando la *Figura 2.9*, cercare un compromesso tra la durata di vita e la capacità massima della batteria in ogni applicazione che richieda un tempo di carica ridotto.

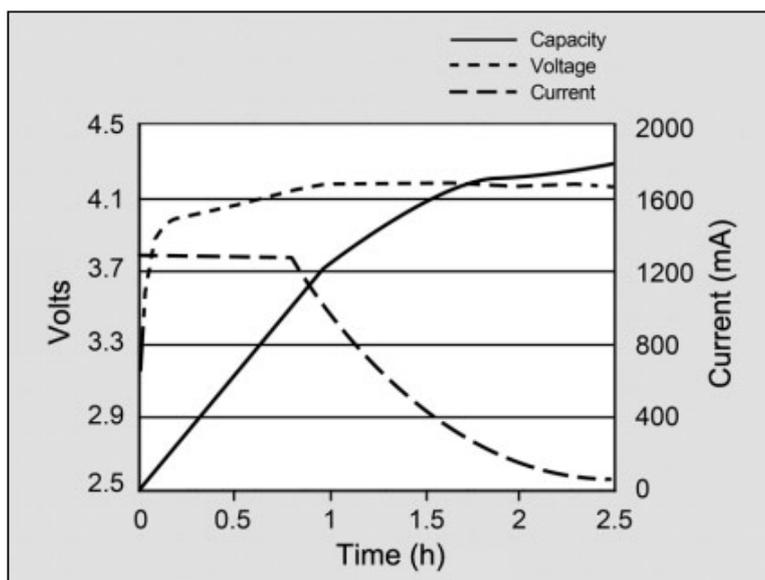


Figura 2.9 Capacità in funzione della tensione di carica

2.2.2 Batterie al piombo

Gli accumulatori al piombo sono state le prime batterie ricaricabili introdotte nel mercato, sono state inventate, infatti, nel 1859 dal fisico francese *Gaston Planté*. Le batterie al piombo, o “*Lead Acid Batteries*”, sono tutt’ora le più comuni e le più usate vista la loro facilità di realizzazione, la loro economicità e l’elevata densità energetica.

Le classiche batterie al piombo che si trovano in commercio sono da 12 V o 24 V e sono adibite soprattutto all’uso automobilistico. Queste batterie, in realtà, sono realizzate con una serie di accumulatori al piombo con una tensione nominale di 2.16 V circa [b]. Il loro funzionamento sfrutta le classiche reazioni di ossidoriduzione viste in precedenza al catodo e all’anodo. Le celle degli accumulatori sono realizzate, come si vede in *Figura 2.10*, da una soluzione acquosa di *acido solforico* (H_2SO_4) nella quale sono immersi i due elettrodi, quello positivo costituito da una lastra di *diossido di piombo* (PbO_2) e quello negativo costituito da una lastra di *piombo metallico* (Pb).

La differenza di potenziale che si stabilisce nella cella è funzione della concentrazione dell’elettrolita (D) che si trova al suo interno. Secondo la *legge di Nernst*, infatti, la tensione della cella in funzione dell’elettrolita è esprimibile come:

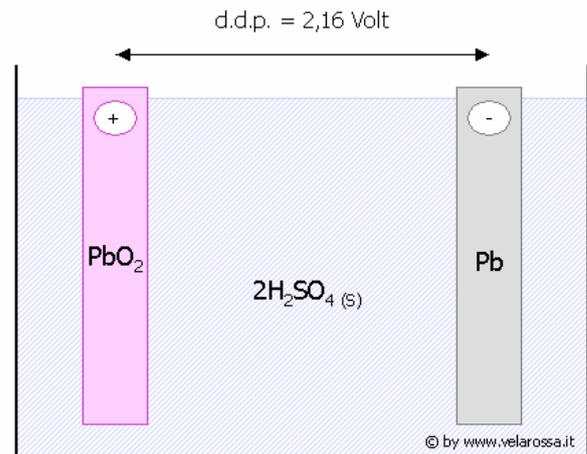


Figura 2.10 Cella di un accumulatore al piombo

$$V_{cell} [V] = 0.84 + D [gr/cm^3]$$

La funzione, come si osserva dal grafico di *Figura 2.11*, è lineare per valori di densità dell’elettrolita maggiori di 1.10 gr/cm^3 . Nel caso in cui l’accumulatore al piombo sia completamente carico, per una concentrazione di H_2SO_4 pari a 1.32 gr/cm^3 , risulta una differenza di potenziale ai capi degli elettrodi pari a 2.16 V.

Lo stato di carica di una batteria al piombo quindi, come si può leggere dallo studio su questi accumulatori al piombo nel rapporto [2.3], può essere verificato misurando la densità dell’elettrolita della cella.

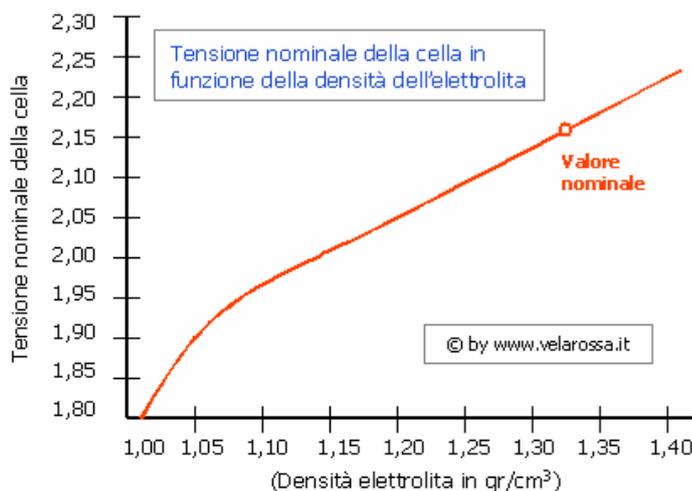


Figura 2.11 Grafico di V_{cell} [V] in funzione di D [gr/cm^3]

Il processo di scarica di queste batterie avviene attraverso una reazione reversibile, si tratta infatti di batterie ricaricabili come le Li-ion, in cui gli elettrodi al piombo reagiscono con l'elettrolita producendo acqua (H₂O) e solfato di piombo (PbSO₄) causando una diminuzione della concentrazione dell'acido solforico, che essendo l'elettrolita, secondo la legge vista in precedenza, riduce la tensione agli elettrodi della cella.

La capacità di queste celle, inoltre, dipende sostanzialmente dalla quantità di piombo con la quale sono realizzati gli elettrodi. Secondo quanto affermato in [2.3], ad una maggiore quantità di piombo corrisponde una maggiore capacità della cella di immagazzinare energia (Ah). Una coppia di elettrodi più grandi quindi, sebbene producano la stessa tensione nominale standard della cella di 2.16 V, sono in grado di erogare energia più a lungo rispetto ad elettrodi con minor quantità di piombo.

Molto più interessante dal punto di vista tecnico è invece il processo di ricarica di questi accumulatori. La loro carica avviene tramite un processo molto simile alla carica delle batterie Li-ion. Il tempo di carica delle Lead Acid Batteries, tuttavia, avviene in un tempo maggiore, dell'ordine delle 12-16 ore fino alle 36-48 ore per batterie con capacità elevate. Con alcuni accorgimenti tuttavia, come ad esempio una corrente di carica più alta, il tempo di carica può essere ridotto fino a circa 10 ore.

Come è possibile vedere nel grafico di *Figura 2.12*, la carica degli accumulatori al piombo è suddivisa in tre fasi: fase 1 o carica a corrente costante, fase 2 o carica di cresta e la terza fase denominata carica fluttuante [2.2].

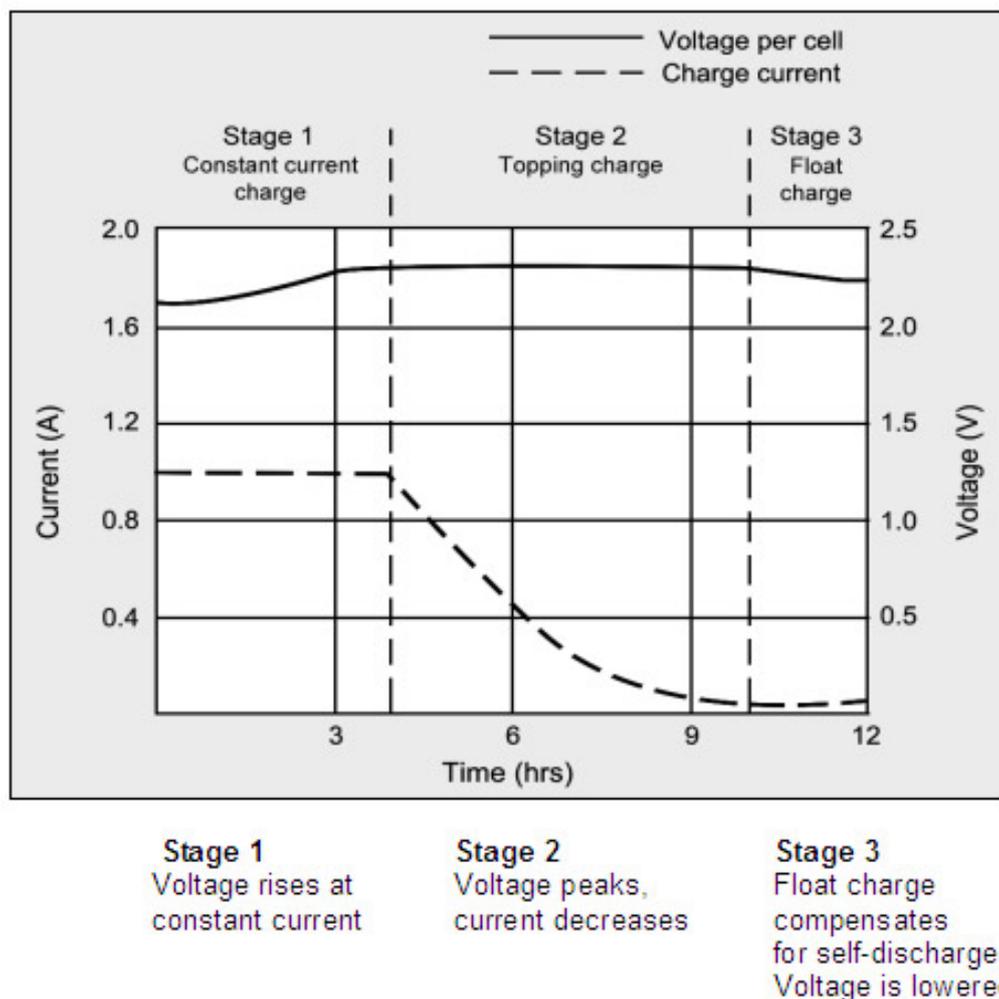


Figura 2.12 Stadi di carica di una batteria al piombo

La prima fase, quella di carica a corrente costante, fornisce alla cella la maggior parte della carica e, come si vede dal grafico di *Figura 2.12*, richiede circa la metà del tempo totale di carica. Durante questa fase la batteria si carica al 70% in 5-8 ore, il rimanente 30% della capacità di carica viene raggiunto dalla batteria durante la seconda fase e richiede altre 7-10 ore. In questa seconda fase la tensione raggiunge il suo massimo; se questa fase non ci fosse, la batteria perderebbe la capacità di accettare una carica totale e ne risentirebbe quindi la sua capacità massima poiché si verificherebbero fenomeni di solfatazione (si rimanda al capitolo 3.1.3). La terza e ultima fase previene invece lo scaricarsi della batteria e avviene sempre con una tensione minore rispetto a quella della fase 2 e con una corrente costante pari al 3% circa del suo valore iniziale.

La scelta della tensione di picco è un fattore molto importante, come affermato nel documento sulle batterie al piombo del riferimento [2.2], e varia da 2.30 V ad una massimo di 2.45 V per cella come valori standard. È un parametro importante poiché da un lato si desidera ottenere una carica della batteria al suo massimo della capacità, dall'altro si vuole evitare fenomeni di sovra saturazione per evitare corrosione agli elettrodi che porterebbero a condizioni di rischio come la produzione di gas all'interno della cella (si rimanda anche qui al capitolo 3).

Altro fenomeno importante nel processo di carica degli accumulatori al piombo è la temperatura. La tensione di carica della fase 2 deve variare con la temperatura. In ambienti freddi, infatti, è preferibile un valore più alto rispetto a quello standard di 2.30 V / 2.45 V. In ambienti caldi invece, si preferisce una tensione di carica più bassa.

Anche la tensione della fase 3 deve essere regolata in base alla temperatura alla quale la batteria viene caricata. La tensione raccomandata varia tra 2.25 V e 2.27 V in ambienti a 25 °C, mentre deve essere ulteriormente abbassata se la temperatura sale sopra i 29 °C.

Com'è possibile osservare dal grafico in *Figura 2.13*, la temperatura influisce anche sulla capacità nominale della batteria. Essa diminuisce drasticamente con l'abbassarsi della temperatura, dal grafico si deduce infatti, che passando da 25 °C a 0 °C si ha mediamente una riduzione della capacità nominale del 30%.

Secondo le normative europee, la capacità nominale di un accumulatore al piombo è riferita ad una scarica della durata di 10 ore che avviene alla temperatura di 25 °C. Questo parametro, definito con il simbolo C_{10} , indica che se ad esempio un accumulatore da 12 V ha una capacità nominale C_{10} di 100 Ah, esso a 25 °C è in grado di erogare 10 A di corrente per periodo di 10 ore in fase di scarica. Nel grafico di *Figura 2.14* è indicato il valore della capacità nominale (espressa con fattore C) in relazione alla corrente erogata in A. Si può notare come questa caratteristica sia esponenziale decrescente e come un fattore C_1 riesca ad erogare una corrente 5 volte maggiore rispetto ad un fattore C_{10} standard.

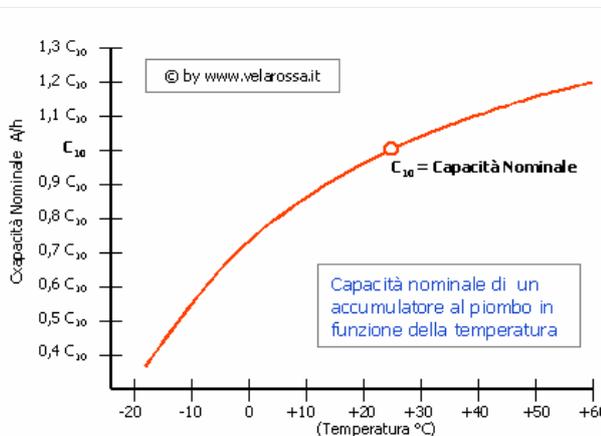


Figura 2.13 Capacità nominale in funzione della temperatura

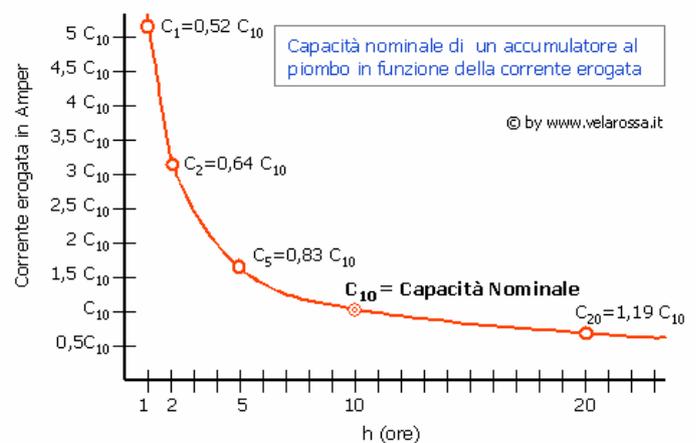


Figura 2.14 Capacità nominale in funzione della corrente erogata

2.2.3 Batterie al sale fuso

Tra le batterie commerciali che si è scelto di trattare in questa tesina, trovano spazio le batterie al sale fuso (*Molten Salt Batteries*). Si tratta di batterie piuttosto costose che svolgono un ruolo centrale nel processo di immagazzinamento dell'energia. Si è deciso tuttavia di discutere il funzionamento di queste batterie in quanto, attualmente, vengono scelte sempre più frequentemente per applicazioni quali l'alimentazione dei veicoli elettrici e lo stoccaggio di energia proveniente da fonti rinnovabili quali l'energia solare o eolica.

Le batterie al sale fuso, chiamate anche batterie al sodio liquido o batterie termiche, sono una tipologia di batterie di tipo primario o anche secondario e sfruttano come elettrolita una sale che diviene allo stato fuso ad alte temperature. Il vantaggio principale che si ottiene nell'impiego di questa tipologia di batterie è un'alta densità energetica e un'elevata conducibilità ionica dell'elettrolita, oltre che una completa insensibilità alle condizioni operative dovute alla temperatura dell'ambiente di lavoro.

Vengono chiamate anche batterie termiche poiché lavorano con dei range di temperatura molto elevati dell'ordine dei 400 °C fino a 700 °C, poiché richiedono la fusione dell'elettrolita. Basti pensare ad esempio che il comune sale da cucina (NaCl) ha una temperatura di fusione pari a 804 °C.

Storicamente le batterie al sale fuso di tipo primario sono comparse in Germania nella seconda guerra mondiale per merito dell'ing. *Georg Otto Erb*. Sono state sviluppate per applicazioni militari, ma nessuna di esse è mai stata impiegata prima della fine della guerra (si rimanda al capitolo 3.2). Attualmente sono ancora in uso per le medesime applicazioni.

Gli accumulatori al sale fuso, invece, sono stati protagonisti di numerosi progetti di ricerca a partire dal 1960 e sono stati introdotti nel mercato per applicazioni di trasporto o stoccaggio energetico solo recentemente. Queste celle secondarie sfruttano il sodio (Na) per la realizzazione dell'anodo poiché è un materiale leggero, economico e largamente presente in natura. Per costruire queste celle esso deve essere liquefatto, e poiché la temperatura di fusione del sodio è di 98 °C, queste batterie devono lavorare a temperature dell'ordine di 270 °C, causando non pochi problemi dal punto di vista della sicurezza.

Tra le tipologie di *batterie termiche* più comuni disponibili sul mercato, troviamo le batterie ZEBRA (*Zero Emission Battery Research Activities*), da poco rinominate *SoNick* (Sodio – Nickel) e prodotte da FIAMM [2.4], visibili in *Figura 2.15*. Queste batterie lavorano normalmente ad una temperatura di 245 °C poiché utilizzano come elettrolita del *sodio alluminocloridrico* (NaAlCl₄) fuso, il quale ha una temperatura di fusione di 157 °C, e sono costituite da celle con tensione nominale di 2.58 V racchiuse in un contenitore termico.

Questi accumulatori sono definiti allo stato solido, poiché utilizzano un tubo di *β-allumina ceramico* come elettrolita solido. Si tratta di un ossido dell'alluminio (Al₂O₃) che presenta una conducibilità ionica elevata (40 W/m K) [2.5].

Le batterie ZEBRA garantiscono una densità energetica molto alta, circa 155 Wh/Kg, e sono caratterizzate da un fattore di scarica C pari a 335. Hanno capacità dell'ordine dei 30/60 Ah una durata di circa 3000 cicli [2.6].

Lo schema interno di una batteria ZEBRA è visibile in *Figura 2.16*, dove sono illustrati i costituenti della cella ed i relativi processi di carica e scarica.



Figura 2.15 FIAMM SoNick

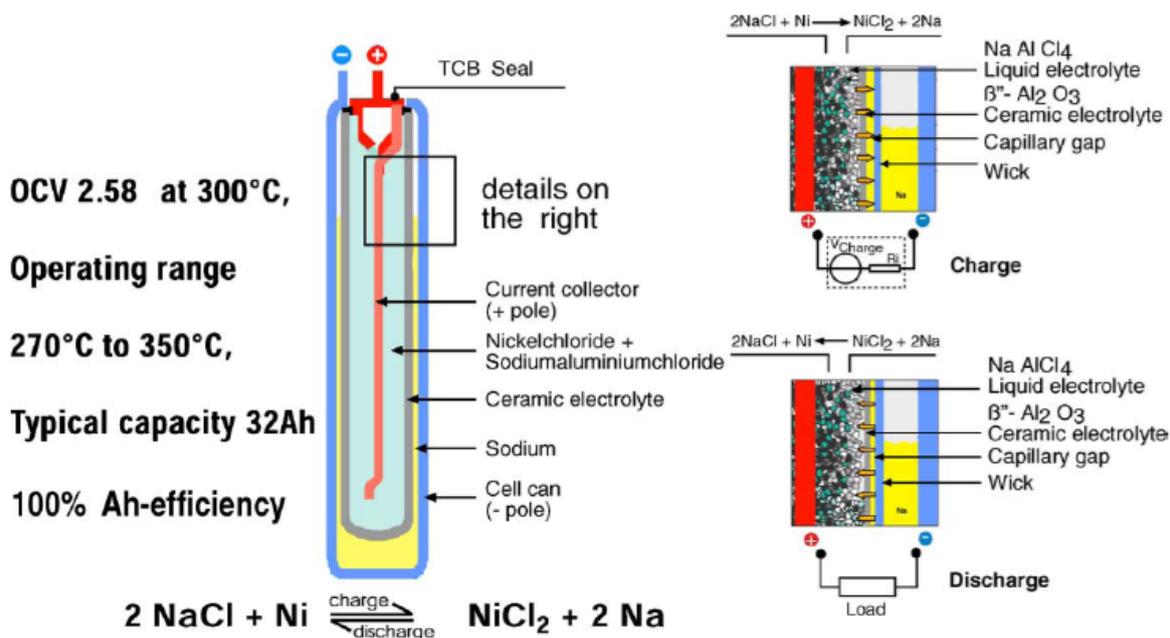


Figura 2.16 Schema interno di una cella ZEBRA

Dalla *Figura 2.16* si deduce che l'elettrodo negativo è formato da sodio (Na) allo stato fuso, l'elettrodo positivo invece è nichel nel caso della scarica, mentre è nichel cloridrico nel processo di carica. Il nichel e il nichel cloridrico sono insolubili nelle soluzioni neutre e basiche fuse, questo permette di tenere le due sostanze in stretto contatto con l'elettrolita.

Poiché invece il sodio e l'elettrolita sono allo stato liquido, è necessario interporre tra le due sostanze l'elettrolita ceramico di β-allumina.

Quando non sono in uso, le batterie ZEBRA vengono solitamente lasciate in carica, poiché in questo modo l'elettrolita rimane allo stato fuso e la batteria può essere utilizzata appena si presenta la necessità. Se questi accumulatori non vengono caricati, l'elettrolita si solidifica progressivamente, e per essere riutilizzati deve essere avviato un nuovo processo di riscaldamento per permettere all'elettrolita di fondere alla giusta temperatura e ricaricare successivamente tutte le celle della batteria con un processo di carica.

Le batterie ai sali fusi infatti, se vengono lasciate a temperatura ambiente senza essere caricate, si comportano come delle batterie inerti. Sono quindi molto sicure quando non devono essere utilizzate.

Come è possibile leggere sul sito di un costruttore ([2.4]), queste batterie garantiscono un profilo della tensione nominale di cella costante lungo la maggior parte del processo di scarica, e non richiedono nessun tipo di manutenzione in quanto vengono vendute in contenitori sigillati.

2.3 Batterie industriali

2.3.1 Batterie VRLA

Le batterie VRLA, ossia le *Valve-Regulated Lead-Acid Battery*, sono delle particolari batterie al piombo adibite soprattutto alle applicazioni industriali. Questa tipologia di accumulatori differisce dalle classiche batterie al piombo esaminate nel capitolo precedente in quanto sono realizzate secondo una tecnologia che non richiede manutenzione poiché queste batterie non necessitano dell'aggiunta di acqua nelle celle.

Questi accumulatori, chiamati anche *Sealed Battery* (batterie sigillate), si presentano in commercio secondo due tecnologie costruttive:

- *AGM (Absorbed Glass Mat)*
- *Batterie al Gel*

Entrambe sono delle batterie sigillate, perciò al contrario delle classiche batterie al piombo esse possono essere utilizzate orientandole in ogni maniera, anche sotto sopra, poiché non c'è la possibilità che l'elettrolita possa fluire al di fuori della cella.

Com'è possibile vedere in *Figura 2.17* esse vengono costruite con la classica forma rettangolare oppure con una forma cilindrica, in ogni caso entrambe presentano una *valvola di sicurezza* per i gas che si formano all'interno della cella.

Questa tipologia di accumulatori al piombo previene la perdita di acqua poiché l'ossigeno, che come si è visto è prodotto all'elettrodo positivo, viene ricombinato con l'idrogeno che si forma all'anodo della cella per creare acqua. La valvola di sicurezza è presente perché potrebbero verificarsi dei casi in cui si ha elevata produzione di idrogeno che tende quindi ad innalzare la pressione interna della cella causando una situazione di pericolo, in quanto l'idrogeno è altamente reattivo. Le celle rettangolari hanno tipicamente delle valvole di sicurezza che si attivano ad una pressione di circa 1 o 2 psi, mentre le valvole delle celle cilindriche rilasciano l'idrogeno anche a 40 psi. La pressione all'interno della cella è necessaria quindi per favorire la produzione di acqua.

L'idrogeno in eccesso si forma soprattutto in fase di carica di questi accumulatori per tensioni maggiori di 2.30 V. Queste tensioni elevate, infatti, favoriscono l'elettrolisi dell'acqua con la conseguente produzione di ossigeno e idrogeno.

La carica di queste batterie è quindi un fattore determinante soprattutto per la sicurezza di chi le utilizza. Le batterie sigillate devono quindi essere caricate con una tensione costante, con il metodo usuale esposto finora e nella fase "Float Charge" alla temperatura di 25 °C devono essere mantenute ad una tensione costante di 2.35 V per cella.



Figura 2.17 Tipologie di batterie VRLA

Le batterie *AGM*, come indicato in [2.8], furono sviluppate nel 1985 per applicazioni militari e aeronautiche. Riscossero un notevole successo poiché garantivano leggerezza, alta densità di potenza e un significativo riutilizzo in termini di cicli di carica.

In questa tipologia di batteria, come si vede in *Figura 2.18*, l'elettrolita è immerso in un feltro assorbente in microfibra di vetro che rende questi accumulatori a prova di perdite. L'acido viene quindi intrappolato come una spugna in questa fibra, rendendo le celle più compatte e leggere rispetto alle batterie al piombo tradizionali.

Le *AGM* presentano una bassa resistenza interna, elevate correnti in fase di scarica e una lunga durata di vita. Presentano inoltre una auto scarica molto bassa, inferiore del 3% al mese come indicato in [2.10].

Questi accumulatori sono tuttavia sensibili al sovraccarico e tipicamente devono essere caricati a 2.40 V per cella e presentano un

tempo di carica minore di 5 volte rispetto alle celle all'acido libero tradizionali.

Nella fase denominata "Float Charge", la tensione deve essere ridotta tra 2.25 V e 2.30 V e deve essere abbassata ulteriormente se l'ambiente in cui vengono caricate supera i 25 °C.

Queste batterie hanno tensioni nominali di 6 V fino a 12 V e delle capacità nominali che vanno da qualche Ah fino anche a 2000 Ah per le applicazioni che richiedono una scarica rapida [2.11].

Gli accumulatori *VRLA al Gel*, invece, presentano l'elettrolita in forma gelificata all'interno delle celle. L'acido solforico viene infatti mescolato a dei *fumi di silicio* producendo una massa di elettrolita gelificato che permette l'utilizzo di queste batterie anche in condizioni estreme. Le "*Gel Based Lead Acid Battery*" possono infatti essere impiegate ad alte temperature o in applicazioni in cui vi sono forti vibrazioni e possono essere utilizzate in qualsiasi orientamento in quanto l'elettrolita non può fuoriuscire né evaporare.

In questi accumulatori è ancora presente la valvola di sicurezza che normalmente si apre a 2/3 psi. L'idrogeno e l'ossigeno vengono anche in questo caso ricombinati per formare acqua, tuttavia con un elettrolita gelificato, perché la ricombinazione possa avvenire, l'antimonio presente nelle piastre di piombo deve essere sostituito con del calcio.

Come è possibile vedere dal sito di un produttore tipo FIAMM [2.11], questa tipologia di batterie al piombo ha una capacità nominale di 200 Ah fino anche a 2000 Ah per determinate applicazioni ed hanno una tensione nominale di 12 V o anche minore pari a 2 V. Come specificato nella documentazione, i costruttori garantiscono un'auto scarica minore del 2% al mese ad una temperatura di 20 °C e uno stoccaggio senza carica che va da 6 mesi fino a quasi un anno.

Esistono altre tipologie di batterie industriali che attualmente vengono utilizzate e verranno menzionate nel prossimo capitolo in quanto la tecnologia che sta alla base del loro funzionamento è già stata discussa precedentemente. Questi accumulatori sono principalmente delle varianti tecnologiche degli accumulatori al litio discussi nel paragrafo 2.2.1 delle batterie commerciali.

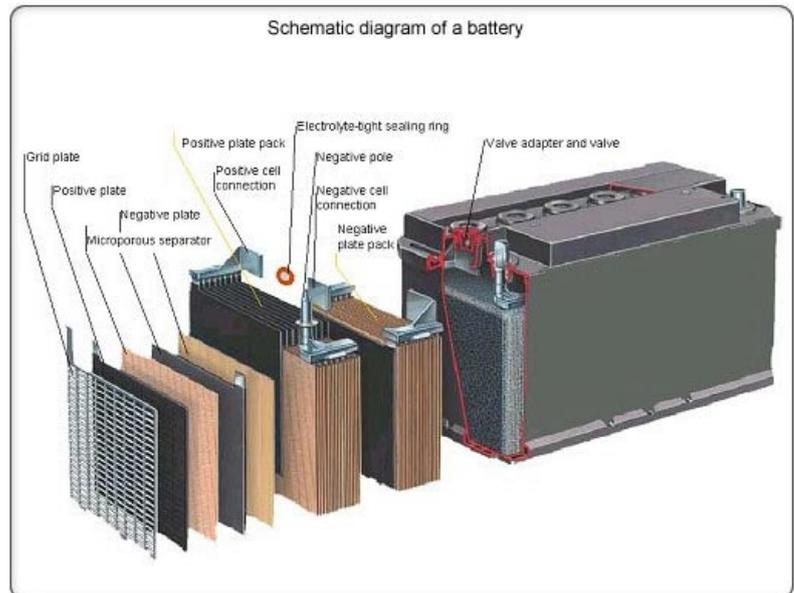


Figura 2.18 Schema interno di una batteria AGM

3 Tipologie di batterie, applicazioni e problematiche

Nel capitolo precedente è stato analizzato il funzionamento delle principali tipologie di pile presenti sul mercato. Si è cercato di analizzare il funzionamento non soltanto dal punto di vista chimico ma anche operativo, trattando i processi di carica e scarica di ogni “macro tipologia” di pila.

Poiché si tratta di accumulatori utilizzati in molti ambiti, sia domestici che industriali, si differenziano quindi anche in numerose “micro tipologie” in base ai parametri operativi e agli elementi chimici con i quali sono realizzati.

In questo capitolo cercheremo di analizzare le tipologie di accumulatori più rilevanti dal punto di vista applicativo, cercando di definirne i parametri operativi, le applicazioni, le problematiche principali e i vantaggi che essi presentano.

3.1 Batterie al piombo

Sul mercato sono state introdotte diverse tipologie di batterie al piombo, ognuna adibita a delle applicazioni specifiche. Esse si dividono in base alla tecnologia costruttiva e sono così distinte:

- **Batterie da avviamento**
- **Batterie da trazione**
- **Batterie cicliche**

Esse si distinguono soprattutto in base alla quantità di materiale con il quale sono realizzati gli elettrodi e alla concentrazione dell'elettrolita. In ogni caso la densità energetica di tutte queste tipologie di pile oscilla tra 25 Wh/Kg e 50 Wh/Kg [b].

3.1.1 Batterie da avviamento

Questa tipologia di accumulatori al piombo è progettata per erogare *picchi elevati di corrente* in periodi di tempo molto brevi dell'ordine di alcuni secondi. Sono utilizzate in ambito automobilistico per l'avviamento dei motori e presentano una capacità variabile tra i 20 Ah e i 100 Ah [b].

Queste batterie, per poter fornire correnti così elevate hanno una resistenza interna molto ridotta, dell'ordine di 0,002 Ω per cella [b]. Per rendere questa resistenza così ridotta i costruttori

aggiungono numerose piastre al piombo all'interno della batteria, realizzate in modo da risultare sottili e con porosità simili a delle spugne in modo da massimizzare la superficie di contatto con l'elettrolita, come visibile nello schema di *Figura 3.1*.

Queste batterie non possono essere impiegate in applicazioni che richiedono numerosi cicli di scarica, in quanto la scarica non può superare il 30-40 % dalla capacità nominale poiché si ridurrebbe sensibilmente la durata di vita in quanto intervengono, in questi casi, fenomeni di solfatazione agli elettrodi.

Come descritto sia in [b] che in [2.3], la densità energetica di questi di accumulatori è la più alta rispetto alle altre tipologie di batterie al piombo ed è compresa tra 30 Wh/Kg e 45 Wh/Kg.

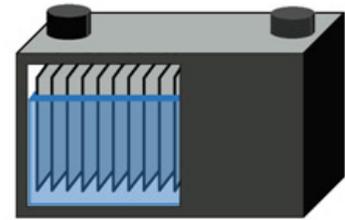


Figura 3.1 Schema interno di una batteria da avviamento

3.1.2 Batterie da trazione

Questa tipologia di accumulatori è impiegata per l'alimentazione di veicoli elettrici. Si tratta di batterie progettate per erogare una corrente media elevata per lunghi periodi di tempo e adatte a tollerare svariati cicli di scarica.

Come affermato in [2.3], questi accumulatori hanno capacità elevate comprese tra 200 Ah e 800 Ah e presentano densità energetiche più basse rispetto alle batterie da avviamento, infatti sono dell'ordine dei 25 Wh/Kg fino ad una massimo di 32 Wh/Kg.

Come si vede dallo schema rappresentato in *Figura 3.2*, questi accumulatori sono realizzati mediante delle piastre interne più spesse rispetto alla precedente tecnologia per permettere la tolleranza ai numerosi cicli di scarica.

Uno degli aspetti che gioca un ruolo fondamentale in fase di progettazione di queste batterie è la temperatura. Questi accumulatori sono progettati per operare, con i parametri operativi sopra descritti, a temperature che raramente scendono sotto i $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poiché però vi sono zone industrializzate tipo l'America o il Canada in cui si hanno inverni con temperature che scendono anche al disotto di $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, i costruttori devono garantire comunque un buon funzionamento di questi accumulatori installati sui veicoli elettrici. Per fare ciò, uno dei parametri su cui si interviene è la densità dell'elettrolita. Per fare un esempio, come affermato in [b], in ambienti con temperature al disotto di $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ la densità media dell'elettrolita varia tra $1,270\text{ gr/cm}^3$ e $1,285\text{ gr/cm}^3$, variazione che come detto nel capitolo precedente varia la tensione nominale della cella al piombo. Nei climi tropicali, dove la temperatura sale anche al disopra di $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, la densità media dell'elettrolita varia tra $1,230\text{ gr/cm}^3$ e $1,250\text{ gr/cm}^3$.

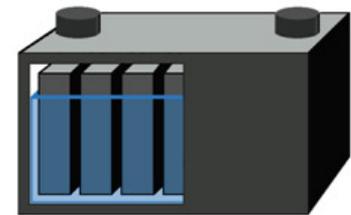


Figura 3.2 Schema interno di una batteria da trazione

3.1.3 Batterie cicliche

Le batterie cicliche, comunemente chiamate anche *batterie stazionarie*, sono particolari accumulatori al piombo utilizzati in sistemi di stoccaggio energetico per applicazioni, ad esempio, di automazione, backup, sistemi di telecomunicazione, power station, telefonia e illuminazione di emergenza. Sono accumulatori che intervengono in applicazioni in cui vi è la possibilità di interruzioni di energia e dispongono di elevate capacità e grosse densità energetiche.

Esse si differenziano ulteriormente in: *Open-type cell* e *Enclosed-type cell*. Le prime sono celle che vengono costruite, assemblate e caricate ad hoc per applicazioni specifiche e presentano capacità maggiori di 400 Ah. Queste celle venivano utilizzate soprattutto negli anni '80 e sono in disuso

perché presentano notevoli problemi per quanto riguarda le disposizioni attuali in materia di sicurezza.

Il secondo tipo di cella, le *Enclosed-type*, visibili in *Figura 3.3*, sono particolari tipi di celle chiuse che si presentano con capacità che vanno da 15 Ah fino a 2000 Ah e oltre [b]. Sopra i 400 Ah, tuttavia, esse devono essere mantenute costantemente sotto carica. Proprio per questo motivo nella maggior parte delle applicazioni industriali si presentano chiuse in armadi o cabine metalliche atti a mantenerle in questo stato.

La densità energetica di questa tipologia di accumulatori è più bassa di entrambe le tipologie precedenti e va da 20 Wh/Kg fino a 30 Wh/Kg.

Esistono inoltre anche svariate altre tipologie di batterie al piombo adibite ad applicazioni speciali quali, ad esempio, il campo aeronautico o le applicazioni navali. Interessante, come descritto in [b], è l'applicazione degli accumulatori al piombo nei sottomarini militari, in cui molto spesso sono presenti batterie al piombo formate da 448 celle divise in quattro sottosezioni da 112 l'una, con un peso di circa 500 Kg a batteria e capacità elevatissime dell'ordine di 8400 Ah.

Gli accumulatori al piombo rappresentano una delle principali tipologie di batterie industriali attualmente più impiegate. Sono importanti sia dal punto di vista applicativo che da quello operativo poiché, come si è visto, offrono buone performance ad alte e basse temperature, hanno discrete densità energetiche e presentano elevate correnti di scarica. Sono batterie economiche e sono caratterizzate dall'aver un ridotto fattore di auto scarica rispetto ad altri tipi di accumulatori.

Presentano però anche notevoli svantaggi, uno tra tutti il loro elevato peso dovuto alle piastre in piombo in esse contenuto. Devono infatti essere installate in tutte e sole quelle applicazioni che non sono interessate da problemi legati al peso. Queste batterie hanno un tempo di ricarica molto lungo, una durata di vita limitata al numero di cicli di scarica e presentano problemi notevoli dal punto di vista della tossicità, poiché utilizzano come elettrolita dell'acido solforico.

Quando non utilizzate, queste batterie devono essere mantenute in uno stato di carica per prevenire la solfatazione. Questo fenomeno avviene in fase di scarica, poiché come già detto vi è la produzione di solfato di piombo ($PbSO_4$) che durante la fase di carica viene riassorbito nell'elettrolita. Il solfato di piombo si presenta sotto forma cristallina poiché è un sale e tende a compattarsi agli elettrodi depositandosi in modo irreversibile. Quando sull'elettrodo si deposita del materiale attivo, esso riduce la sua capacità di accumulare e successivamente restituire le cariche quindi in questo caso l'accumulatore deve ritenersi danneggiato.

La condizione di solfatazione avviene mantenendo l'accumulatore in stato di scarica per lungo tempo. Ne sono affetti soprattutto gli accumulatori non VRLA, in quanto dove si verifica una perdita dell'elettrolita, si va a scoprire una parte dell'elettrodo sulla cui parte tende a cristallizzarsi il solfato di piombo.

Altro aspetto molto rilevante nella manutenzione di questa tipologia di batterie, per quanto riguarda le non VRLA, è la percentuale di impurità presenti nell'acqua che si aggiunge all'elettrolita. Queste impurità, infatti, possono portare ad una riduzione della durata di vita della batteria e come si deduce leggendo in [b] al massimo possono essere (espressi in parti per milione):

- Cloro 15 ppm
- Rame 10 ppm
- Ferro 10 ppm
- Ammoniaca 10 ppm
- Arsenico 3 ppm
- Manganese 0.1 ppm
- Nitrati e nitriti 10 ppm
- Residuo fisso totale 250 ppm



Figura 3.3 Batterie stazionarie

3.2 Batterie al sale fuso

Le *Molten Salt Battery* si differenziano in batterie primarie e secondarie. Le loro caratteristiche di funzionamento sono molto differenti in quanto, come verrà in seguito discusso, si tratta di una tipologia di batterie realizzate per applicazioni molto specifiche.

Per quanto riguarda il funzionamento chimico delle celle primarie esso verrà brevemente accennato in quanto richiede conoscenze chimiche approfondite e non è sempre possibile studiarlo poiché nella maggior parte dei casi queste batterie primarie sono utilizzate in campo militare e quindi certi aspetti del loro funzionamento sono protetti da segreto militare.

Per quanto riguarda le batterie ai sali fusi secondarie, una tipologia è già stata descritta al capitolo precedente (ZEBRA); ne verrà discussa una seconda tipologia e verranno elencate alcune possibili applicazioni.

3.2.1 Batterie primarie

Chiamate anche *Batterie Termiche*, sono batterie non ricaricabili e sono state progettate a partire dal 1946 per applicazioni in cui era necessaria potenza istantanea, attivazione veloce, alta densità energetica e lunga durata di vita. Attualmente sono disponibili batterie con tensioni nominali di cella che vanno da 2.3 V fino a 3.0 V e poiché utilizzano un elettrolita (un sale) che rimane inerte quando solido, funzionano a temperature di 350-500 °C [d]. Queste batterie infatti devono essere attivate mediante l'applicazione di calore per fondere il sale che contengono.

Il tempo di attivazione di queste batterie è estremamente ridotto e, come descritto in [d], va da 0.3 a 2.5 secondi al massimo.

Queste batterie, poiché mantenute inattive durante il periodo in cui non vengono utilizzate, hanno il vantaggio di godere di scarso deterioramento dell'elettrolita e ridotta auto scarica. Possono essere conservate fino ad oltre 30 anni e garantiscono un range di potenza istantanea che va da qualche Watt fino ad alcuni kiloWatt.

Ci sono due tipologie principali di batterie termiche utilizzate attualmente: le batterie con anodo al calcio e quelle con l'anodo al litio. Le prime sono tuttavia più vecchie e sono state rimpiazzate dalle seconde a partire dagli anni '80.

Entrambe sono progettate quasi esclusivamente per *applicazioni militari*, e come si legge dal sito di due dei maggiori produttori mondiali [3.2] e [3.3], equipaggiano sedili eiettabili negli aerei, bombe generiche, proiettili e i principali missili quali il Tomahawk, Patriot e Hellfire. Sono utilizzate anche per alimentare razzi, mine, esche militari, disturbatori jammers, missili torpedo e sistemi di controllo della superficie terrestre mediante l'uso di vettori [d].

Sono utilizzate soprattutto perché garantiscono il funzionamento anche in condizioni estreme di temperatura, pressione, interferenza elettromagnetica, accelerazione orizzontale e laterale [3.2] in quanto l'elettrolita fuso è immobilizzato all'interno della cella in modo da ottenere forte resistenza a qualsiasi tipo di stress meccanico.

3.2.2 Batterie secondarie

Questa è una tipologia di batteria con tecnologia al sale fuso che permette di essere ricaricata. Queste batterie sfruttano le proprietà chimiche del sodio all'anodo, utilizzato soprattutto per il suo peso ridotto, la sua natura non tossica, la sua economicità e la sua elevata disponibilità in natura.

Come per le celle primarie, le celle di queste batterie sfruttano le proprietà di un sale come elettrolita, che a temperatura ambiente, ossia quando la cella è inerte, si presenta in forma solida.

Il principio di funzionamento è simile a quello delle batterie primarie, infatti per attivarle si deve sviluppare calore e fondere il sale (Na), il quale ha una temperatura di fusione di circa 98 °C. Queste batterie operano quindi a temperature elevate e proprio per questo motivo presentano non pochi problemi dal punto di vista della sicurezza.

Tra le più importanti tipologie di accumulatori al sale fuso ricordiamo le batterie al sodio-zolfo, *NaS battery*. Si tratta di una tipologia di accumulatore che utilizza zolfo allo stato liquido all'elettrodo positivo, sodio a quello negativo ed un tubo ceramico di β -allumina solido come elettrolita.

Sono state brevettate dalla Ford Motor Company of Dearborn in USA nel 1967 e in seguito sviluppate da Chloride UK e da British Rail. La tensione di cella nominale è di 2,08 V e presentano un'elevata densità energetica dell'ordine di 750 Wh/Kg. La temperatura di lavoro della cella è dell'ordine di 350 °C e consente fino a 1000 cicli di scarica con un tasso di auto scarica quasi nullo [d].

Questa tipologia di accumulatori fino ad ora non è stata molto impiegata poiché presenta non pochi problemi dal punto di vista della sicurezza. Lo zolfo, infatti, tende ad incendiarsi spontaneamente poiché è instabile a contatto con l'aria; ciò provoca notevoli inconvenienti nella sicurezza della cella che potrebbe portare anche ad esplosioni spontanee. Le elevate temperature di lavoro interne alla cella, inoltre, non ne facilitano gli impieghi. Tuttavia questi accumulatori sono stati utilizzati per la prima volta dalla casa automobilistica Ford nel 1991 per presentare un prototipo di veicolo elettrico, il *Ford Ecostar* [3.4]. Questa vettura, tuttavia, non è mai stata commercializzata in quanto sono state sviluppate altre tipologie di accumulatori più adatte ai veicoli elettrici.

Batterie *NaS* sono state utilizzate anche per applicazioni spaziali, come nella missione STS-87 del novembre 1997 in cui si sono condotti una serie di test su batterie con una densità energetica di 174 Wh/Kg [3.5] adattate per applicazioni satellitari.

Questi accumulatori dal 2010 hanno trovato un largo impiego nella distribuzione dell'energia lungo la rete elettrica, come ad esempio in Texas. Vengono utilizzati, quindi, soprattutto per lo stoccaggio energetico. L'impiego di queste batterie verrà trattato nei capitoli successivi.

Un altro tipo di accumulatore al sale fuso, di cui si è già parlato nei capitoli precedenti, è la batteria *ZEBRA* (oppure *SoNick*). Queste batterie secondarie, sono state sviluppate e introdotte nel mercato per ovviare anche ai problemi di sicurezza delle batterie *NaS*. I suoi punti di forza sono l'alta densità energetica (tipicamente 5 volte quella delle celle al piombo), elevate capacità (circa 40 Ah per cella), elevati cicli di scarica e materiali di realizzazione economici.

Anche se la realizzazione di questi accumulatori è molto costosa, vista la complessità tecnologica, essi vengono recentemente impiegati nei veicoli elettrici come ad esempio nell' *IVECO Daily* del 2010. Vengono utilizzati sui bus municipali come negli autobus dell' *IVECO IrisBus*, trovano applicazione nei sistemi di salvataggio sottomarino della NATO e nelle auto *Rolls-Royce* e *Fiat*.

Questi accumulatori si utilizzano anche come backup per gli apparati telefonici e per le applicazioni industriali oltre che per l'Energy Storage delle fonti rinnovabili quali l'eolico e il fotovoltaico. Recentemente, come è possibile leggere dal sito della FIAMM, hanno trovato impiego anche nelle reti di distribuzione energetica.

L'applicazione più recente risale al 2011 ad opera dell'*US Postal Service* la quale ha convertito in elettrico i veicoli per la consegna della corrispondenza [3.6]. Per farlo ha utilizzato una batteria *ZEBRA* con tensione nominale da 371 V e capacità di 150 Ah raffreddata ad aria. Il veicolo è visibile in *Figura 3.4*.



Figura 3.4 USPS LLV Vehicle

3.3 Batterie al litio

Vi sono molte tipologie di batterie al litio disponibili sul mercato e ognuna di esse differisce per il materiale con il quale il catodo è realizzato. Le principali batterie Li-ion che verranno discusse in questa tesina sono le più diffuse poiché rappresentano più dell'80% delle batterie con tecnologia al Litio che tutt'ora vengono impiegate per le più svariate applicazioni. Per uno studio sulle rimanenti tipologie che qui non verranno discusse si rimanda al riferimento [d].

Le batterie trattate sono *Li-Cobalto*, *Li-Manganese*, *Li-Fosfato* e *NMC* ossia *Nickel-Manganese-Cobalto*. E' giusto ricordare che appena si effettua una ricerca sulle specifiche tecniche di queste batterie è facile imbattersi in dati contrastanti o variabili causati presumibilmente da società produttrici differenti le quali sebbene realizzino batterie con la stessa tecnologia, non riescono a garantire dei parametri standard in termini di capacità e densità energetica.

Per la discussione che qui verrà affrontata si è fatto ricorso a due riferimenti principali, il riferimento bibliografico [d] e il sito web [2.2], perciò i dati e le specifiche tecniche che in questa tesina verranno forniti fanno riferimento esclusivamente ai dati contenuti in queste due fonti.

3.3.1 Litio – Diossido di Cobalto

Si tratta di una tipologia di batteria al litio ricaricabile che è comunemente nota anche con il nome di batteria Litio-polimero. Essa è uno sviluppo tecnologico della batteria Litio-ione, ed è caratterizzata da un elettrolita in sale di Litio che non è più contenuta in un solvente organico, come accade per la tecnologia agli ioni di Litio, ma in un composito di polimero solido; molto spesso si utilizza il poliacrilonitrile.

Gli accumulatori al *Litio-Diossido di Cobalto*, chiamati anche *LCO* (*Lithium Cobalt Oxide*) o semplicemente *LiCoO₂*, sono realizzati tramite un catodo di ossido di cobalto ed un anodo di carbonio sotto forma di grafite. Il catodo presenta una struttura stratificata che permette, durante la fase di scarica, il passaggio degli ioni di litio dall'anodo al catodo e viceversa durante la fase di carica. La particolare struttura dell'ossido di cobalto del catodo è visibile in *Figura 3.5*.

Questa tipologia di accumulatore è entrata in commercio qualche anno dopo la caduta del muro di Berlino e presenta una tensione nominale di cella di 3.60 V, permette un buon numero di cicli di scarica (500-1000) e presenta una densità energetica dell'ordine di 150-190 Wh/Kg.

Il vantaggio principale di questa tipologia di batterie (*Li-poly*) è che non necessitano di un contenitore metallico, sono leggere e inoltre possono essere sagomate per occupare meno spazio nell'apparecchio che deve essere alimentato. Hanno anche un tempo di carica minore e una corrente di scarica maggiore rispetto alle altre tipologie di pile che si possono trovare in commercio.

Sebbene presenti un'ottima densità energetica, questa tipologia di accumulatori ha un maggiore tasso di degrado in funzione del ciclo di vita rispetto alle altre tipologie di pile e, come affermato da uno dei maggiori produttori (*Sanyo*), attorno ai 500 cicli di scarica la capacità della cella si riduce di circa l'80%.

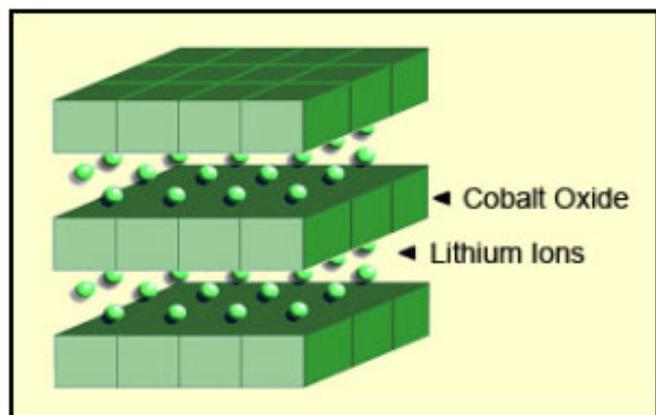


Figura 3.5 Struttura del catodo negli accumulatori LCO

Come verrà discusso successivamente, una delle problematiche principali delle batterie al Litio sta nella sicurezza. Va quindi ricordato che tra le tipologie di celle al Litio, le batterie LCO sono le meno sicure e necessitano di circuiti di protezione specifici per evitare esplosioni della batteria o corto circuiti.

Gli accumulatori LCO trovano applicazione nel campo della telefonia cellulare, sono utilizzati come alimentatori nei computer portatili (es. MacBook), palmari, navigatori satellitari (Garmin GTU-10), lettori MP3 (Apple iPod) e nelle fotocamere e videocamere. Seppur recentemente, trovano applicazione anche nel modellismo dinamico come ad esempio nell'alimentazione dei radiocomandi da aeromodellismo.

Come si vedrà in seguito, questa tipologia di accumulatori al Litio viene sfruttata anche in alcuni recenti veicoli elettrici seppur con qualche problematica non poco rilevante.

3.3.2 Litio – Ossido di Manganese

Si tratta della seconda tipologia più importante di accumulatori Litio-polimero. Queste batterie sono state commercializzate per la prima volta da *Moli Energy* nel 1996 e sono caratterizzate da un anodo di litio ed un catodo realizzato con ossido di manganese. Questi accumulatori, chiamati anche *LMO* o $LiMn_2O_4$, presentano una struttura tridimensionale del catodo visibile in *Figura 3.6*. Tale struttura permette di incrementare il flusso ionico all'elettrodo riducendo la resistenza interna della batteria e aumentando la quantità di corrente che può essere erogata in fase di scarica.

Tale tipologia di batterie nasce quindi con lo scopo di migliorare le caratteristiche operative delle precedenti batterie LCO ed è caratterizzata dall'aver una tensione nominale di cella di 3,80 V, stessi cicli di scarica (500-1000), ed una corrente di scarica molto più elevata rispetto alle batterie LCO. Una corrente di scarica maggiore, tuttavia, si traduce in una minor densità energetica che per le batterie LMO è dell'ordine dei 100-135 Wh/Kg.

Come riportato in [d] questi accumulatori presentano buone prestazioni alle basse temperature e sono vantaggiosi in quanto sono a prova di perdita poiché l'elettrolita è solido, in accordo con quanto affermato per le batterie Li-poly. Il problema dello sviluppo di gas associato alla dissociazione dell'acqua, con questo tipo di accumulatore non si presenta, quindi non si verificano problemi dovuti al rigonfiamento della cella durante il ciclo operativo. A temperatura ambiente, la cella può essere conservata fino ad un massimo di 6 anni con una perdita di capacità massima di circa il 15%. Durante la fase di scarica, può lavorare anche con un'escursione termica di 70 °C, sebbene i produttori ne sconsiglino l'utilizzo a temperature superiori ai 55 °C per motivi di sicurezza. Questa tipologia di accumulatori presenta inoltre un basso tasso di auto scarica dell'ordine del 5% di capacità al mese.

Gli accumulatori LMO hanno quindi uguale costo rispetto agli LCO, minor densità energetica, una corrente di scarica maggiore e stessa durata di vita. Queste batterie sono tuttavia più sicure rispetto alle prime, poiché hanno una maggior resistenza agli stress termici dovuti ad alte temperature. Esse, comunque, necessitano di un circuito di protezione proprio come per le batterie LCO.

Tra le applicazioni più importanti di queste batterie, oltre a ricordare le applicazioni nel campo della telefonia cellulare e nell'alimentazione dei computer portatili, ricordiamo che questi accumulatori

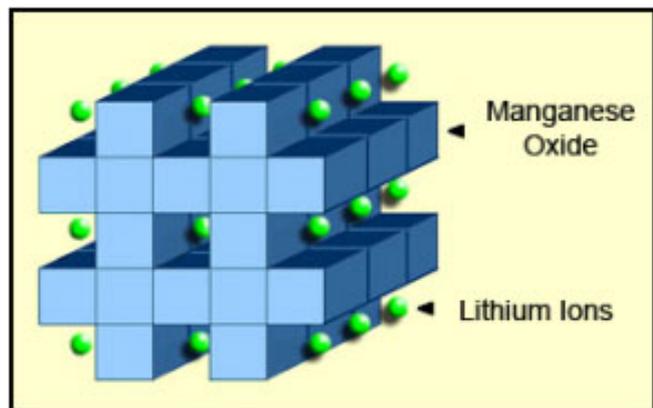


Figura 3.6 Struttura del catodo negli accumulatori LMO

sono impiegati, come citato in [d], negli LCD degli orologi digitali da polso, nelle calcolatrici tascabili, nelle protezioni delle memorie CMOS, negli strumenti di misurazione, nei conta passi portatili e negli allarmi elettronici. Anche se ancora in fase di sperimentazione e di collaudo, le batterie LMO vengono da qualche tempo impiegate anche nei veicoli elettrici.

3.3.3 Litio – Ferro – Fosfato

Le batterie al *Litio – Ferro – Fosfato*, chiamate anche $LiFePO_4$ o semplicemente *LFP*, rappresentano una tra le più importanti tipologie di accumulatori al litio.

Queste batterie, e la loro relativa tecnologia, sono state scoperte e progettate nel 1966 dall'università del Texas e basano il loro funzionamento su il $LiFePO_4$ come materiale costituente il catodo.

Queste batterie offrono ottime performance elettrochimiche e sono caratterizzate dall'avere una bassa resistenza interna che le rende particolarmente adatte ad applicazioni in cui è richiesta un'elevata corrente di scarica. Questa tipologia di accumulatori presenta una tensione nominale di cella di 3,30 V e una densità energetica media variabile tra 90 e 120 Wh/Kg. Presentano, quindi, una densità energetica minore rispetto alle batterie LCO e LMO a vantaggio, tuttavia, di un numero maggiore di cicli di scarica che risulta variabile tra 1000 e 2000 cicli.

Sono accumulatori aventi, quindi, una durata di vita maggiore rispetto alle altre tipologie di accumulatori al litio e sono inoltre caratterizzate dall'avere una maggiore resistenza alle alte temperature di lavoro.

Le batterie LFP presentano il più elevato tasso di sicurezza tra tutti i tipi di accumulatori al litio in quanto sono molto stabili chimicamente e offrono una maggiore resistenza agli stress termici rispetto alle due tipologie di batterie al litio viste precedentemente. Uno dei difetti principali, tuttavia, sta nell'essere caratterizzate da un tasso di auto scarica piuttosto elevato se rapportato agli accumulatori LMO e LCO. Tasso che continua comunque ad essere tra i più bassi tra tutte le tipologie di batterie presenti attualmente sul mercato.

L'utilizzo di queste batterie non è poi così massiccio quanto le batterie LCO; tuttavia, recentemente, questa tecnologia sta sperimentando nuovi orizzonti quali ad esempio nel settore dell'illuminazione pubblica. Gli accumulatori LFP, infatti, sono recentemente stati utilizzati su alcuni lampioni a pannelli solari utilizzati nell'illuminazione stradale.

Tra le applicazioni più importanti è interessante citare anche le applicazioni in campo informatico; gli accumulatori LFP sono stati utilizzati nel progetto *One Laptop Per Child*, progetto che mira attualmente a fornire ad ogni bambino dei paesi in via di sviluppo un computer portatile gratuito. Per ovvie esigenze tecniche, questi mini-laptop sono progettati per essere leggeri, versatili, con ridotta potenza di calcolo e veloci da ricaricare [3.7]. Ecco dunque che le batterie LFP giocano un ruolo fondamentale, anche per la loro bassa tossicità dovuta ai materiali con cui esse sono fabbricate.

Questa tipologia di batterie è utilizzata recentemente anche nell'alimentazione dei veicoli elettrici, come è accaduto per i prototipi di veicoli elettrici realizzati da *Aptera* e *Quicc*, visibili in *Figura 3.7* e *Figura 3.8*.



Figura 3.7 QUICC EV



Figura 3.8 Aptera EV

3.3.4 Litio – Nickel – Manganese – Diossido di Cobalto

Questo tipo di accumulatori al litio ha fatto la prima apparizione sul mercato nel 2008 per mezzo di un progetto di ricerca ad opera di *Imara Corporation* e *Nissan Motor*.

In queste batterie il catodo è realizzato con una mistura di *nickel, manganese e cobalto*; proprio per questo motivo queste batterie sono anche denominate con la sigla *NMC*. Questo sistema permette di ottenere performance distinte in base alla concentrazione degli elementi all'interno della cella. Si può ottenere un accumulatore ad elevata densità energetica oppure con un'elevata corrente di scarica ma mai entrambi.

Mediamente queste batterie presentano una tensione nominale di cella variabile tra 3,60 V e 3,70 V con una densità energetica anch'essa variabile tra 140 Wh/kg e 180 Wh/Kg. Godono di un buon numero di cicli di scarica al pari delle celle LFP ma necessitano come per le celle LCO e LMO di un circuito di protezione per ridurre i rischi di combustione della cella.

Come descritto in [2.2] il segreto delle ottime performance di queste batterie sta nel combinare il nickel al manganese. Analogamente al sale da cucina, per il quale il cloro e il sodio singolarmente sono elementi relativamente tossici ma che assieme danno un composto non dannoso per l'organismo, anche il nickel e il manganese possono essere legati assieme per dar luogo ad un composto che risulta particolarmente adatto agli accumulatori al litio. Il nickel, infatti, è una materiale che offre un'elevata densità energetica ma una bassa stabilità chimica; il manganese invece garantisce una bassa resistenza interna di cella ma abbassa la sua densità energetica. Combinando questi due materiali si ottiene un composto ottimo per l'applicazione in campo elettrochimico.

Solitamente per la produzione di queste batterie, la cui applicazione è unicamente quella dell'alimentazione dei veicoli elettrici moderni, si utilizza una miscela di 1/3 nickel, 1/3 manganese e 1/3 cobalto in modo tale da ridurre il costo della cella e ottimizzare le performance. Non è possibile trovare molte informazioni su questa tipologia di batterie in quanto i costruttori mantengono alti i livelli di guardia contro fughe di notizie sulle loro caratteristiche elettrochimiche e sui processi di progettazione e realizzazione.

Si deve fare quindi affidamento ad alcuni test, come quelli effettuati nello studio sulle batterie Li-ion svolto da ENEA e descritto nell'articolo [e]. Da esso si deduce che le batterie NMC, una cui cella è visibile in *Figura 3.9*, hanno un buon range per quanto riguarda la temperatura di lavoro ottimale; essa, infatti, varia tra i -20 °C e i +40 °C in fase di scarica. Giusto per fissare quali sono gli ordini di grandezza dei parametri di funzionamento delle batterie NMC, sempre da [e] si deduce che nei test condotti le celle di questa tipologia presentavano una massima corrente continua di scarica di 155 A pari a 5 C.

Le batterie NMC sono caratterizzate dall'aver elevate densità energetiche o elevate correnti di scarica, si rende quindi interessante la valutazione della resistenza interna in fase di scarica, in quanto essa è proporzionale alla corrente erogata. Dalle prove condotte in [e] si evince il grafico riportato in *Figura 3.10*. Esso riporta la rappresentazione alle differenti temperature dei valori che la resistenza interna di scarica assume a differenti SOC. Com'è visibile dal grafico, la resistenza interna aumenta al diminuire della temperatura e si mantiene costante tra il 20% e l'80% del SOC. Si deduce, inoltre, che a basse temperature essa raggiunge il suo picco massimo in prossimità del 20% del SOC.



Figura 3.9 Cella NMC

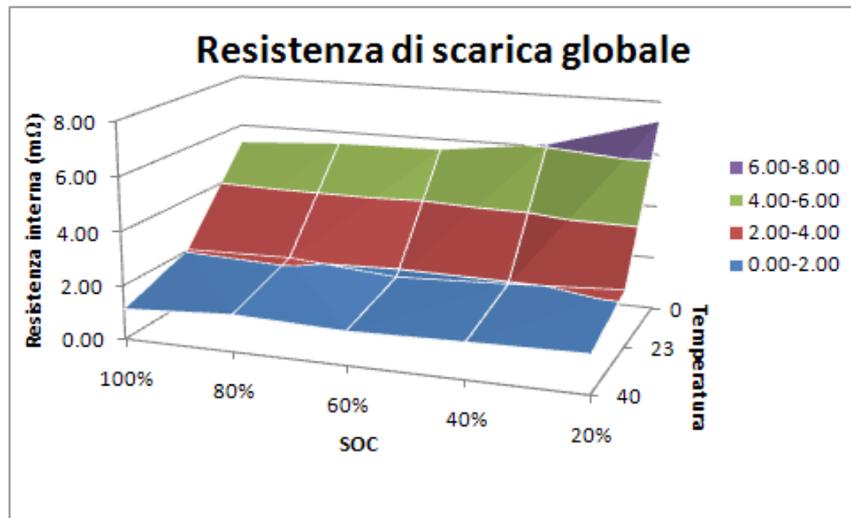


Figura 3.10 Resistenza interna di scarica di una cella NMC

Poiché le batterie NMC sono sempre più spesso applicate nell'alimentazione dei veicoli elettrici è di notevole interesse capire come varia la tensione di cella in funzione delle temperatura e dello stato di carica.

Sempre facendo riferimento ai test condotti in [e] è possibile verificare questo andamento dal grafico di *Figura 3.11*. Si nota un andamento della tensione pressochè costante lungo l'intervallo di temperatura 0-40 °C, inoltre si nota un andamento decrescente (quasi esponenziale) lungo un SOC dal 100% al 20%.

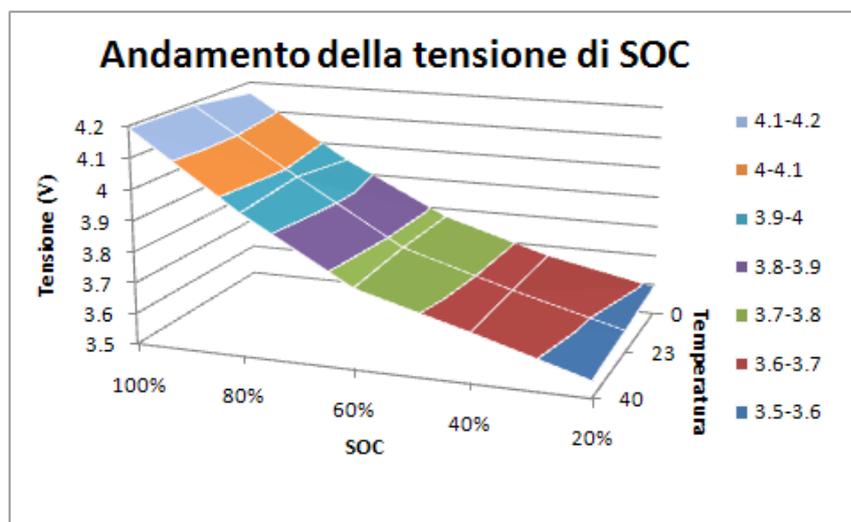


Figura 3.11 Relazione tra tensione, SOC e Temperatura nella cella NMC

Altro parametro cui non si è accennato è il tasso di auto scarica per le batterie NMC. Sempre dai test condotti in [e] è possibile affermare che la tipologia di batterie NMC gode di un'ottima resistenza all'auto scarica poiché, come visibile dal grafico di *Figura 3.12*, la tensione lungo alcune decine di ore non subisce significative escursioni.

L'acquisizione dei valori è stata effettuata direttamente sulla cella a vuoto mantenuta alla temperatura di 23 °C per 62 ore.

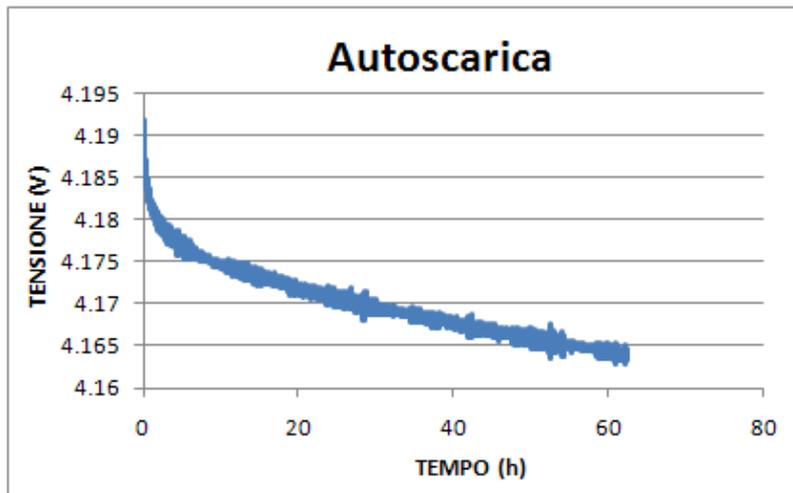


Figura 3.12 Tasso di auto scarica nelle celle NMC

La cella sulla quale sono state condotte le misurazioni è caratterizzata dall'aver una tensione nominale più alta (4.19 V circa) rispetto alla tensione nominale media delle celle NMC. Come è possibile osservare nel grafico, da una tensione media di 4.19 V registrata nella prima ora, dopo 24 ore essa diminuisce dello 0,477%. Dopo 48 ore la tensione diminuisce dello 0,57% fino ad arrivare ad un minimo dopo 62 ore pari allo 0,644% rispetto alla tensione massima.

Si può quindi affermare che l'auto scarica non rappresenta un problema significativo per questo tipo di batterie al litio.

Dopo aver discusso di tutte queste tipologie di batterie al litio, è necessario fare un breve riassunto su quelle che risultano essere le caratteristiche principali in termini di performance rispetto a tutte le tipologie di accumulatori visti finora. Gisto per rendersi conto dei limiti degli accumulatori al piombo, di quelli al litio e dei nickel-cadmio e NiMH (nickel metalidrato) che in questa tesina non saranno menzionati, è utile introdurre un grafico, visibile in *Figura 3.13*, che tenga conto della densità energetica in funzione del tipo di accumulatore.

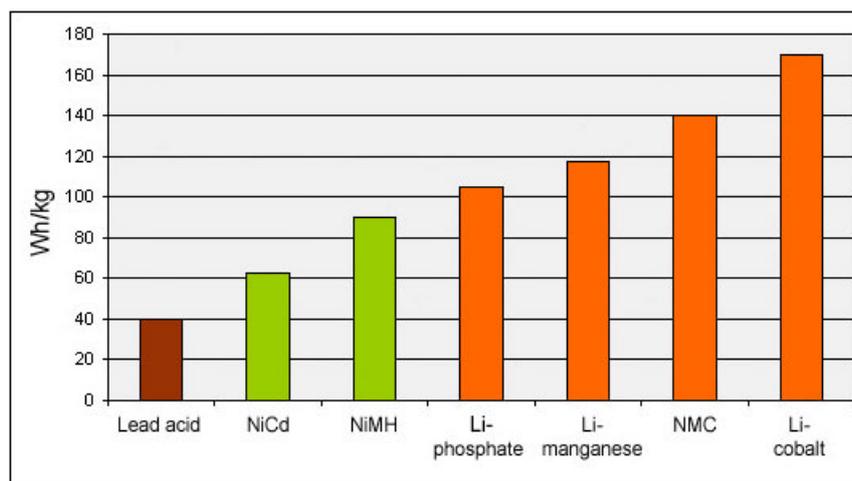


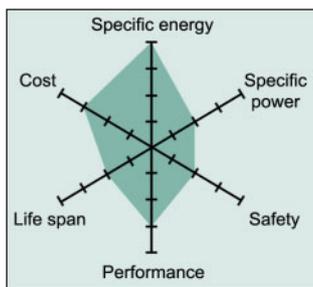
Figura 3.13 Densità energetica media / tipologia di batteria

Le batterie al piombo sono le più pesanti, proprio per il materiale con cui sono fabbricate. Per questo motivo esse si trovano sulla scala più bassa del grafico poiché sono caratterizzate dall'aver la più bassa densità energetica rispetto a tutti gli altri tipi di accumulatori.

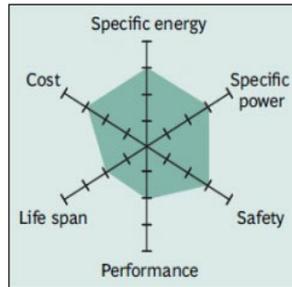
Risulta chiaro, quindi, quale sia il motivo che rende più vantaggioso l'utilizzo delle batterie con tecnologia al litio. Esse sono caratterizzate dall'aver alte densità energetiche e peso ridotto, proprio

per questo motivo sono sempre più utilizzate nell'industria automobilistica come forma di alimentazione per i veicoli elettrici.

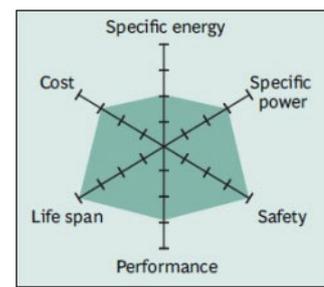
Va ricordato tuttavia che poiché esistono molte tipologie di batterie al litio, si rende sempre difficile la scelta di una di esse per un determinato veicolo. Infatti per ognuno di questi accumulatori al litio si devono sempre tenere in considerazione parametri come densità energetica, costo, energia specifica (corrente di scarica), durata di vita e sicurezza per ottenere le performance totali della batteria. I grafici a radar di *Figura 3.14* riassumono tutti questi aspetti per le tipologie di accumulatori al litio visti finora.



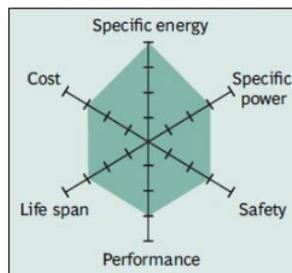
LCO



LMO



LFP



NMC

Figura 3.14 Performance delle Lithium-Based Battery

Tra i veicoli elettrici delle maggiori case automobilistiche si ricorda la *BMW Mini E* la quale è dotata di una batteria NMC da 355 V con capacità da 35 kWh, raffreddata ad aria e con un tempo di carica di 4.5 h a 230 V AC.

La *Chevrolet* invece utilizza una batteria LMO per la sua *Chevy Volt* è caratterizzata dall'aver una capacità di 16 kWh, dall'essere raffreddata a liquido e dall'aver un peso di 181 kg ed un tempo di ricarica di 4 h a 230 V AC.

La *Nissan LEAF* è equipaggiata con una batteria LMO da 24 kWh con densità energetica di 80 Wh/kg, raffreddata ad aria e del peso di 272 kg. Questa batteria è composta da 192 celle ed ha un tempo di ricarica di 8 h a 230 V AC.

La *Tesla Roadster* utilizza, invece, una batteria LCO con capacità di 56 kWh raffreddata a liquido e con un tempo di ricarica di sole 3,5 h a 230 V AC.

La *Smart* propone invece la sua *Fortwo* in versione elettrica equipaggiata con una batteria LCO con capacità da 16.5 kWh ed un tempo di ricarica di 3,5 h a 230 V AC.

Chiaramente questa tecnologia al litio è la più utilizzata in questo settore, tuttavia come appena descritto, le batterie Li-ion necessitano di essere raffreddate e come detto precedentemente è necessario affiancare alle celle dei dispositivi di protezione. Di fatto le celle al litio soffrono di grossi problemi in materia di sicurezza.

Quando la prima batteria al litio fece la sua prima apparizione nel 1970, risultò subito chiaro di come soffrisse di alcuni fattori di rischio. I primi modelli di queste batterie erano progettati

utilizzando del litio metallico e offrivano un'elevata densità energetica. Tuttavia l'instabilità chimica del litio metallico pose fin da subito alcuni limiti in materia di sviluppo e progettazione di questa tecnologia.

Le celle realizzate con litio metallico soffrivano di fughe termiche che nella maggior parte dei casi erano non troppo sporadiche e raggiungevano valori di temperatura tali da permettere la fusione del litio metallico causando violente reazioni esotermiche.

Proprio per questo motivo i ricercatori si sono concentrati sulla tecnologia agli ioni di litio, più sicura sia in fase di carica che di scarica rispetto alla tecnologia al litio metallico. Devono comunque essere presi alcuni accorgimenti in fase di progettazione di questa tipologia di batterie agli ioni, poiché le celle non devono mai operare a temperatura maggiore di 130 °C poiché a 150 °C circa, il litio diventa instabile termicamente come specificato in [c]. Esso tende ad infiammarsi, a sviluppare gas e il calore può propagarsi anche alle celle vicine innescando una reazione a catena che potrebbe portare alla distruzione della batteria creando situazioni di pericolo per gli utilizzatori oltre che per il dispositivo in cui è impiegata.

Per contrastare questa forte instabilità è necessario installare dei meccanismi di protezione affiancati alle celle al litio. Questi meccanismi consistono per prima cosa nel limitare la quantità di materiale attivo raggiungendo un valore ottimale di densità energetica, successivamente è necessario adottare alcuni meccanismi di protezione a livello chimico all'interno della cella (molto spesso a livello di elettrolita usando sostanze ignifughe). Infine si affianca alla batteria Li-ion un circuito elettronico di protezione che previene il surriscaldamento o il cortocircuito.

Tutti questi accorgimenti per aumentare la sicurezza di questi accumulatori sono regolati a livello di normative, ecco perché si tratteranno proprio questi aspetti nel seguente capitolo.

4 Normative e standard IEEE

Come discusso nel capitolo precedente, nel campo dell'immagazzinamento elettrochimico esistono vari accorgimenti per rendere le celle delle batterie sicure da un punto di vista chimico ed applicativo.

Negli anni sono state studiate e perfezionate, grazie ad una serie di enti e organizzazioni, certificazioni e standard per le applicazioni degli accumulatori. Le norme in materia di immagazzinamento energetico di tipo elettrochimico si riferiscono principalmente ad applicazioni industriali poiché esse, in alcuni casi, prevedono l'utilizzo di accumulatori in ambienti di lavoro rischiosi dal punto di vista della sicurezza.

Sono state sviluppate, inoltre, normative e standard non soltanto per le applicazioni industriali ma anche per applicazioni particolari e specifiche, come ad esempio gli standard in materia di sicurezza per le batterie di stoccaggio energetico all'interno degli impianti nucleari o per applicazioni nel mondo della telefonia cellulare o delle auto elettriche.

In questo capitolo si vuole offrire una panoramica generale per quanto riguarda le norme e gli standard che gli enti attuali propongono nel campo dell'utilizzo degli accumulatori. Esse verranno discusse in maniera generale poiché sono un gran numero e ognuna fa riferimento ad aspetti che possono essere anche molto differenti.

Si è deciso di studiare e discutere gli standard proposti dall'*IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers)* in quanto riconosciuti a livello internazionale e ampiamente utilizzati. Tra queste ne verranno trattate alcune riferite esclusivamente a specifiche tipologie di accumulatori e applicazioni.

Si discuteranno inoltre alcune normative *CEI EN*, ossia normative riconosciute a livello europeo, relative a specifiche tipologie di accumulatori per sistemi stazionari, da avviamento o da trazione.

E' necessario ricordare che esistono molte normative con diversi interessi in questo settore. Solo per fare un esempio, l'IEEE propone standard riferiti a raccomandazioni pratiche per il mantenimento e la sostituzione delle batterie oppure guide per la selezione di una particolare tipologia di batterie. Propone inoltre standard per il dimensionamento degli elettrodi di un particolare accumulatore e standard per il test di accumulatori industriali. Ovviamente, come già ricordato, si è reso necessario fare una cernita delle normative più importanti per gli scopi di questa tesina, analizzandone gli aspetti principali evitando di approfondire troppo questioni quali, ad esempio, il dimensionamento del contenitore e il design dello stesso.

Molto spesso, anche all'interno delle normative, vengono affrontati argomenti diversi tra loro. Si è cercato quindi di discutere solo i capitoli più importanti.

4.1 Standard IEEE

Gli standard dell'IEEE in merito alle batterie sono gestiti e proposti *dall'IEEE PES (Power & Energy Society)* [4.1]. Questa società è composta da vari comitati, ognuno adibito a settori energetici diversi; nel settore delle batterie opera lo *Stationary Battery Committee*.

Come si legge dal sito web, questo comitato nasce con l'intento di approfondire le conoscenze degli utenti nelle applicazioni e nelle condizioni operative dei sistemi di batterie stazionarie, gestisce 21 standard e documenti di progetto e si occupa del design, dello sviluppo, del dimensionamento, selezione e installazione delle batterie stazionarie.

Tra le sue occupazioni ricordiamo il mantenimento, il test e il controllo delle batterie di stoccaggio utilizzate nelle applicazioni stazionarie come l'Energy Storage, il controllo industriale, i generatori di emergenza e di standby, l'illuminazione di emergenza, le telecomunicazioni e gli UPS (Uninterruptible Power Supplies).

Tutti gli standard sono visibili alla pagina web [4.2] e, come si può riconoscere dai titoli, fanno riferimento ad ambiti anche molto diversi tra loro.

Si analizzeranno e si riassumeranno ora i principali ambiti normativi.

4.1.1 IEEE Std 484-2002

Recommended Practice for Installation Design and Installation of Vented Lead-Acid Batteries for Stationary Application

Questo standard contiene raccomandazioni pratiche per il design e lo stoccaggio, il posizionamento, il montaggio, la ventilazione e la carica delle *Vented Lead-Acid Batteries* ovvero le batterie al piombo non sigillate.

Come si legge dallo standard queste raccomandazioni pratiche sono valide nelle applicazioni stazionarie dove il sistema di carica delle batterie deve mantenere l'accumulatore completamente carico attraverso una corrente DC.

In questo standard, come in tutti gli altri che verranno citati, è presente una sezione relativa alla sicurezza. Si cita il materiale che deve essere indossato per condurre i test e le verifiche, come ad esempio dei guanti resistenti all'acido e protezioni anti acido per le calzature. Si impone l'utilizzo di bicarbonato di sodio e acqua (concentrazione 0.1 Kg/L) per neutralizzare un eventuale sversamento dell'acido e l'utilizzo, ad esempio, di estintori di classe C in caso di incendio.

Oltre alle procedure per condurre le operazioni in totale sicurezza, la parte più interessante della normativa è quella denominata *Installation Design Criteria* relativa ai criteri di installazione di questa tipologia di batterie.

In questa sezione per prima cosa si affronta la problematica della dislocazione della batteria. Come si evince dal testo, essa deve essere posizionata in un luogo privo di vibrazioni con una temperatura ottimale pari a 25 °C per permettere di far lavorare la batteria nelle migliori condizioni operative. Nel caso la temperatura fosse al di sotto di quella ottimale è necessario rivalutare le dimensioni dell'accumulatore secondo quanto contenuto in un altro standard IEEE. Altro fattore importante è la necessità di installare la batteria in un luogo protetto da eventuali fenomeni naturali come terremoti, vento, fughe di CO₂, fuoco ed esplosioni.

Altri aspetti analizzati nello standard in questa sezione sono le modalità di montaggio nel quale vengono fornite indicazioni per la posa degli accumulatori.

Si passa poi a definire dei criteri per porre in sicurezza gli accumulatori contro i terremoti. Nello standard vengono fornite delle linee guida su come, ad esempio, porre gli accumulatori equi spaziat

l'uno dall'altro o l'adottare un collegamento flessibile tra i poli delle batterie quando collegate in serie tra di loro.

Nella sezione viene descritta anche la strumentazione e gli allarmi che devono essere posti a controllo delle batterie. Si deve infatti installare un voltmetro per controllare la tensione nominale ed un allarme per segnalare tensioni eccessivamente alte o basse degli accumulatori. Secondo un altro standard IEEE deve essere installata anche della strumentazione adatta alla misurazione delle corrente erogata dalla batteria.

La parte più interessante della sezione, tuttavia, è quella che regola la ventilazione della batteria per controllare le fughe di idrogeno. Il locale in cui viene installata deve prevenire l'accumulo di H₂ attraverso sistemi meccanici o naturali di ventilazione e tali sistemi devono essere progettati per accumulare una quantità di idrogeno minore del 2% del totale volume del vano batterie. Il tasso di evoluzione dell'idrogeno, inoltre, deve essere pari a 0.127 mL/s alla temperatura di 25 °C ad una pressione di 760 mmHg.

Nella rimanente parte dello standard viene discusso il metodo di assemblaggio e di test degli accumulatori.

Uno standard molto simile a quello appena discusso è l'IEEE Std 1187-2002. Questo standard (*Recommended Practice for Installation Design and Installation of Valve-Regulated Lead-Acid Storage Batteries for Stationary Applications*) contiene le stesse tipologie di raccomandazioni pratiche dell' Std 484-2002 riferite, tuttavia, alle batterie industriali sigillate (VRLA). In esso si trovano raccomandazioni pratiche per il design e lo stoccaggio, il posizionamento, il montaggio, la ventilazione e la carica delle Valve-Regulated Lead-Acid Batteries.

4.1.2 IEEE Std 485-2010

Recommended Practice for Sizing Lead-Acid Batteries for Stationary Applications

Questo standard descrive metodi per il dimensionamento delle batterie al piombo adibite all'alimentazione in applicazioni per le quali si richiede l'utilizzo di batterie per sistemi stazionari. Al suo interno si trovano anche alcune considerazioni riguardo alla selezione delle celle tramite una valutazione di alcuni parametri quali il peso, dimensione, durata di vita, frequenza e profondità di scarica, orientazione della cella, temperatura ambiente e ventilazione, caratteristiche sismiche e caratteristiche di carica.

Lo scopo delle raccomandazioni pratiche proposte nello standard è di fornire indicazioni pratiche riguardo all'installazione, al mantenimento e alle procedure di test delle batterie al piombo.

La parte più interessante descritta nello standard è quella relativa al dimensionamento della batteria. In questa sezione, infatti, per prima cosa viene descritto il metodo che si deve seguire per il calcolo del numero di celle contenute nella batteria. Come si legge nel testo, per i sistemi in cui la tensione nominale è di 24 V, 48 V, 125 V o 250 V devono essere impiegate rispettivamente 12 celle, 24 celle, 60 celle o 120 celle. Per alcune applicazioni, in cui la tensione nominale della batteria deve risultare il più precisa possibile, il numero delle celle può variare per permettere di raggiungere un valore di tensione più vicino a quello desiderato.

Per il calcolo del numero di celle, si deve adottare il metodo della *massima tensione di sistema* così definito:

$$\text{numero di celle} = \frac{\text{tensione massima del sistema}}{\text{tensione nominale di cella}}$$

Se invece si conosce il numero di celle da utilizzare, si deve adottare il metodo della *minima tensione della batteria*:

$$\text{tensione minima di cella} = \frac{\text{tensione minima di batteria}}{\text{numero di celle}}$$

Per il dimensionamento della batteria sono poi discussi alcuni fattori quali il fattore correttivo di temperatura e il fattore di invecchiamento. Il primo, tramite dei valori tipici (tabulati), permette di correggere la densità dell'elettrolita e quindi la capacità in base alla temperatura ambientale. Il secondo fattore tiene conto della perdita di capacità della batteria causato dai ripetuti cicli di scarica e agisce sulla capacità massima che deve essere scelta per la batteria che si prevede di installare.

4.1.3 IEEE Std 1184-2006

Guide for Batteries for Uninterruptible Power Supply Systems

Questo standard discute le metodologie di test, selezione, dimensionamento, installazione e mantenimento delle batterie stazionarie utilizzate negli “*Uninterruptible Power Supply Systems*”, conosciuti anche con il nome di Gruppi di Continuità o sistemi UPS.

Il primo aspetto analizzato nello standard è quello della tipologia di batterie che è possibile utilizzare per questo tipo di sistemi. Per la scelta della tipologia si devono considerare tre parametri principali che caratterizzano il tipo di sistema da alimentare. Si possono utilizzare tre tipi di batterie:

- Lunga durata: queste batterie devono alimentare il carico per una durata minima di 3 h. Sono caratterizzate (come detto al capitolo 3.1.2) dall'aver piastre interne più spesse
- Uso generico: nei sistemi UPS queste batterie devono essere dimensionate per avere elevata conduttività per permettere di alimentare carichi generici. Devono avere un tempo di scarica minimo di 1 h e massimo di 3 h
- Breve durata: Questa tipologia di batterie è caratterizzata dall'aver piastre interne più sottili e devono essere scelte per ottenere alti tassi di scarica in sistemi UPS che prevedono un'alimentazione massima di 1h

Com'è possibile leggere nello standard, le batterie che si possono utilizzare sono di tre tipi:

- Batterie VLA: batterie al piombo ad elettrolita liquido con tensione nominale di cella massima di 2.10 V
- Batterie VRLA: batterie al piombo ad elettrolita solido (AGM o a Gel) con tensione nominale massima di 2.15 V
- Batterie Ni-Cd ventilate (non sigillate)
- Batterie Ni-Cd sigillate

Come descritto nello standard, la tipologia di batteria deve essere scelta in base a parametri quali il riutilizzo, la dimensione fisica, temperatura di lavoro, frequenza e profondità di scarica, ventilazione dell'ambiente oltre che in base alle caratteristiche tecniche in termini di performance.

Una delle sezioni più importanti dello standard è quella relativa alle considerazioni applicative. In essa sono contenuti criteri di installazione delle batterie relativi ad esempio alla ventilazione, alla connessione in serie delle batterie e agli scaffali e cabine in cui devono essere alloggiati. Queste

cabine, ad esempio, per sistemi UPS da massimo 300 kVA, devono contenere esclusivamente celle VRLA per motivi di sicurezza.

Nello standard sono presenti anche le specifiche per il calcolo del numero di celle delle batterie, della tensione nominale corretta in base a fattori quali la temperatura di lavoro, lo sviluppo di idrogeno e sono inoltre presenti indicazioni per la fase di mantenimento e di test di tutte le tipologie di batterie.

Nello standard è presente una guida che spiega in maniera molto dettagliata le operazioni da eseguire in fase di collaudo e di progettazione del sistema di alimentazione per le applicazioni UPS. La parte finale dello standard tratta il materiale (abbigliamento e strumentazione) che si deve utilizzare per condurre il collaudo.

4.1.4 IEEE Std 1189-2007

Guide for Selection of Valve-Regulated Lead-Acid (VRLA) Batteries for Stationary Applications

Questo standard in realtà, come specificato nel testo, è una guida in cui vengono descritti metodi per la selezione del tipo più appropriato di batteria VRLA per le applicazioni stazionarie. Poiché esistono più tipologie di accumulatori sigillati, come gli AGM o quelli a gel, in questo standard vengono presi in considerazione parametri quali la dimensione, il mantenimento, l'installazione e le caratteristiche di funzionamento delle varie tipologie in relazione alle applicazioni in sistemi stazionari.

All'inizio di questo standard, vengono definiti alcuni parametri tipici che caratterizzano gli accumulatori sigillati. Secondo quanto specificato nel testo, queste batterie devono essere provviste di una valvola di sfiato per il gas con un range di apertura di 3.5 - 350 kPa.

Per quanto riguarda l'elettrolita, esso deve avere una concentrazione compresa tra 1.280 gr/cm³ e 1.340 gr/cm³ che, secondo quanto visto nei capitoli precedenti, comporta una variazione della tensione nominale della cella. Nello standard si procede poi con la discussione dell'orientamento della batteria e si descrive dove devono essere alloggiati per farle operare in sicurezza.

Il capitolo più interessante dello standard è quello che analizza e descrive gli aspetti da tenere in considerazione per la scelta della tipologia della batteria VRLA.

Il primo aspetto da tenere in considerazione è la temperatura. La batteria va scelta non dimenticando che la temperatura influisce, come già ricordato, sulla durata di vita della batteria. Come regola generale la vita di un accumulatore si riduce approssimativamente del 50% ogni 8-10 °C al di sopra dei 25 °C. Come descritto nello standard, inoltre, il dispositivo di carica della batteria deve modificare la sua tensione di carica in funzione delle variazioni di temperatura dell'ambiente in cui viene alloggiata. È interessante notare che lo standard precisa che il dispositivo di carica, al diminuire della temperatura, deve aumentare la tensione di carica (durante la fase 4 di carica: float charge) di 3 mV/cell/°C.

Il capitolo prosegue poi con considerazioni in merito alla differenza tecnologica esistente tra le batterie AGM e quelle a gel (si rimanda al capitolo 3) e descrive i metodi da seguire per la scelta del tipo di batteria in base al tipo di piastra interna e alla densità dell'elettrolita.

Capitolo molto interessante dello standard è anche quello in cui si discute l'applicazione fisica delle batterie VRLA. Da questo capitolo, infatti, si deduce che al fine di operare in sicurezza si deve cercare di non utilizzare una batteria soltanto ma, se possibile, si deve prevedere di installarne più di una. Per esempio se è necessaria una capacità di 200 Ah per una scarica totale di 8 ore, si deve prevedere di installare due accumulatori da 100 Ah con scarica totale di 8 ore.

Nel capitolo inoltre si specifica che non si devono collegare in serie batterie VRLA con tecnologia diversa in quanto presentano diversa densità dell'elettrolita, differente resistenza interna e diverse caratteristiche di ricarica.

4.1.5 IEEE Std 1375-1998

Guide for the Protection of Stationary Battery Systems

Questa guida analizza i dispositivi di protezione di alcune tipologie di batterie applicate ai sistemi stazionari. Lo standard specifica gli strumenti di protezione degli accumulatori da installare nelle applicazioni industriali quali stazioni di alimentazione, impianti di telecomunicazione, sistemi UPS e impianti energetici rinnovabili.

Come descritto nello standard, i due obiettivi principali da tenere in considerazione nella fase di progettazione del sistema di protezione sono:

- Minimizzare il rischio di un possibile danneggiamento della strumentazione durante un'eventuale fase di guasto elettrico
- Minimizzare il numero e la durata delle interruzioni del sistema batterie al verificarsi di situazioni di guasto elettrico

Le batterie prese in considerazione nello standard sono le batterie VLA e VRLA con tecnologia al piombo e al Ni-Cd. Lo standard specifica che tra i sistemi di protezione che devono essere installati i più importanti sono:

- Sistemi di protezione per sovra e sotto tensioni
- Collegamenti verso terra
- Sistemi di compensazione di temperatura
- Sistemi di limitazione di corrente

Il sistema di protezione contro le sotto tensioni deve intervenire per prevenire la scarica e il deterioramento delle batterie. Ad esempio le batterie al piombo non possono essere mantenute scariche per lunghi periodi di tempo in quanto, come già descritto nei capitoli precedenti, potrebbero intervenire fenomeni di solfatazione alle piastre. Il mantenimento, invece, di un accumulatore in uno stato di sovra tensione potrebbe essere rischioso per la sicurezza della batteria (si pensi alla produzione di gas nelle batterie VLA) inoltre potrebbe portare ad un invecchiamento precoce della cella.

I sistemi di collegamento verso terra, come descritto nello standard, devono essere adottati sia per la strumentazione sia per l'intero sistema DC. La messa a terra deve essere adottata soprattutto per porre in sicurezza le persone che lavorano accanto al sistema di stoccaggio energetico.

Il sistema di compensazione di temperatura deve intervenire, come ricordato precedentemente, per evitare fenomeni di sovra tensione o sotto tensione. Il sistema, comunicante soprattutto con il sistema di ricarica dell'accumulatore, deve poter variare la tensione di ricarica della batteria e la tensione di mantenimento (float voltage) in base alle variazioni di temperatura ambiente.

Il capitolo più interessante dello standard è quello che analizza le caratteristiche di alcuni componenti dei sistemi DC quali il carica batterie, il salvavita (circuit breaker), i fusibili e gli interruttori (switch) del sistema batterie.

Per quanto riguarda il dispositivo di ricarica delle batterie, la protezione più importante di cui deve disporre è quella contro i picchi di corrente durante un guasto. Deve, infatti, essere progettato in modo da disporre di un controllo di corrente (limitatore). Come descritto nello standard, prima che

il circuito di limitazione intervenga, la corrente fornita dal carica batterie all'accumulatore durante una fase di guasto è limitata solamente dalla resistenza della batteria. La massima corrente che può fluire, secondo lo standard, è pari a 5 fino a 20 volte la corrente massima erogata dal dispositivo di ricarica, è necessario quindi progettare il sistema di ricarica prendendo in considerazione questo vincolo.

Per quanto riguarda gli interruttori differenziali (salva vita), lo standard specifica che il tempo massimo di attivazione dell'interruttore deve essere compreso tra 15 ms e 1 s rispettivamente per elevate e ridotte correnti dovute a guasti nel sistema di stoccaggio.

Lo standard specifica anche la tipologia di fusibili che deve essere utilizzata nei sistemi di protezione. Essi devono essere fusibili di tipo a cartuccia con una tensione massima di utilizzo di 600 V.

Lo standard si conclude con la discussione di schemi elettrici atti a descrivere le varie tipologie di collegamenti possibili tra le batterie e i vari dispositivi di protezione finora analizzati.

4.1.6 IEEE Std 1725-2011

Standard for Rechargeable Batteries for Cellular Telephones

Lo standard stabilisce criteri d'analisi per il dimensionamento, la qualità e l'affidabilità delle batterie Li-ion e Li-ion polimero per le applicazioni nel campo della telefonia cellulare.

In esso è presente una sezione in cui si prendono in considerazione alcune procedure per il dimensionamento della batteria. Essa è l'elemento che sta alla base di tutte le operazioni della telefonia mobile, quindi è necessario fare attenzione in primo luogo al design strutturale della cella per incrementarne le performance e prevenire eventuali rischi. Le tipologie di celle descritte nello standard sono: Cylindrical, Prismatic, Wound Polymer e Stacked Polymer Cells. Esse si differenziano soprattutto per il tipo e la disposizione del materiale di separazione che separa l'anodo dal catodo.

Come descritto nel testo, anche il dimensionamento fisico dell'anodo e del catodo giocano un ruolo fondamentale. Infatti, per aumentare la capacità e la stabilità della cella, l'anodo deve essere 0.1 mm più largo rispetto al catodo. Le celle devono essere inoltre testate per ridurre i rischi derivanti da danni causati da eventuali esplosioni della cella. Queste, infatti, devono essere testate secondo una particolare procedura. Vengono poste al centro di una gabbia metallica di 610 mm di lato per 305 mm di altezza e vengono riscaldate fino a quando la cella non si incendia o si verifica un'esplosione. Il test si può dire superato se nessuna parte della cella, esplodendo, penetra oltre la gabbia metallica.

Si effettua inoltre un ulteriore tipo di test termico, la cella viene riscaldata per circa un'ora a 130 °C circa e se la cella non esplose o non si incendia il test si può dire superato.

Nel testo si trovano poi considerazioni riguardo ai metodi di costruzione del contenitore esterno delle celle e del loro nucleo. Viene condotta inoltre un'analisi sulle precauzioni da adottare durante la fase di assemblaggio dei componenti costituenti la cella.

Nello standard è presente anche un capitolo contenente alcune considerazioni generali sul pacco batteria. Si specifica che esso deve risultare tracciabile per risalire al luogo di produzione, deve necessariamente essere predisposto per essere interfacciato con un dispositivo di controllo e protezione contro corto circuiti, stress termici, sovraccarichi di tensione e corrente e sovra scariche.

4.2 Normative Europee

In questo capitolo verranno discusse brevemente alcune normative europee nel campo delle batterie. Verranno descritte in base alla tipologia di applicazione cui si riferiscono e di esse ne verrà data solamente una breve introduzione poiché la loro analisi esula dagli scopi di questa tesi. Il riepilogo della norma o di alcune sue parti è quello specificato nel riferimento [4.3].

Per quanto riguarda le batterie utilizzate nei sistemi stazionari, le normative europee principali sono le seguenti:

- **CEI EN 60896-11: *Prescrizioni Generali e Metodi di Prova per Batterie di Accumulatori Stazionari al Piombo di Tipo Aperto***
La presente Norma si applica agli elementi e alle batterie di accumulatori al piombo destinati all'impiego in installazioni fisse (per le quali cioè non si prevedono abitualmente cambiamenti di posto) e collegati permanentemente ad un carico e ad una alimentazione in corrente continua. L'oggetto della presente Norma è di specificare le prescrizioni generali e le caratteristiche principali, compresi i corrispondenti metodi di prova, riguardanti tutti i tipi di batterie di accumulatori stazionarie al piombo, esclusi i tipi regolate con valvole.
- **CEI EN 60896-21: *Metodi di Prova per Batterie Stazionarie al Piombo Regolate con Valvole***
La presente Parte della Norma si applica a tutti gli elementi e alle batterie monoblocco al piombo regolati con valvole. Essa riguarda le applicazioni di carica in tampone in collocazioni fisse e incorporate in apparecchiature fisse o installate in locali batterie per usi di telecomunicazione, UPS, commutazione, alimentazioni di emergenza o applicazioni similari. La presente Parte specifica i metodi di prova riguardanti tutti i tipi e costruzione di elementi e batterie monoblocco al piombo regolati con valvole utilizzati in applicazioni per le alimentazioni di soccorso.
- **CEI EN 60896-22: *Prescrizioni per Batterie Stazionarie al Piombo Regolate con Valvole***
La presente Parte della Norma si applica a tutti gli elementi e alle batterie monoblocco al piombo regolati con valvole. Essa riguarda le applicazioni di carica in tampone in collocazioni fisse e incorporate in apparecchiature fisse o installate in locali batterie per usi di telecomunicazione, UPS, commutazione, alimentazioni di emergenza o applicazioni similari. La presente Parte specifica i metodi di prova riguardanti tutti i tipi e costruzione di elementi e batterie monoblocco al piombo regolati con valvole utilizzati in applicazioni per le alimentazioni di soccorso.

Per le batterie da trazione fanno riferimento le seguenti principali norme europee:

- **CEI EN 60254-1: *Prescrizioni Generali e Metodi di Prova per Batterie al Piombo per Trazione***
La presente Parte della Norma si applica alle batterie al piombo per trazione utilizzate quale fonte di energia per la propulsione elettrica. La presente Norma specifica determinate caratteristiche essenziali degli elementi di accumulatori e delle batterie per trazione, nonché i metodi di prova che permettono di controllare dette caratteristiche. Le prove definite sono applicabili a tutte le batterie di accumulatori per trazione per applicazioni nei veicoli stradali, locomotive, motori industriali e per carrelli per la manutenzione.
- **CEI EN 60254-2: *Dimensione degli Elementi e dei Morsetti e Marcatura della Polarità sugli Elementi delle Batterie al Piombo per Trazione***
La presente Parte della Norma si applica alle batterie al piombo per trazione. Essa specifica le dimensioni esterne massime degli elementi, la forma e dimensioni dei simboli delle polarità, le dimensioni base per i morsetti di collegamento dei cavi alle batterie e le dimensioni degli elementi di batteria.

- CEI EN 61044: *Carica Estemporanea delle Batterie al Piombo per Trazione*
La presente norma ha lo scopo di stabilire regole e raccomandazioni per l'utilizzazione della carica estemporanea delle batterie per trazione. Come "carica estemporanea" delle batterie al piombo per trazione si intende l'utilizzazione del tempo di riposo, durante un periodo di servizio, per riportare la carica al suo livello e prolungare così la prestazione giornaliera di una batteria, evitando una carica eccessiva.

Per le batterie da avviamento, invece, fanno riferimento le seguenti principali normative europee:

- CEI EN 50342-1: *Metodi di Prova e Numerazione per Batterie di Accumulatori al Piombo per Avviamento*
La presente Parte della Norma tratta le batterie al piombo con tensione nominale di 12 V utilizzate principalmente per l'avviamento di motori a combustione interna compresi quelli a bordo di veicoli per trasporto delle persone, commerciali e industriali per uso normale e gravoso e per l'alimentazione dei relativi dispositivi luminosi e delle apparecchiature ausiliarie. Lo scopo della presente norma è di fornire prescrizioni generali, alcune caratteristiche funzionali essenziali, metodi di prova e relativi risultati richiesti.
- CEI EN 50342-1: *Dimensioni e Marcatura dei Terminali delle Batterie per Avviamento al Piombo*
La presente Norma riguarda le batterie di avviamento a 12 V sia per veicoli passeggeri che per veicoli leggeri commerciali. Lo scopo della presente Norma è quello di fornire le dimensioni delle batterie di avviamento e le modalità di marcatura dei terminali.
- CEI EN 50342-3: *Sistema di Terminali per Batterie di Avviamento al Piombo*
Questa Norma si applica alle batterie per l'accensione e l'illuminazione di automobili e veicoli commerciali leggeri che utilizzano una tensione nominale di 36 V.
- CEI EN 50342-4: *Dimensioni delle Batterie per Avviamento al Piombo per Veicoli Pesanti*

5 Energy Storage

Fino ad ora si è cercato di descrivere i parametri operativi e le caratteristiche di funzionamento dei principali tipi di accumulatori presenti sul mercato. Sono stati successivamente analizzati gli accumulatori più rilevanti differenziandoli, come detto al capitolo 3, in micro-tipologie e valutando per ognuno di essi i vantaggi e gli svantaggi che la loro applicazione comporta. Si è quindi cercato di offrire una panoramica generale sui vari aspetti che regolano la tecnologia e l'impiego di questi accumulatori introducendo inoltre anche standard e normative che ne regolano l'utilizzo e la produzione.

Per completare la descrizione degli accumulatori e realizzare un'analisi accurata dell'immagazzinamento elettrochimico dell'energia non si può trascurare uno degli aspetti più rilevanti dell'impiego delle batterie. L'aspetto in questione è ciò che recentemente viene chiamato *Energy Storage*, ovvero l'accumulo di energia atto al suo riutilizzo in un secondo momento in caso di necessità attraverso l'impiego di determinate tecniche e dispositivi fisici.

Il termine *Energy Storage* comprende tuttavia argomentazioni molto vaste e il riassumerne gli aspetti principali richiederebbe troppo tempo e risulterebbe poco utile ai fini di questa tesina. Basti pensare che tutti i capitoli scritti finora fanno già parte di un ramo dell'*Energy Storage*: l'accumulo di tipo elettrochimico.

Questo capitolo non mira quindi ad analizzare tutte le forme di accumulo energetico comprese nel termine *Energy Storage* ma vuole concentrare l'attenzione sugli aspetti generali che la forma di accumulo energetico di tipo elettrochimico implica. Si cercherà dunque di analizzare aspetti come, ad esempio, i parametri medi principali delle batterie industriali impiegate per lo stoccaggio o fattori quali il costo di queste forme di immagazzinamento. Si vuole quindi realizzare un'analisi dei principali fattori che regolano lo stoccaggio di elevate quantità di energia mediante l'uso di accumulatori prendendo in considerazione criteri validi per tutte le forme di *Energy Storage* e applicando questi criteri per descrivere lo stoccaggio energetico di tipo elettrochimico. Per farlo nel capitolo sarà presente anche una sezione in cui verranno discusse alcune delle soluzioni principali proposte dalle più importanti aziende che operano in questo settore. Verranno quindi analizzate queste soluzioni riportando le caratteristiche tecniche e i parametri principali cercando di considerare anche i contesti in cui questi particolari accumulatori sono impiegati. Si tratta infatti di accumulatori "speciali" caratterizzati da capacità molto elevate che vengono installati per lo stoccaggio di elevate energie, ad esempio nelle recenti *Smart Grid*.

Quest'analisi sarà condotta utilizzando due riferimenti principali, i testi [f] e [g].

5.1 Electrochemical Storage

Con il termine *Energy Storage* si intendono tutte quelle metodologie e dispositivi fisici che svolgono una funzione di immagazzinamento energetico atto al suo riutilizzo in un secondo momento.

Esistono varie forme di *Energy Storage* quali ad esempio l'immagazzinamento termico, cinetico (*Flywheel*), idroelettrico, ad aria compressa, ad idrogeno, a condensatore, SMES (*Superconducting Magnetic Energy Storage*), elettrochimico.

L'immagazzinamento elettrochimico è una tra le varie forme di *Energy Storage* e, come visto nei capitoli precedenti, permette di convertire l'energia chimica in elettrica e viceversa.

Procediamo dunque a definire alcune caratteristiche comuni dei sistemi di stoccaggio.

Volendo riassumere le parti che compongono un sistema di immagazzinamento, è possibile affermare che ogni forma di stoccaggio energetico è realizzata mediante impianti che accettano l'energia prodotta da sistemi di produzione energetica principali, la convertono in una forma energetica usufruibile, la immagazzinano per un determinato periodo e la ritornano al sistema di produzione principale per essere utilizzata dagli utenti che la richiedono. E' possibile dunque, come descritto in [g], **suddividere un impianto** di immagazzinamento energetico in tre parti:

- *Sistema di trasformazione principale*
- *Sistema di immagazzinamento*
- *Sistema di controllo di carica-scarica*

Per quanto riguarda il sistema di trasformazione principale è possibile affermare che esistono tre tipi di sistemi di trasformazione: termici, elettromeccanici ed elettrici e, come già detto, consentono la trasformazione da un tipo di forma energetica in un'altra facilmente sfruttabile e gestibile.

Il sistema di immagazzinamento consiste di due parti principali, il *canale di immagazzinamento* e *l'ambiente di stoccaggio*, e permette di preservare l'energia per un utilizzo futuro; i sistemi di immagazzinamento principali sono quello termico, meccanico, chimico ed elettrico.

Il sistema di controllo di carica-scarica, invece, controlla la carica e la scarica dei livelli di energia accumulata in accordo con la domanda degli utenti. E' un componente fondamentale del sistema di immagazzinamento e prevede l'impiego di sensori specifici in più punti della rete che collega la centrale di produzione energetica con l'utente finale. Questi sensori inviano dati ad un controllore digitale il quale tramite software invia comandi all'intero sistema energetico.

Come già affermato, la sintesi di un sistema di immagazzinamento esposta precedentemente è valida anche nei sistemi di stoccaggio di tipo elettrochimico. Il canale di immagazzinamento, infatti, è realizzato tramite la coppia elettrodo-elettrolita; il sistema di immagazzinamento è rappresentato dalla batteria stessa, il sistema di trasformazione principale è realizzato nella maggior parte delle applicazioni tramite inverter.

Oltre ad una suddivisione del sistema generale di accumulo energetico in tre sottosistemi, un altro degli aspetti che caratterizzano maggiormente un sistema di stoccaggio elettrochimico è il **costo** del sistema stesso, variabile secondo la tecnologia con la quale è realizzato.

Per questa tipologia di sistemi nelle installazioni con potenza di picco di circa 100 W si preferisce utilizzare batterie al piombo con piastre interne piatte. Il loro costo oscilla tra i 50-60 €/kWh con costi di mantenimento medi pari, secondo quanto riportato in [g], a 0.4-0.8 €/kWh. Altre applicazioni, come ricordato nei capitoli precedenti, preferiscono l'utilizzo di accumulatori al piombo a piastre interne cilindriche. E' il caso delle applicazioni che utilizzano batterie stazionarie, le quali presentano costi molto più elevati, dell'ordine dei 100-250 €/kWh. Questi tipi di accumulatori sono installati su impianti con potenze di picco dell'ordine di alcune centinaia di Watt fino a qualche kiloWatt come ad esempio nelle applicazioni viste al capitolo 3.1.

L'altra tipologia di accumulatori al piombo menzionata nei capitoli precedenti, ossia gli accumulatori VRLA, rappresenta la tecnologia più costosa poiché oscilla tra 150 e 300 €/kWh e non presenta costi di mantenimento.

In alcuni impianti invece, dove le condizioni climatiche sono particolarmente severe, sono utilizzati accumulatori con tecnologia al nickel-cadmio. In ogni caso questi ultimi non sono da preferirsi alla tecnologia al piombo, per queste particolari applicazioni, visto il loro elevato costo che oscilla attorno ai 400 €/kWh.

Oltre al costo, una delle caratteristiche principali dei sistemi di stoccaggio è anche la **tecnologia** con la quale sono realizzati. Per basse potenze, dell'ordine di 10 kW al massimo, si preferisce sfruttare oggi giorno la tecnologia al litio o al piombo. Per potenze dell'ordine di 100-200 kW si utilizzano le batterie con tecnologia sodio-zolfo (NaS battery) e per potenze di ordine superiore si preferisce ricorrere a sistemi di stoccaggio differenti da quello elettrochimico, come ad esempio il pompaggio idraulico o l'immagazzinamento termico.

Per i sistemi di tipo elettrochimico industriali quindi, che coinvolgono applicazioni in cui si considerano potenze elevate, la realizzazione avviene principalmente mediante l'utilizzo di due tipologie di accumulatori, al litio e al piombo. Queste tecnologie hanno caratteristiche diverse e differiscono in termini di performance, come visto nei capitoli precedenti. Ognuna di esse è caratterizzata da vantaggi e svantaggi che non possono essere trascurati quali ad esempio l'ingombro, il peso, il costo e la capacità.

Si presentano dunque, come vedremo al capitolo successivo, applicazioni e soluzioni realizzative differenti per ognuna delle due tecnologie considerate.

Alcuni **parametri medi** per applicazioni industriali per queste due tipologie di batterie sono riassunte nella tabella sottostante [g]:

Parametri	Batterie al Piombo	Batterie al Litio
Densità Energetica	33 kWh/tonnellata	100 kWh/tonnellata
Capacità	0,1 – 40 MWh	
Potenza massima erogabile	0,1 – 10 MW	
Capacità media delle installazioni esistenti	40 MWh // 10MW	
Costi	200 €/kWh	1000 €/kWh

Va ricordato tuttavia che gli impianti di immagazzinamento di tipo elettrochimico di elevate quantità di energia non sono realizzati solamente con queste due tipologie di accumulatori. Esistono applicazioni a livello mondiale basate su tecnologie differenti quali ad esempio quella agli accumulatori sodio-zolfo (NaS) oppure, come esposto al capitolo successivo, con tecnologia sodio-nickel (SoNick).

Come ricordato nel capitolo 3.2.2 infatti, in Texas la città di *Presidio* ha investito fondi nell'installazione di un gruppo di batterie NaS collegate direttamente alla rete di distribuzione elettrica. In questa cittadina esisteva un'unica linea di trasmissione che collegava la *U.S Power Grid* con il *West Texas*. Presidio ha quindi investito in questo gruppo di batterie per risolvere eventuali problemi di interruzione dell'alimentazione, per creare una riserva energetica per situazioni di emergenza e per immagazzinare energia di origine fotovoltaica. Come è possibile leggere in [5.1] il gruppo di batterie installate riesce ad immagazzinare fino a 4 MW di potenza da erogare per un massimo di 8 h. La batteria, prodotta dalla società giapponese *NGK Insulators*, è stata collegata

direttamente alla rete di distribuzione locale dalla società elettrica di trasmissione del Texas per un costo totale di 25 milioni di dollari (circa 6000 \$ per cittadino).
La *Figura 5.1* rappresenta una fotografia interna all'impianto, in essa sono chiaramente visibili i moduli di batterie sodio-zolfo connesse in serie tra loro.



Figura 5.1 NaS Battery in Presidio (Texas)

5.2 Prodotti Commerciali

Si intende in questo paragrafo riassumere i prodotti commerciali principali delle maggiori società produttrici di batterie per applicazioni di *Energy Storage* inteso come immagazzinamento di elevate quantità di energia.

L'analisi non può non partire dalla principale realtà italiana: il gruppo FIAMM. Nel campo delle soluzioni relative all'*Energy Storage* FIAMM realizza due principali sistemi di accumulo: quello ON-GRID, ossia collegato direttamente alla rete di distribuzione, e quello OFF-GRID, ovvero non collegato alla rete. Entrambi i sistemi sono realizzati utilizzando due principali tipologie di accumulatori ovvero quelli al piombo e le batterie sodio-nickel.

Per quanto riguarda i sistemi ON-GRID FIAMM produce la cosiddetta *Green Energy Island*, ovvero un'isola energetica visibile in *Figura 5.2*. La prima isola è stata realizzata ad Almisano (Vicenza) in collaborazione con *Terni Energia, Elettronica Santerno, Galileia e Prosoft*. Il tetto di quest'isola è ricoperto da pannelli fotovoltaici ed è predisposta anche per l'interfacciamento con impianti eolici. L'impianto è tra i più innovativi a livello internazionale in quanto per l'immagazzinamento energetico utilizza le batterie So-Nick ossia le batteria al sale fuso.

Come si legge dal sito della FIAMM [2.10] l'impianto collegato alla rete dello stabilimento produttivo, e quindi alla rete elettrica, ha una potenza di picco di 181 kW, produce 200 000 kWh all'anno e possiede una capacità di immagazzinamento di 230 kWh pari ad una media di 85 000 kWh all'anno. L'isola si estende su uno spazio di 5500 mq di cui 1150 mq di pannelli solari e produce energia pari al consumo annuo di 40/50 famiglie evitando il consumo di 106 tonnellate all'anno di emissioni di CO₂.

Per quanto riguarda i sistemi OFF-GRID invece, FIAMM ha sviluppato le *Energy OASIS* per il mercato senza energia e senza reti di distribuzione elettrica. E' un prodotto rivolto quindi alle zone rurali ed è un sistema pre-assemblato e contenuto in container.

Come è possibile leggere in [2.10] questi container trovano impiego nell'alimentazione elettrica di comunità isolate, nell'alimentazioni di unità di refrigeramento, nella produzione di energia per gli ospedali da campo, nell'illuminazione pubblica e nell'alimentazioni di macchinari in zone remote del pianeta. Le *Energy OASIS* sono prodotte con due tipi distinti di accumulatori, al piombo e al sodio-nickel cloridrico e sono visibili in *Figura 5.3*, sono caratterizzate dall'aver una potenza di picco che va



Figura 5.2 FIAMM Green Energy Island



Figura 5.3 FIAMM Energy OASIS

da 5-10 kW fino ad un massimo di 15-40 kW secondo il modello installato.

La compagnia giapponese *NGK Insulators*, che ha realizzato la batteria nell'impianto della città di Presidio (vedi capitolo precedente), produce invece accumulatori "speciali" al sodio-zolfo per sistemi di stoccaggio di elevata potenza. Come visibile nel sito web [5.2], realizza queste batterie con l'unico scopo di installarle in impianti con turbine eoliche o pannelli fotovoltaici. La compagnia garantisce facilità di realizzazione degli impianti da alcuni MW, area di installazione dell'accumulatore pari a 1/3 rispetto all'area occupata se venissero utilizzati accumulatori al piombo, durata di vita della batteria di 15 anni, nessun rilascio di gas, assenza di vibrazioni e di rumore. Secondo la compagnia un sistema tipico per questi accumulatori risulta caratterizzato da potenza media pari a 2 MW, capacità media di 12000 kWh secondo una costruzione a 40 moduli-batteria da 50 kW di potenza ciascuno.

Le applicazioni più rilevanti di questi accumulatori NaS sono visibili in *Figura 5.4* e *Figura 5.5*. La prima fa riferimento ad un impianto eolico giapponese da 51 MW nel quale sono state installate batterie NaS per una potenza di 34 MW. La seconda figura si riferisce ad un impianto fotovoltaico giapponese da 5 MW nel quale è stata installata una batteria NaS capace di erogare al massimo 1.5 MW di potenza.

Uno dei maggiori produttori europei di batterie primarie e secondarie, da tempo impegnato nella progettazione di accumulatori ad elevata capacità, è la compagnia francese *Saft*. Dal suo sito web [5.3] è possibile notare che la compagnia concentra la sua produzione principalmente su due particolari tipi di accumulatori, quelli al litio e quelli al nickel-cadmio. Oltre a realizzare batterie primarie e accumulatori per usi militari, *Saft* produce anche soluzioni per il mercato fotovoltaico e per il settore industriale. Il mercato del fotovoltaico sta sperimentando una nuova tipologia di accumulatori al posto dei classici al piombo, quelli agli ioni di litio. *Saft* ad esempio produce il modello *Synerion 48E*, visibile in *Figura 5.6*.

Essa consiste in un modulo batteria Li-ion da 48 V da affiancare ad impianti fotovoltaici e presenta una capacità di 45 Ah ad una tasso di scarica C5 ed una densità energetica pari a 115 Wh/kg.



Figura 5.4 34 MW NaS in Wind Farm da 51 MW



Figura 5.5 1.5 MW NaS in 5 MW Solar PV Array



Figura 5.6 Saft Synerion 48E

Secondo le specifiche visibili in [5.3] è garantita una durata di vita di 20 anni e un range di temperatura di lavoro che va da $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ fino a $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. La batteria inoltre presenta un tasso di auto scarica dichiarato pari a 5% di carica al mese ed un peso complessivo di 19 kg.

Saft produce inoltre una soluzione per l'immagazzinamento di elevate quantità di energia. Il modello *Intensium Max* è infatti un container pronto per l'installazione contenente moduli di accumulatori Li-ion e pensato per essere installato nelle odierne *Smart Grid* o in impianti fotovoltaici o eolici di tipo ON-GRID. Il container, visibile in *Figura 5.7*, è costituito da un rack contenente moduli paralleli ognuno formato da 29 accumulatori con tensione nominale di 24V.

Ogni modulo fornisce una tensione nominale di 700 V e riesce ad immagazzinare una potenza massima pari a 60 kWh. *Saft* dà la possibilità di realizzare il rack con più moduli, in ogni caso il suo peso minimo è di 14.5 tonnellate e riesce ad immagazzinare un'energia minima di 0.6 MWh con una corrente massima erogabile di 1600 A.

Un gruppo molto importante a livello mondiale nella produzione di accumulatori per sistemi DC, è il gruppo *Energys*, leader nelle soluzioni di *Energy Storage* per applicazioni industriali. Tra le soluzioni di maggior rilievo che propone, trovano spazio (soprattutto per gli scopi di questa tesina) due tipologie di accumulatori in particolare.

Il *Redion RKU 100* è un tipo di accumulatore con tecnologia Li-ion utilizzato per applicazioni nel campo delle telecomunicazioni. E' visibile in *Figura 5.8* e rappresenta una soluzione innovativa rispetto alle tradizionali batterie per applicazioni stazionarie basate sulla tecnologia al piombo poiché offre un'elevata capacità.

L'accumulatore è prodotto in tre versioni con tensioni nominali di 28, 52, 56 V e può essere collegato con altri accumulatori dello stesso modello in rack appositi. Per le versioni da 28 V, come specificato in [5.4], l'accumulatore garantisce una capacità pari a 360 Ah ad un rate di scarica pari a C360. Per la versione da 52 e 56 V l'accumulatore viene prodotto con capacità pari a 180 Ah ad un rate di scarica di C180.

Viene venduto garantendo una durata di vita pari a 10 anni e possiede un range di temperatura di lavoro che varia da $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ fino a $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un peso variabile secondo il modello che va da 55 a 97 kg.

La seconda soluzione prodotta è il *PowerSafe DDm*, visibile in *Figura 5.9*. Esso consiste di un rack costituito da più accumulatori al piombo VRLA a piastre cilindriche utilizzato negli impianti di telecomunicazioni e nei sistemi UPS. In base al numero di celle installate è possibile ottenere un sistema batterie con capacità minima di 105 Ah fino ad una massima di oltre 2000 Ah.

Come è possibile vedere in *Figura 5.9* il sistema consiste in un collegamento serie di più accumulatori al piombo ognuno formato da 2 celle.



Figura 5.7 Saft Intensium Max



Figura 5.8 Redion RKU 100

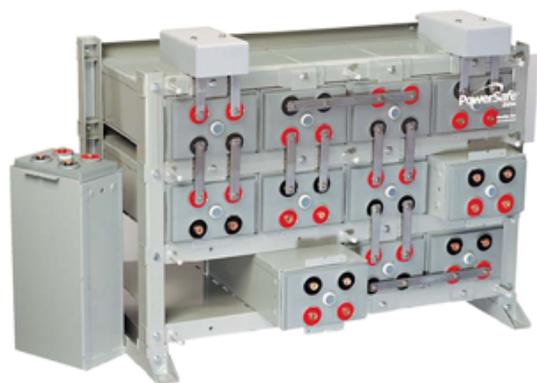


Figura 5.9 PowerSafe DDm

6 Innovazioni tecnologiche

Il presente capitolo vuole concentrare l'attenzione sulle innovazioni tecnologiche dell'accumulo energetico di tipo elettrochimico.

Dopo aver analizzato i parametri principali delle tipologie di accumulatori e aver accennato ad alcune soluzioni proposte a livello industriale, per completare la discussione sugli accumulatori è interessante soffermarsi anche nel campo della ricerca scientifica.

Nel presente capitolo si cercherà di analizzare brevemente le direzioni su cui punta la ricerca odierna nel settore degli accumulatori, descrivendo inoltre quali sono le innovazioni a livello tecnologico.

Verrà proposta principalmente un'analisi di alcune tecnologie che attualmente sono in fase di sperimentazione e nelle quali la ricerca scientifica gioca un ruolo fondamentale. Queste tecnologie aprono la strada a numerosi campi di ricerca poiché risulta chiaro il loro elevato potenziale in termini di performance rispetto alle varie tecnologie di accumulatori presenti oggi sul mercato.

Il capitolo non tratterà le innovazioni di tipo puramente chimico nel campo degli accumulatori ma rispecchierà la tipologia di analisi condotta ai capitoli 2 e 3. Si intende quindi dare una descrizione generale del funzionamento di queste nuove batterie, discutendone i parametri principali e le caratteristiche di maggior rilievo in termini di funzionamento elettrochimico e performance.

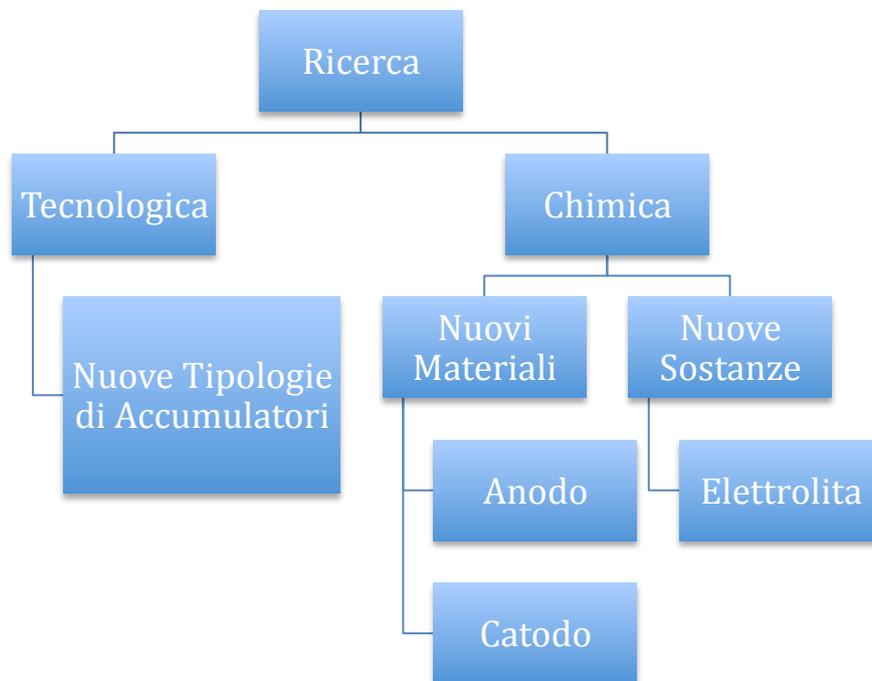
In questo capitolo, inoltre, verranno trattate le innovazioni tecnologiche basate solamente sulle tipologie di accumulatori presenti al capitolo 2. Non verranno trattate innovazioni tecnologiche che riguardano, ad esempio, le batterie al nickel in quanto non rappresentano una valida soluzione nell'immagazzinamento energetico a livello industriale. Per questo motivo saranno analizzate soluzioni basate sulla tecnologia al litio, in quanto sembra rappresentare la tecnologia più promettente perché offre maggiori vantaggi in termini di performance operative rispetto alle altre tipologie di accumulatori.

6.1 Settori di Ricerca

Nel campo degli accumulatori, soprattutto di tipo industriale, la ricerca è un fattore in costante evoluzione e spazia in diversi settori che vanno dalla ricerca di tipo chimico a quella di tipo tecnologico.

La ricerca di tipo chimico si concentra nello studio e nello sviluppo di nuovi materiali da applicare come catodo e anodo negli accumulatori. Sono infatti questi due terminali a caratterizzare principalmente la batteria e a definirne le caratteristiche operative. La ricerca chimica si concentra inoltre sulle varie tipologie di sostanze elettrolitiche, che svolgono una funzione di primaria importanza nella conduzione ionica e, come verrà discusso successivamente, determinano quindi i limiti operativi di ogni tipologia di accumulatore.

Un altro settore molto importante è quello della ricerca di tipo tecnologico. Questo settore mira alla ricerca di nuovi tipi di tecnologie su cui basare lo studio, lo sviluppo e la produzione di nuove batterie. E' un settore molto rilevante e in costante crescita poiché segue direttamente lo sviluppo delle nuove tecnologie sia nel campo dell'elettronica di consumo che in quello delle reti di distribuzione energetica. Per alcune tipologie di accumulatori infatti, come negli accumulatori al piombo, si sono raggiunti i limiti operativi dovuti principalmente ai materiali con cui la tecnologia dell'accumulatore è realizzata. Si devono quindi cercare nuovi materiali con i quali realizzare una qualche forma di accumulo energetico di tipo elettrochimico partendo dai composti chimici nuovi e cercare nuove tecnologie per migliorare la produzione di accumulatori già esistenti rispettando le richieste del mercato, come nel caso delle micro-batterie accennate al capitolo successivo.



La tecnologia sulla quale si stanno conducendo le maggiori attività di ricerca è sicuramente la tipologia di accumulatori al litio. Lo studio si concentra principalmente su questa tecnologia in quanto offre numerosi vantaggi dal punto di vista delle performance rispetto a tutti gli altri tipi di accumulatori. Tra i suoi vantaggi principali c'è l'elevata densità energetica che la rende promettente per ogni tipo di applicazione futura. La tecnologia al litio, infatti, offre un'elevata capacità di accumulo a fronte di un peso contenuto rispetto alle altre tecnologie di accumulatori.

La trattazione delle innovazioni, come già accennato, riguarderà quindi questa tipologia di accumulatori in particolare.

Per quanto riguarda la ricerca di tipo chimico, lo sviluppo di *materiali per l'elettrodo positivo* nelle batterie agli ioni di litio sta sperimentando nuovi materiali per sostituire la tecnologia basata sull'ossido di litio. Questi materiali sono già stati descritti al capitolo 3.3 e sono, ad esempio, LiCoO_2 e il LiFePO_4 . In questo capitolo questi materiali non verranno analizzati dal punto di vista chimico, ma ne saranno analizzati alcuni parametri specifici. Come visto al capitolo 3.3, il materiale con cui il catodo è realizzato permette di suddividere gli accumulatori in micro tipologie che si differenziano in termini di tensione nominale di cella e densità energetica. I due materiali catodici appena menzionati sono gli ultimi introdotti nel mercato e la ricerca scientifica ha puntato su di loro in quanto caratterizzano gli accumulatori con un'elevata capacità. Sono materiali innovativi su cui la ricerca punta molto poiché, ad esempio, le batterie al LiCoO_2 sono caratterizzate dall'aver una densità energetica pari a 150-190 Wh/Kg, mentre le batterie al LiFePO_4 presentano una densità energetica più bassa variabile tra 90-120 Wh/Kg. Questi materiali sono perciò studiati e impiegati per sfruttare al meglio questi miglioramenti in termini di performance operative.

La ricerca dei *materiali per l'elettrodo negativo*, invece, punta allo studio di nuovi materiali per la realizzazione dell'anodo come sostituto della grafite. L'elettrodo negativo degli accumulatori al litio è infatti realizzato con carbonio (grafite) il quale pone seri limiti in termini di stabilità chimica e termica se associato a materiali catodici al litio. Come descritto in [f], la ricerca in questo settore si sta concentrando nello studio del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, quindi su materiali basati sull'ossido di titanio; questi materiali, al contrario della grafite, godono di buona stabilità termica e chimica e permettono più cicli di scarica anche a basse temperature. Questo materiale anodico, inoltre, non permette situazioni di cortocircuito interno all'accumulatore durante la carica con correnti elevate. Questo tipo di anodo sta entrando lentamente in commercio, ma la ricerca condotta su questo materiale non è ancora conclusa. Come affermato in [f], infatti, questo materiale viene recentemente utilizzato in accumulatori contenuti sperimentalmente nelle *Intelligent Smart Card*.

Altre tipologie di studio condotti sui materiali catodici riguardano, ad esempio, materiali quali il silicio, lo stagno e nano-particelle di leghe metalliche in sostituzione della classica grafite.

Coloro che conducono i maggiori studi sui materiali anodici sono *Toshiba* ed *Enerdel*, che stanno lavorando sul $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; La *Sony*, invece, sta lavorando su un composto amorfo chiamato Sn-Co-C associato ad un catodo al LiNiMnCoO che, secondo quanto affermato, dovrebbe permettere una ricarica del 90% della capacità massima in un tempo medio di 30 minuti.

Il terzo settore della ricerca in campo chimico è quello relativo allo studio di *nuove sostanze elettrolitiche*. La ricerca in questo settore punta principalmente allo studio di sostanze elettrolitiche per elevate tensioni e in ricerche sui liquidi ionici.

Come descritto in [f] e ricordato anche al paragrafo 2.2.1 le sostanze elettrolitiche per elevate tensioni, correntemente impiegate negli accumulatori al litio, sono generalmente sali conduttori di litio come ad esempio l'esafluoruro di fosforo (LiPF_6), disciolti in un solvente organico.

Gli obiettivi della ricerca su questo tipo di sostanze sono:

- Estensione del range di temperatura di lavoro dell'elettrolita da $[-20\text{ °C}, +60\text{ °C}]$ a $[-40\text{ °C}, +85\text{ °C}]$.
- Miglioramento della sicurezza delle sostanze elettrolitiche non infiammabili.

Come già ricordato ai capitoli precedenti, l'elettrolita di un accumulatore è un componente di fondamentale importanza in quanto limita lo sviluppo di batterie (Li-ion) con elevata tensione

nominale di cella. La ricerca in questo settore mira quindi allo sviluppo, come descritto in [f], di sostanze elettrolitiche apposite per elevate tensioni, le quali riescano a limitare la reattività dell'elettrodo positivo dell'accumulatore nel momento in cui il suo potenziale di lavoro supera 4.5 V.

Questi sistemi elettrolitici tradizionali presentano tuttavia notevoli svantaggi. Sono caratterizzati infatti dall'aver un'alta pressione di vapore e un basso punto di infiammabilità, oltre che una bassa stabilità termica (come nel caso del LiPF_6). I *liquidi ionici* sembrano essere dei buoni sostituti di queste soluzioni saline poiché sono sostanze non volatili e non infiammabili e godono di una ottima stabilità termica. Proprio per questi motivi la ricerca nel campo degli accumulatori punta molto sullo studio di questi liquidi innovativi.

Come riportato in [f], i liquidi ionici sono sali realizzati con cationi e anioni organici oppure con cationi organici e anioni inorganici e presentano la caratteristica di essere allo stato liquido a temperatura ambiente. Sono sostanze non volatili, non infiammabili, stabili alle alte temperature, idrofile o idrofobe e sono buoni conduttori (0.1-15 mS/cm). La ricerca punta sui liquidi ionici, inoltre, poiché le loro caratteristiche chimiche e fisiche possono essere rapidamente adattate all'applicazione modificando la natura della coppia catione-anione.

Questi appena descritti sono dunque i tre settori principali nella ricerca di tipo chimico nel campo degli accumulatori, non verranno ulteriormente approfonditi in quanto sono richieste conoscenze avanzate in campo chimico. Per quanto riguarda invece la ricerca sulle nuove tecnologie nel campo delle batterie al litio, nel prossimo capitolo verranno introdotte le principali tipologie di accumulatori su cui oggi si concentra la ricerca.

6.2 Nuove Tecnologie

6.2.1 Accumulatori Litio-Zolfo

Questa tecnologia prevede la realizzazione di un accumulatore formato da celle Li-S con tensione nominale di 2 V. E' una tecnologia che ha da tempo attirato l'interesse dei ricercatori in quanto garantisce economicità di realizzazione vista la natura dei componenti e la facilità di reperibilità dello zolfo, ridotto peso in quanto i componenti hanno ridotti pesi atomici, elevate densità energetiche e notevoli miglioramenti per quanto riguarda la stabilità termica delle celle che comportano quindi maggior sicurezza nell'utilizzo.

Gli *accumulatori litio-zolfo* sono delle batterie ricaricabili che presentano un'elevata densità energetica dell'ordine di 400 Wh/Kg al massimo [h]. Rispetto alle batterie agli ioni di litio presentano un maggior tempo di scarica, la metà del peso della cella e lo stesso volume occupato. La ricerca punta da tempo su questa tecnologia in quanto sembra poter essere la sostituta della tecnologia Li-ion classica poiché alcuni prototipi realizzati nel 2004 da *Sion Power* garantivano una densità energetica dell'ordine dei 250/300 Wh/kg ad un range di temperatura di lavoro di [-60 °C, +60 °C].

Questa tecnologia presenta un tasso di auto scarica inferiore al 15% al mese e, come descritto in [h], garantisce maggiore sicurezza di utilizzo poiché non avviene la formazione di dendrite al catodo come negli accumulatori Li-ion.

Il funzionamento di questi accumulatori è piuttosto complicato, ed è riassunto in *Figura 6.1*.

Come si può notare, la cella è composta da un anodo di litio e da un catodo di zolfo oltre che da un separatore elettrolitico tra i due. Durante la fase di scarica si verifica la dissoluzione del litio all'anodo il quale si lega con lo zolfo presente al catodo e crea dei polimeri sulfurei che si diffondono nel separatore. Nella fase di carica avviene il processo inverso nel quale lo zolfo si riduce dai polimeri sulfurei e ritorna al suo stato iniziale S_8 .

La carica di queste celle avviene secondo una serie di fasi illustrate in *Figura 6.2*. Come è possibile osservare nel grafico, la carica avviene a corrente costante ad un valore di circa 0.2 A. La tensione in questo caso aumenta fino ad arrivare ad un valore di soglia pari a circa 2.5 V. A quel punto la corrente diminuisce ad un valore molto basso e la tensione della cella viene mantenuta ad un livello costante. Nel grafico sono presenti i punti V/A-t per tre valori distinti di temperatura: 25 °C, 45 °C e

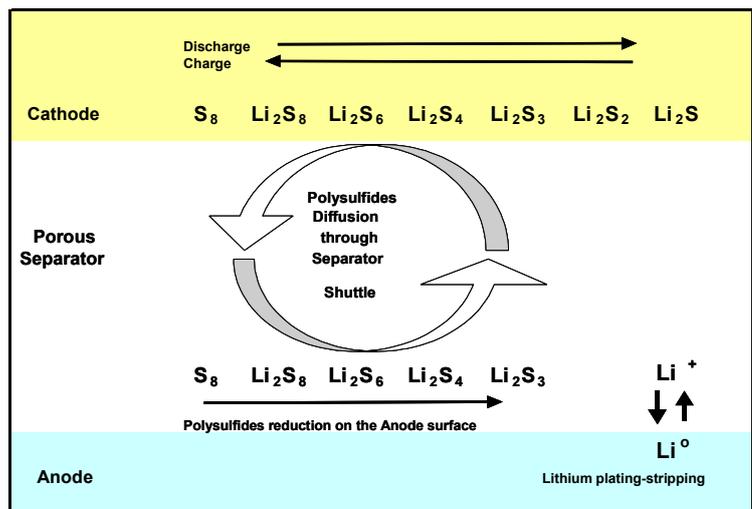


Figura 6.1 Processi chimici nelle celle Li-S

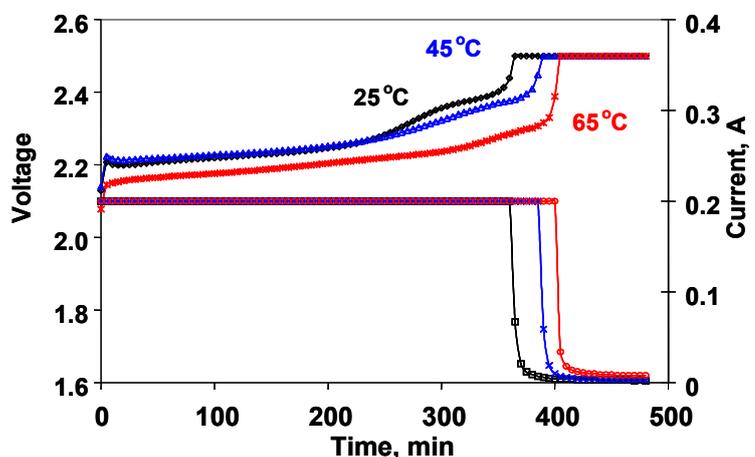


Figura 6.2 Carica di una cella Li-S

60 °C. Dal grafico è possibile notare, inoltre, che la carica della cella avviene dopo un tempo di circa 400 minuti, valore abbastanza più elevato rispetto agli accumulatori Li-ion i quali impiegano circa 3/4 ore con una carica completa di tutte le fasi esposte nel capitolo 2.2.1.

Questa tipologia di accumulatori è dunque molto efficiente e offre delle performance operative nettamente superiori rispetto alle batterie Li-ion. Essa presenta tuttavia alcuni svantaggi, quali ad esempio una caratteristica di carica non lineare (come visibile in *Figura 6.2*) ed una caratteristica di scarica che, come descritto in [h], non è piatta. La ricerca sta tentando quindi di studiare delle soluzioni a questi problemi e sta trovando anche una soluzione alla bassa conducibilità elettrica dello zolfo. Questo materiale, infatti, non è molto elettro-conduttivo e necessita di essere legato ad altri materiali per poter garantire al meglio la conducibilità elettrica. La ricerca sulle celle Li-S sta dunque sperimentando nuove tecnologie per il catodo, come ad esempio l'utilizzo di un catodo al carbonio e zolfo e un anodo al litio. La soluzione al problema della conducibilità dello zolfo sembra quindi essere stata risolta con l'introduzione di nano tubi di carbonio nel catodo che, tuttavia, fanno lievitare il costo complessivo della cella.

La *Figura 6.3* illustra chiaramente come vengono fatte queste inserzioni, le quali vengono studiate principalmente nell' *Università di Waterloo*. La struttura viene creata con un procedimento particolare [6.1]. Per prima cosa si producono dei sottili nano tubi di carbonio poroso del diametro di 6.5 nm; poi essi vengono separati e distribuiti per formare una struttura conduttiva. La struttura a nanotubi, formata a partire da microfibre di carbonio, viene quindi immersa nello zolfo fuso (colorato in giallo in figura) il quale successivamente solidifica e crea dei canali nei quali l'elettrolita può fluire. I nano tubi rimangono interconnessi e vengono successivamente ricoperti da un coating polimerico che aiuta a prevenire la perdita di ioni polimerici sulfurei, problema non di

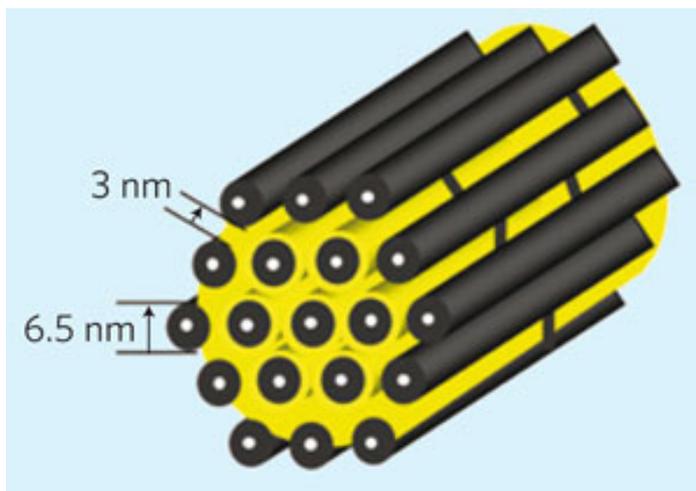


Figura 6.3 Struttura di un elettrodo al carbonio

poco conto in questa tecnologia.

La ricerca sulla tecnologia Li-S mira inoltre a risolvere uno degli ultimi problemi scoperti in questa tipologia di celle: la perdita di materiale attivo al catodo. Si è scoperto infatti che i polimeri sulfurei che si creano nelle reazioni intermedie tra il catodo e l'elettrolita non sono particolarmente solubili nella maggior parte delle sostanze elettrolitiche. L'indissolubilità parziale dei polimeri LiS_n causa perdita di materiale attivo (zolfo) il quale non viene poi riconvertito per tornare al suo stato originario (S_8). La ricerca in questo settore punta dunque allo studio di nuove sostanze elettrolitiche da poter

applicare nello sviluppo di questa tecnologia.

Sebbene questa tecnologia sia stata scoperta e sperimentata da alcuni anni (2004), gli accumulatori Li-S rimangono una tecnologia che tutt'oggi deve essere perfezionata. Proprio per questo motivo e per il fatto che sembra essere una delle possibili candidate per sostituire le batterie Li-ion, questa tecnologia è nel pieno del suo sviluppo e la ricerca in questo settore sembra quindi essere solo agli inizi.

6.2.2 Accumulatori Litio-Aria

La tecnologia *litio-aria* è una tecnologia scoperta negli anni '70 la quale ha, da una decina d'anni a questa parte, attirato l'attenzione dei ricercatori di tutto il mondo grazie ad alcune caratteristiche che la rendono una delle tecnologie di accumulatori più promettenti in termini di performance.

Sebbene la tecnologia sia stata studiata per la prima volta più di quarant'anni fa, la ricerca condotta su questa tipologia di accumulatori è appena agli inizi e non accenna a fermarsi in quanto la tipologia di accumulatori litio-aria è una delle tecnologie più sofisticate presenti sulla scena odierna degli accumulatori industriali. Proprio per questo motivo e vista inoltre la difficoltà con cui è possibile reperire informazioni sugli studi condotti su questi accumulatori, ci limiteremo ad introdurre i concetti principali che regolano il funzionamento di queste batterie.

Il primo prototipo di accumulatore litio-aria venne realizzato nel 1990 da *K. M. Abraham* il quale realizzò una cella litio-aria di tipo non acquoso. Realizzò la cella utilizzando del Li all'elettrodo negativo e del carbonio poroso all'elettrodo positivo separandoli tramite una membrana elettrolitica di gel polimerico. La tecnologia, visibile in *Figura 6.4*, basava il suo funzionamento sulla capacità dell'ossigeno, contenuto nell'aria circostante, di penetrare tra i pori del carbonio, formando così il catodo della cella. Durante la fase di scarica, infatti, l'ossigeno si riduce e i prodotti rimangono intrappolati nei pori del catodo, mentre il litio presente all'anodo si ossida producendo una corrente elettrica lungo il circuito esterno connesso alla cella.

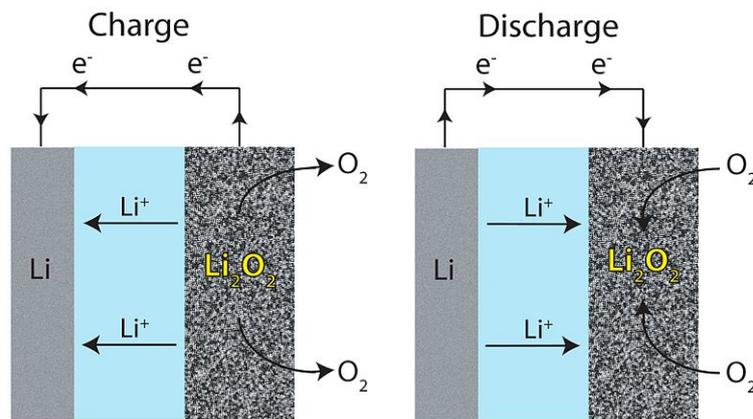


Figura 6.4 Schema di carica e scarica di una cella litio-aria

La ricerca si concentra molto su questo tipo di accumulatori in quanto sono caratterizzati da una densità energetica estremamente elevata, dovuta in larga parte al fatto che nella cella si utilizza ossigeno il quale ha un peso atomico molto basso. Il limite teorico della densità energetica degli accumulatori litio-aria, escludendo la massa dell'ossigeno, si aggira infatti attorno ai 12 kWh/kg. Tuttavia i prototipi realizzati finora dedicati all'industria automobilistica sono caratterizzati dall'aver densità energetiche pari a 1.7 kWh/kg pari a circa un ordine di grandezza in più rispetto alle tradizionali batterie al litio presentate al capitolo 3.3.

Dagli anni '90 la tecnologia è rimasta praticamente la stessa, si sono tuttavia introdotti quattro tipi fondamentali di celle litio-aria: aprotiche, acquose, allo stato solido e miste (acquose/aprotiche).

Le *celle aprotiche*, ossia utilizzanti un elettrolita aprotico (che non può cedere né acquistare protoni), sono realizzate mediante del litio metallico all'anodo

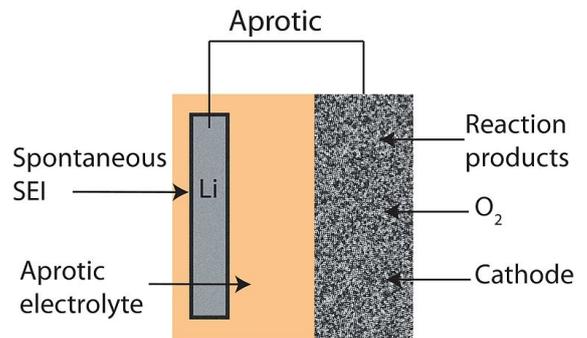


Figura 6.5 Schema di una cella litio-aria aprotica

e un catodo di carbonio poroso nano strutturato con un catalizzatore di ossido metallico (es. MnO_2 o Mn_3O_4). La cella, visibile in *Figura 6.5*, è costituita anche da un elettrolita aprotico che funge da separatore tra i poli realizzato mediante una soluzione organica ai sali di litio (es. $LiPF_6$).

Nella figura è indicato con il nome di “*Spontaneous SEI*” (*Solid Electrolyte Interface*) un rivestimento che si deposita spontaneamente tra il litio metallico e l’elettrolita mediante i cicli di carica e scarica il quale, secondo recenti studi, previene la corrosione dell’elettrodo, ma inibisce le reazioni cinetiche tra l’elettrolita e l’anodo.

Le *celle di tipo acquoso* invece, visibili in *Figura 6.6*, sono costituite da un anodo di litio metallico, un catodo al carbonio poroso e una sostanza elettrolitica acquosa la quale non è nient’altro che una soluzione di sali di litio disciolti in acqua. Queste celle offrono una corrente di scarica maggiore rispetto alle celle aprotiche ma, vista l’elevata reattività del litio metallico con l’acqua, necessitano di un’interfaccia solida artificiale tra il litio e l’elettrolita acquoso.

Il terzo tipo di cella litio-aria è la tipologia *mista*, ossia un particolare tipo di cella che si colloca a cavallo tra la tecnologia aprotica e quella acquosa. Questa tipologia di cella utilizza del litio metallico come anodo e del carbonio poroso mescolato a dei catalizzatori come catodo. L’elettrolita, come visibile in *Figura 6.7*, è separato in due parti: una parte aprotica e una parte acquosa. Le due parti dell’elettrolita sono comunicanti tramite una membrana di litio che permette la conducibilità ionica. Questo tipo di cella presenta la stessa interfaccia solida spontanea della cella aprotica ed è realizzata per ottenere i vantaggi di entrambe le tipologie di celle con quale viene realizzata, quindi densità energetica e correnti di scarica molto elevate.

L’ultima tipologia di cella litio-aria è rappresentata dalla *cella allo stato solido*. Questa tipologia di cella, visibile in *Figura 6.8*, è realizzata mediante del litio metallico all’anodo, carbonio poroso al catodo e un elettrolita ceramico, di vetro o vetro-ceramico di litio. Il più studiato finora è stato l’elettrolita di litio alluminio germanio fosfato che tuttavia risulta essere caratterizzato da un inferiore conducibilità ionica rispetto agli elettroliti liquidi.

La tecnologia allo stato solido è una tra le più studiate in quanto elimina il problema dell’interfaccia solida tra l’anodo e l’elettrolita ed è inoltre più sicura rispetto alle altre tecnologie poiché non ha problemi di infiammabilità dovuti alla reattività del litio associati alle temperature di lavoro elevate.

Come già affermato la ricerca si sta concentrando molto su queste tipologie di accumulatori sebbene sia solamente agli inizi. Gli studi principali che vengono condotti su questa tecnologia

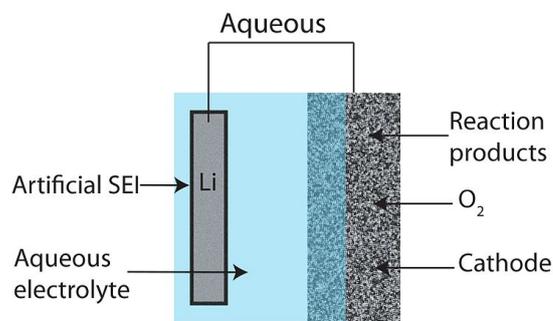


Figura 6.6 Schema di una cella litio-aria acquosa

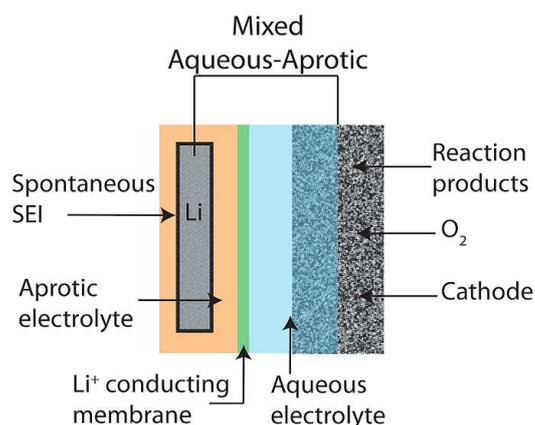


Figura 6.7 Schema di una cella litio-aria mista

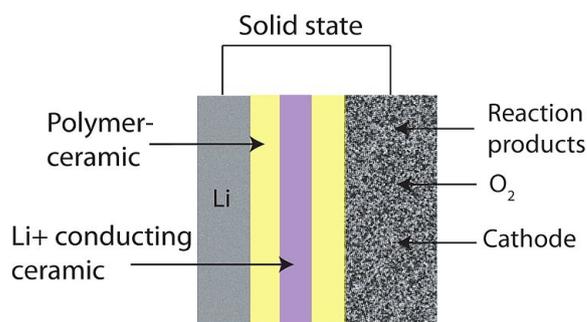


Figura 6.8 Schema di una cella litio-aria allo stato solido

riguardano principalmente la dimensione dei pori al catodo al carbonio, i quali permettono una maggiore o minore corrente di scarica, e lo sviluppo di interfacce solide artificiali all'anodo per prevenire le reazioni del litio e la progressiva perdita di materiale attivo con conseguente degrado della cella.

Le applicazioni di questi prototipi di batterie sono principalmente nel settore automobilistico e, dato che il peso di questa tipologia di celle è molto contenuto, in tutte quelle applicazioni in cui il peso dell'accumulatore gioca un ruolo fondamentale, come nei dispositivi elettronici portatili. Tra gli sviluppatori e gli studiosi di questa tecnologia vi è il *MIT di Boston*, il quale ha cominciato a studiare e realizzare da qualche anno i primi prototipi di celle litio-aria come quello visibile in *Figura 6.9*. L'IBM, inoltre, con il *Battery 500 Project* [6.2] ha recentemente annunciato che a partire da quest'anno ha avviato un progetto di ricerca nato nel 2009 che mira alla progettazione di una batteria con tecnologia litio aria che garantisce la percorrenza di 500 miglia con un veicolo mediante un singolo ciclo di carica. Lo schema visibile in *Figura 6.10* riassume brevemente il funzionamento della cella, nella quale è chiaramente visibile l'utilizzo di due tipi di sostanze elettrolitiche. Si tratta dunque di una tipologia di cella mista, che utilizza un elettrolita solido e uno di tipo acquoso.

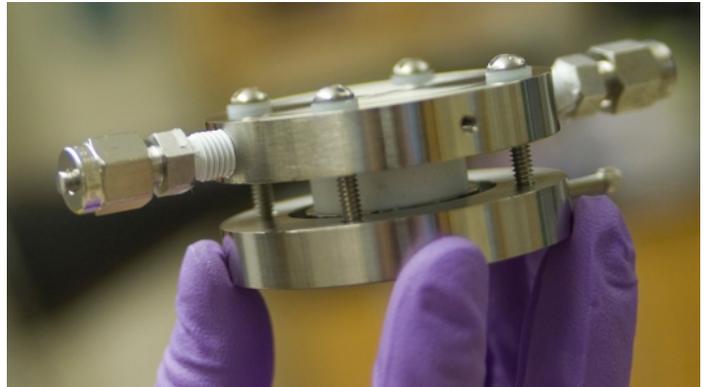


Figura 6.9 Prototipo di cella litio-aria (MIT Boston)

Battery 500

The Battery 500 technology is an open system using common air as a reagent which upon recharge releases oxygen back into the environment.

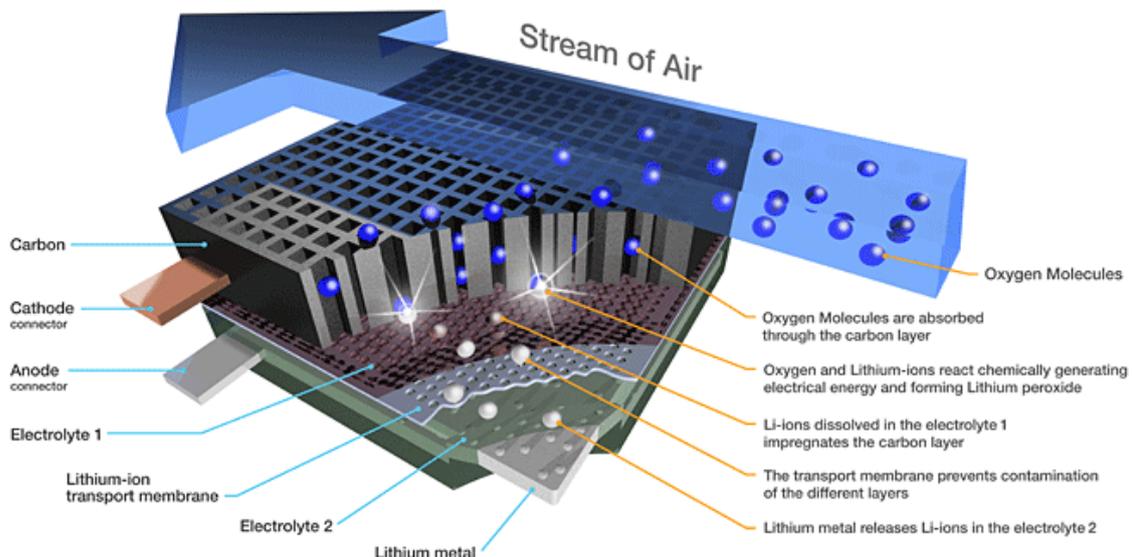


Figura 6.10 Schema della cella litio-aria dell'IBM Battery 500 Project

6.2.3 Micro-Batterie

Uno dei campi di ricerca sugli accumulatori industriali è quello relativo alle *micro-batterie*. Le micro-batterie sono degli accumulatori realizzati mediante dei film sottili tramite la tecnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) in camere a vuoto. La batteria così realizzata risulta formata da più strati ed è visibile in *Figura 6.11*. Nella figura la *thin-battery* è realizzata in maniera simmetrica da entrambi le parti di un layer (substrate) e la quota riporta in figura uno spessore di 10-15 μm . Le celle di queste recenti micro-batterie sono caratterizzate dall'aver un'area minore di 25 cm^2 e, secondo quanto riportato in [i], sono stati studiati recentemente metodi per realizzare batterie su aree inferiori a 1 mm^2 .

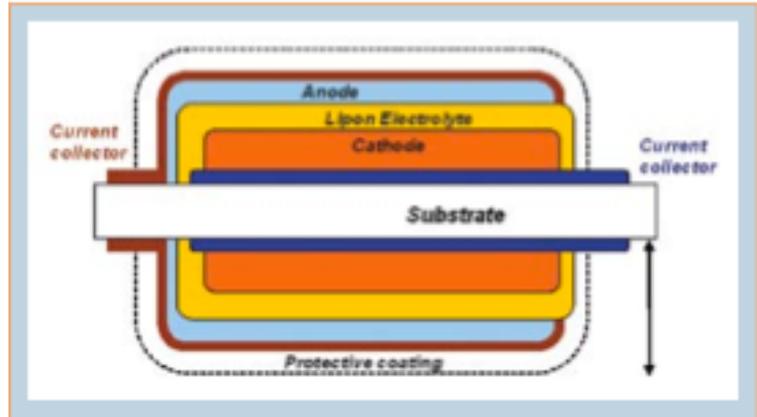


Figura 6.11 Schema generale di una micro-battery

Il funzionamento di queste particolari batterie sottili è del tutto simile al funzionamento di una batteria al litio standard. Come è possibile osservare in *Figura 6.12*, il carico è direttamente connesso ai due terminali esterni (Current Collector) i quali sono direttamente a contatto con l'anodo, formato da litio metallico, e con il catodo. Tra i due poli della batteria è presente una sostanza elettrolitica che funge da separatore e permette il passaggio degli ioni da un polo all'altro. Durante la fase di scarica, infatti, gli ioni Li^+ migrano dall'anodo al catodo diffondendosi attraverso l'elettrolita che nel caso specifico di queste batterie è allo stato solido.

Queste batterie sono degli accumulatori in quanto è possibile ricaricarle poiché invertendo la corrente si inverte il flusso ionico il quale aumenta la differenza di potenziale tra gli elettrodi e la tensione nominale di cella è data dallo stesso principio chimico che regola gli accumulatori di dimensioni più grandi, ossia il principio del potenziale elettrochimico.

Nelle micro-batterie, come descritto in [i], il catodo è realizzato con una struttura amorfa o microcristallina di LiCoO_2 , LiMn_2O_4 oppure LiFePO_4 cioè con alcuni dei materiali con i quali viene realizzato il catodo nelle tradizionali batterie al litio.

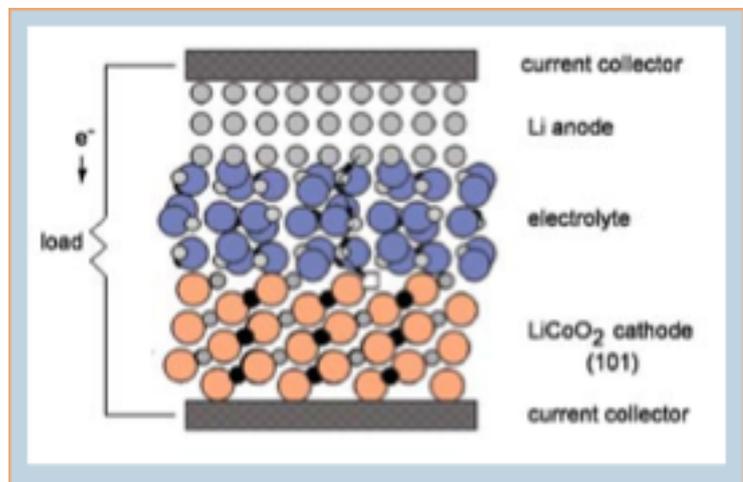


Figura 6.12 Schema interno di una micro-battery

Per quanto riguarda l'elettrolita, è possibile affermare che rappresenta la grande innovazione in questo settore. Il *Thin Film Solid Electrolyte* sviluppato nel 1990 all' *Oak Ridge National Laboratory* è attualmente il più utilizzato e studiato nello sviluppo di questi accumulatori. L'elettrolita consiste in una struttura vetrosa di litio alla quale viene aggiunto dell' azoto per aumentare la stabilità termica e chimica della cella. L'elettrolita è conosciuto con il nome di *Lipon* (*Lithium Phosphorus Oxynitride Electrolyte*) e uno dei motivi per cui viene così studiato è che garantisce una resistenza elettrica dell'ordine di $10^{14}\ \Omega\text{cm}$.

Tra le caratteristiche più importanti delle micro-batterie, come citato in [i], ricordiamo la sua resistenza alla perdita di capacità e ai fenomeni di invecchiamento e conseguente degrado dell'accumulatore (fenomeno di *aging*). Questi accumulatori, infatti, mantengono un'elevata resistenza al fenomeno di perdita di capacità dovuto alle progressive scariche in quanto, secondo quanto afferma la ricerca scientifica in questo campo, il film elettrolitico *Lipon* garantisce un'ottima stabilità chimica. Uno dei vantaggi di queste micro-batterie è inoltre la graduale resistenza ai fenomeni di invecchiamento della cella dovuta ad una perfetta distribuzione della carica lungo tutta la struttura a film sottile della batteria.

La micro-struttura offre quindi notevoli miglioramenti delle performance rispetto alle batterie tradizionali al litio. Secondo quanto riportato in [i], infatti, si verificano miglioramenti anche per quanto riguarda il range di temperature di lavoro che va da [-40 °C, +150 °C] e ai fenomeni di auto scarica quasi totalmente assenti. La carica delle micro-batterie, inoltre, può essere mantenuta anche per anni senza diminuzioni rilevanti.

La densità energetica di questi particolari accumulatori si aggira mediamente attorno a 2-3 mWh/cm² e possono essere ricaricati fornendo una corrente costante alla cella la quale, come nel caso di una batteria a LiCoO₂, se ricaricata a 4.2/4.5 V e nell'arco di pochi minuti riesce a raggiungere una carica maggiore del 90% della sua capacità massima.

A fronte di tutti i vantaggi che la tecnologia delle micro-batterie può fornire, va ricordato che la ricerca in questo settore è appena agli inizi. Tra i problemi che la ricerca sta cercando di risolvere vi è lo studio di un substrato adatto alla batteria, il quale deve essere poco flessibile e permettere la tecnica CVD per realizzare la cella. La ricerca sta anche trovando una soluzione al problema della reattività del litio metallico nel momento in cui entra a contatto con i gas atmosferici durante la fase produttiva. Inoltre, uno delle maggiori problematiche da risolvere è che le micro-batterie soffrono molto le escursioni dovute ai fenomeni di sovraccarica e sotto scarica, proprio per questo motivo, come affermato in [i], la ricerca sulle micro-batterie punta molto sullo studio di nuove sostanze elettrolitiche allo stato solido.

Questi micro-accumulatori sembrano quindi un punto di svolta nell'alimentazione di dispositivi elettronici integrati e stanno da qualche anno, seppur lentamente, entrando in commercio. Vengono recentemente utilizzati in fase ancora sperimentale su sensori wireless, dispositivi medici, alimentatori per memorie di backup ed etichette RFID.

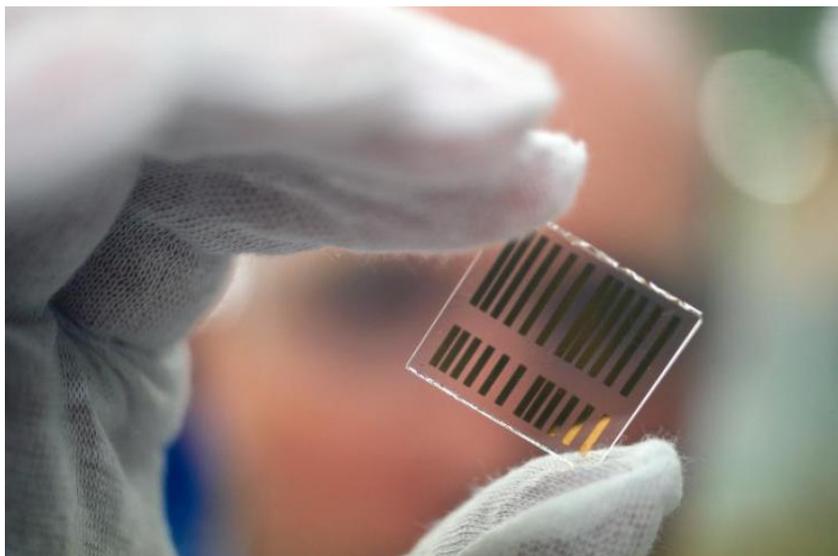


Figura 6.13 Thin Film Micro-Battery

7 Conclusioni

Con la presente tesina si è cercato di capire qual è lo stato dell'arte dell'immagazzinamento elettrochimico dell'energia.

A livello commerciale e industriale sono presenti numerose tipologie di accumulatori, ognuna caratterizzata da performance operative e campi d'applicazione differenti. La tecnologia agli ioni di litio, oltre che essere la più recente, è anche la più studiata a livello di ricerca scientifica poiché sembra essere la strada corretta per lo stoccaggio energetico elettrochimico ad alta densità. Questa tecnologia è, infatti, la più impiegata poiché garantisce il giusto connubio tra la facilità di realizzazione, sicurezza d'impiego, performance operative e durata di vita.

Nella discussione sugli accumulatori al litio, tuttavia, viene spesso trascurato uno degli aspetti più problematici che interessano questa tecnologia rispetto alle altre presenti sul mercato, cioè lo smaltimento di queste batterie. E' infatti possibile affermare che gli accumulatori litio-ion, a fronte di notevoli vantaggi dal punto di vista delle performance operative, hanno però un forte impatto sull'ambiente rispetto alle altre tecnologie. I loro effetti sono riconducibili ai seguenti componenti: *metalli pesanti, sali basati su fluorite ed arsenico, solventi organici, litio e metalli alcalini altamente reattivi.*

Alla fine della loro vita le batterie al litio producono una grande mole di rifiuti tossici che devono quindi essere smaltiti opportunamente. Come descritto in [g], esistono compagnie come la francese *Recupyl* la quale, tramite installazioni particolari e processi *idrometallurgici* condotti a temperatura ambiente, provvede al riciclo degli accumulatori al litio. Questi processi prevedono l'estrazione di metalli dalla batteria ponendo le sostanze componenti l'accumulatore in soluzioni acide o basiche e applicando quindi trattamenti come la *lisciviazione, l'elettrolisi e la precipitazione selettiva*. Si devono utilizzare quindi dei trattamenti specifici abbastanza complessi per rendere inerte il materiale attivo di un accumulatore al litio, trattamenti che non sempre sono necessari per lo smaltimento delle altre tipologie di accumulatori.

Un altro dei fattori determinanti nello studio e nella ricerca di nuove tipologie di accumulatori è la facilità e la quantità con cui un determinato materiale, utilizzato per la realizzazione delle celle (catodo/anodo/elettrolita), è reperibile in natura. Questo aspetto, infatti, determina il suo costo di realizzazione e il costo finale all'atto di vendita.

Nella tesi sono stati posti sinteticamente a confronto le diverse tecnologie di batterie per accumulo energetico, così da agevolare la scelta della tecnologia più opportuna per i diversi ambiti operativi.

8 Referenze bibliografiche

8.1 Bibliografia

- [a] Rino A. Michelin, Andrea Munari: *Fondamenti di Chimica*, CEDAM Edizioni (2012)
- [b] G. Smith: *Storage Batteries*, Third Edition, Pitman publishing
- [c] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa: *Lithium-Ion Batteries*, Springer (2009)
- [d] T.R. Crompton: *Battery Reference Book*, Third Edition, Ed. Newnes
- [e] Francesco Bellucci, Giovanni Pedè; Articolo: *Sviluppo di moduli batterie litio-ioni per avviamento e trazione non automotive*, ricerca di sistema elettrico, ENEA, (2010)
- [f] Yves Brunet: *Energy Storage*, Iste/Wiley (2011)
- [g] A. Ter-Gazarian: *Energy Storage for Power Systems*, IET Energy Series 6 (2008)
- [h] F. B. Tudron, J.R. Akridge, V.J. Puglisi; Articolo: *Lithium-Sulfur Rechargeable Batteries: Characteristics, State of Development and Applicability to Power Portable Electronics*
- [i] Nancy J. Dudney; Articolo: *Thin Film Micro-Batteries* (2008)

8.2 Elenco delle figure

- Figura 1.1 – Batterie commerciali – Fonte: Wikipedia
- Figura 1.2 – Batterie industriali – Fonte: www.sandia.gov
- Figura 2.1 – Pila Daniell – Fonte: Wikipedia
- Figura 2.2 – Durata di vita di una batteria Li-Ion standard – Fonte [2.1]
- Figura 2.3 – Schema equivalente interno di una batteria – Fonte: [2.1]
- Figura 2.4 – Accumulatore agli ioni di Litio – Fonte: Wikipedia
- Figura 2.5 – Flusso ionico nelle batterie Li-Ion – Fonte: [2.2]
- Figura 2.6 – Curva di scarica di un accumulatore Li-ion – Fonte: [2.2]
- Figura 2.7 – Fase di carica di una batteria Li-ion – Fonte: [2.2]
- Figura 2.8 – Caratteristiche tipiche di una batteria Li-ion – Fonte: [2.2]
- Figura 2.9 – Capacità in funzione della tensione di carica – Fonte: [2.2]
- Figura 2.10 – Cella di un accumulatore al piombo – Fonte: [2.3]
- Figura 2.11 – Grafico di V_{cell} [V] in funzione di D [gr/cm^3] – Fonte: [2.3]
- Figura 2.12 – Stadi di carica di una batteria al piombo – Fonte: [2.2]
- Figura 2.13 – Capacità nominale in funzione della temperatura – Fonte: [2.3]

Figura 2.14 – Capacità nominale in funzione della corrente erogata – Fonte: [2.3]
 Figura 2.15 – FIAMM SoNick – Fonte: [2.4]
 Figura 2.16 – Schema interno di una batteria ZEBRA – Fonte: [2.7]
 Figura 2.17 – Tipologia di batterie VRLA – Fonte: <http://www.diytrade.com>
 Figura 2.18 – Schema interno di una batteria AGM – Fonte: [2.9]
 Figura 3.1 – Schema interno di una batteria da avviamento – Fonte: [2.2]
 Figura 3.2 – Schema interno di una batteria da trazione – Fonte: [2.2]
 Figura 3.3 – Batterie stazionarie – Fonte: [2.2]
 Figura 3.4 – USPS LLV Vehicle- Fonte: [3.6]
 Figura 3.5 – Struttura del catodo negli accumulatori LCO – Fonte: [2.2]
 Figura 3.6 – Struttura del catodo negli accumulatori LMO – Fonte: [2.2]
 Figura 3.7 – QUICC EV – Fonte: [3.8]
 Figura 3.8 – Aptera EV – Fonte: [3.8]
 Figura 3.9 – Cella NMC – Fonte: [e]
 Figura 3.10 – Resistenza interna di carica di una cella NMC – Fonte: [e]
 Figura 3.11 – Relazione tra tensione, SOC e temperatura nella cella NMC – Fonte:[e]
 Figura 3.12 – Tasso di auto scarica nelle celle NMC – Fonte:[e]
 Figura 3.13 – Densità energetica media / tipologia di batteria – Fonte:[2.2]
 Figura 3.14 – Performance delle Lithium-Based Battery – Fonte: [2.2]
 Figura 5.1 – NaS Battery in Presidio (Texas) – Fonte: [5.1]
 Figura 5.2 – FIAMM Green Energy Island – Fonte: [2.10]
 Figura 5.3 – FIAMM Energy OASIS – Fonte: [2.10]
 Figura 5.4 – 34 MW NaS in Windfarm da 51 MW – Fonte: [5.2]
 Figura 5.5 – 1.5 MW Nas in 5 MW Solar PV Array- Fonte: [5.2]
 Figura 5.6 – Saft Synerion 48E – Fonte: [5.3]
 Figura 5.7 – Saft Intensium Max – Fonte: [5.3]
 Figura 5.8 – Redion RKU 100 – Fonte: [5.4]
 Figura 5.9 – PowerSafe DDm – Fonte: [5.4]
 Figura 6.1 – Processi chimici nelle celle Li-S – Fonte: [h]
 Figura 6.2 – Carica di una cella Li-S – Fonte: [h]
 Figura 6.3 – Struttura di un elettrodo al carbonio – Fonte: [6.1]
 Figura 6.4 – Schema di carica e scarica di una cella litio-aria – Fonte: Wikipedia
 Figura 6.5 – Schema di una cella litio-aria aprotica – Fonte: Wikipedia
 Figura 6.6 – Schema di una cella litio-aria acquosa – Fonte: Wikipedia
 Figura 6.7 – Schema di una cella litio-aria mista – Fonte: Wikipedia
 Figura 6.8 – Schema di una cella litio-aria allo stato solido – Fonte: Wikipedia
 Figura 6.9 – Prototipo di cella litio-aria (MIT Boston) – Fonte: [6.3]
 Figura 6.10 – Schema della cella litio-aria dell'IBM Battery 500 Project – Fonte: [6.2]
 Figura 6.11 – Schema generale di una micro-battery – Fonte: [i]
 Figura 6.12 – Schema interno di una micro-battery – Fonte: [i]
 Figura 6.13 – Thin Film Micro-Battery

8.3 Siti web di riferimento

[1.1] Dati statistici Terna S.p.a. sulla produzione energetica Italiana

<http://www.terna.it/LinkClick.aspx?fileticket=n%2b631NS8NM0%3d&tabid=418&mid=2501>

[2.1] Battery and Energy Technologies

<http://www.mpoweruk.com/performance.htm>

[2.2] Litium Based and Lead Acid Based Batteries

http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries

[2.3] Batterie al piombo

<http://www.giordanobenocchi.it/tecnica%20camper/batteriealpiombo.pdf>

[2.4] Batterie sodio nichel

<http://www.fzsonick.com/>

[2.5] Allumina

<http://www.ing.unitn.it/~colombo/Materiali%20per%20l'implantologia%20dentale/5.%20Allumina.htm>

[2.6] Caratteristiche tipiche di un batteria ZEBRA

<http://web.archive.org/web/20010420221921/http://www.betard.co.uk/product.htm>

[2.7] Report del CNR su sviluppo di batterie ad altra temperatura

http://www.google.it/#q=naalcl4&hl=it&prmd=imvns&source=ln&tbs=lr:lang_1it&lr=lang_it&sa=X&ei=rT1sT62TCoWRswberJH5DA&ved=0CAcQpwUoAQ&bav=on.2,or.r_gc.r_pw.r_qf.,cf.osb&fp=a5d1fc490b77e4ff&biw=1299&bih=888

[2.8] Absorbent Glass Mat

http://batteryuniversity.com/learn/article/absorbent_glass_mat_agm

[2.9] VRLA Battery Anatomy

<http://www.cars-10.com/photos/080-Valve-regulated-lead-acid-batteries-thumbs/VRLA-Battery-Anatomy.jpg>

[2.10] Batterie FAM

<http://www.fambatterie.it/agm-gel-4>

[2.11] Batterie VRLA FIAMM

<http://www.fiamm.com/linea.php?s=85&type=LINE&BU=4&LINE=13&Zone=25>

[3.1] Bater (produttore europeo di celle industriali)

<http://bater.pl>

[3.2] ABS Group

<http://www.army-technology.com/contractors/electrical/asb-group>

[3.3] Eagle Picher Technologies

<http://www.naval-technology.com/contractors/electrical/eaglepicher-batteries>

- [3.4] Ford Ecostar
<http://www.greencar.com/articles/ford-ecostar-ev.php>
- [3.5] Sodium Sulfur Cell for satellite applications
<http://adsabs.harvard.edu/abs/1986poso.symp...49A>
- [3.6] USPS LLV Vehicle
<http://avt.inel.gov/pdf/fsev/edagfact.pdf>
- [3.7] One Laptop Per Child
<http://one.laptop.org/>
- [3.8] Green Autoblog
<http://green.autoblog.com/>
- [4.1] IEEE PES
<http://ieee-pes.org/>
- [4.2] Standard (StaBatt) IEEE
<http://www.ewh.ieee.org/cmte/PES-SBC/>
- [4.3] Piattaforma SAI Global
<http://eu.i2.saiglobal.com>
- [5.1] Articolo: Texas Tackles Electricity Storage
<http://www.texastribune.org/texas-energy/energy/texas-tackles-electricity-storage/>
- [5.2] NGK Insulators
<http://www.ngk.co.jp/english/index.html>
- [5.3] Saft
<http://www.saftbatteries.com/>
- [5.4] Enersys
<http://www.enersysreservepower.com>
- [6.1] RSC
<http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2009/May/17050902.asp>
- [6.2] IBM Battery 500 Project
http://www.ibm.com/smarterplanet/us/en/smart_grid/article/battery500.html?lnk=ibmhpcs2/smarter_planet/energy/article/battery_500
- [6.3] Lithium-air Batteries (MIT)
<http://www.gizmag.com/lithium-air-battery/14720/>