

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Energia della facoltà di Ingegneria
elettrica



DESCRIZIONE E CONFRONTO TRA I DIVERSI DISPOSITIVI
D'ACCUMULO DELL'ENERGIA

Relatore: Prof. Tironi Enrico

Di Muro Emiliano
Matr. 739738

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

1. IL VOLANO

1.1. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

1.2. CARATTERISTICHE E ASPETTI COSTRUTTIVI DELLA MASSA DI UN VOLANO

1.3. CARATTERISTICHE E ASPETTI COSTRUTTIVI DEI CUSCINETTI

1.4. STATO DELL'ARTE E PROIEZIONI DI SVILUPPO TECNOLOGICO DEL VOLANO

2. BATTERIE SECONDARIE

2.1. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UNA BATTERIA SECONDARIA

2.2. CARATTERISTICHE OPERATIVE DI UNA BATTERIA SECONDARIA

2.3. BATTERIE AL PIOMBO-ACIDO

2.4. BATTERIE VRLA

2.5. VRLA A RICOMBINAZIONE PARZIALE

2.6. VRLA A RICOMBINAZIONE TOTALE

3. BATTERIE AL LITIO, PECULIARITÀ CHIMICHE E CRATTERISTICHE

3.1. COMPLICAZIONI NELLO SVILUPPO DELLE CELLE AL LITIO

3.2. BATTERIE LITIO-IONI: PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

3.3. CARATTERISTICHE E PERFORMANCE DELLE BATTERIE LITIO-IONI

4. I SUPERCONDENSATORI

4.1. I CONDENSATORI, PREDECESSORI DEI SUPERCONDENSATORI

4.2. I SUPERCONDENSATORI: TECNOLOGIA E PERFORMANCE

4.3. I SUPERCONDENSATORI SIMMETRICI

4.4. I SUPERCONDENSATORI ASIMMETRICI

5. SISTEMI D'ACCUMULO DELL'ENERGIA A CONFRONTO

5.1. POSSIBILI APPLICAZIONI DI UN SISTEMA DI ACCUMULO

5.2. L'ACCUMULO ENERGETICO VISTO IN UN'OTTICA DI SISTEMA

5.3. CRITERIO ECONOMETRICO PER L'INTEGRAZIONE DI UN SISTEMA DI ACCUMULO

5.4. CRITERIO PROGETTUALE PER L'INTRODUZIONE DI UN SISTEMA DI ACCUMULO

5.5. CONFRONTO FRA DIVERSI DISPOSITIVI DI ACCUMULO

5.6. PARAMETRI A CONFRONTO

INTRODUZIONE

L'energia elettrica, non essendo direttamente disponibile in natura, è considerata una forma secondaria di energia, in quanto è solamente ricavabile da fonti primarie, per mezzo di un processo di trasformazione; inoltre, il problema principale è che non si presta molto facilmente ad essere accumulata, pertanto nasce l'esigenza di doverne bilanciare la fase di produzione e di utilizzazione e controllarne e gestirne il consumo.

La necessità di una migliore gestione dell'energia elettrica, di una migliore gestione di tutto il parco produttivo e di un incremento dell'efficienza di tutto il sistema elettrico, ha suscitato l'attenzione delle più grandi aziende del settore energetico ed ha spinto e sostenuto lo sviluppo, negli ultimi 40 anni, di dispositivi in grado di accumulare energia; oltretutto, questo processo è stato incoraggiato dalle più grandi organizzazioni Nazionali come soluzione alle problematiche ambientali legate all'elevato consumo energetico, affinché si fornisse una soluzione per un miglior utilizzo delle risorse disponibili in natura. Forniamo, di seguito, la definizione di sistema di accumulo:

un sistema di accumulo dell'energia è quel dispositivo in grado di disaccoppiare la fase di produzione dell'energia dalla fase di utilizzazione della stessa.

Il dispositivo di accumulo è l'oggetto di questo elaborato, il cui scopo è quello di descrivere le tipologie di accumulo in cui il settore Ricerca e Sviluppo sta concentrando i propri sforzi, in merito a:

- Tecnologia di accumulo energetico (cinetico, chimico, elettrostatico);
- Principio di funzionamento del dispositivo;
- Evoluzione tecnologica di ogni dispositivo;
- Performance;

inoltre è previsto un capitolo conclusivo, in cui viene descritto l'accumulo energetico visto in un'ottica di sistema, descrivendone dispositivi ausiliari impiegati e rispettive modalità di collegamento, nonché l'introduzione di criteri di valutazione tecnico-economica per l'integrazione di sistemi di accumulo in impianti pre-esistenti ed infine un confronto tra i vari dispositivi studiati nei precedenti capitoli in merito a caratteristiche e performance.

1. IL VOLANO.

In questo capitolo inizieremo a trattare come primo dispositivo di accumulo d'energia il volano, riassumendone il principio di funzionamento, elencando e analizzando le parti che lo compongono e, infine, scoprendo in quale direzione la ricerca si sta spingendo per migliorarlo.

1.1. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO.

Un sistema che impiega come dispositivo di accumulo il volano è per definizione un sistema di accumulo meccanico, in quanto le componenti che generano e assorbono energia sono di tipo dinamico, come ad esempio la velocità di rotazione.

Il componente principale di un sistema di accumulo meccanico è appunto il *volano* stesso, tanto che la potenza di questo dispositivo di accumulo è caratterizzata quasi esclusivamente dalle caratteristiche di trasmissione e coppia del volano stesso.

Una delle caratteristiche fondamentali dei sistemi di accumulo a volano è la sua alta potenza specifica, caratterizzata da transitori di carica e scarica molto rapidi.

Una delle peculiarità che rende l'applicazione di questo dispositivo estremamente facile è che il livello di carica del dispositivo può essere facilmente stimato dalla velocità angolare del volano; inoltre, per le proprietà intrinseche di questa soluzione, non c'è alcun inquinamento acustico, termico o chimico dell'ambiente circostante.

A differenza delle altre tipologie di conversione dell'energia che vanno verso una completa rimozione delle parti rotanti, il sistema a volano va proprio nella direzione opposta e con una buona manutenzione può avere una durata vitale di anche 20 anni, effettuando anche un milione di cicli di carica e scarica.

L'energia cinetica di un corpo che ruota è definita dalla seguente formula:

$$E_k = \frac{1}{2} J \omega^2 \quad (1.1)$$

dove J rappresenta il momento di inerzia e ω la velocità angolare della massa rotante. Il momento d'inerzia è definito tramite la massa m e il raggio r del volano, secondo le equazioni illustrate nella tabella 1.1 [1], dipendentemente dalla conformazione del corpo:

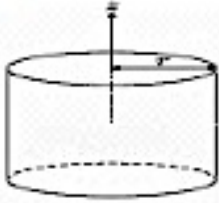
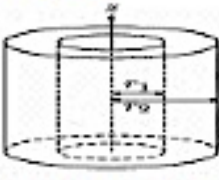
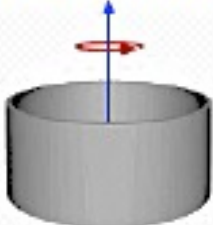
Geometry	Moment of inertia J
 massive cylinder	$J = \frac{1}{2} mr^2$
 thick cylinder with open ends	$J = \frac{1}{2} m(r_1^2 + r_2^2)$
 thin-walled hollow cylinder	$J = mr^2$

Tabella 1.1 – schematizzazione dei momenti d'inerzia.

Le componenti basi che compongono un volano sono rappresentate in figura 1.1 [1]. Come è possibile apprezzare dall'immagine, un sistema di accumulo a volano è composto nelle sue parti da:

1. *Volano;*
2. *Macchina elettrica;*
3. *Cuscinetti;*
4. *Contenitore del vuoto che racchiude la massa rotante;*

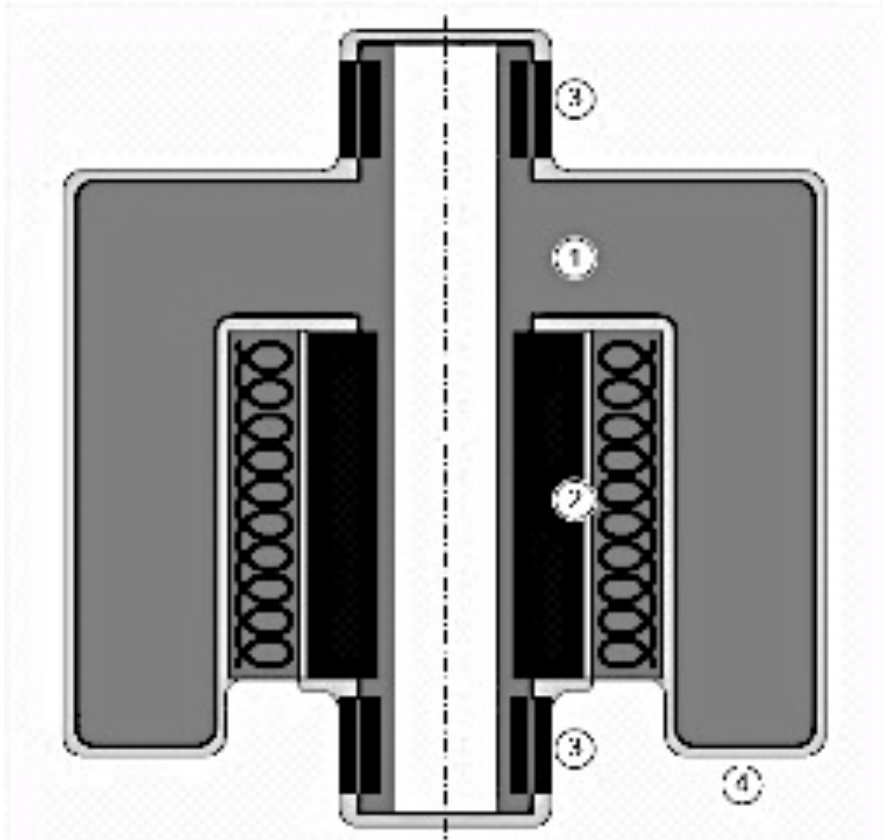


Figura 1.1 – rappresentazione di un volano per accumulo meccanico.

Il principio di funzionamento è molto semplice: l'energia elettrica prodotta dal motore viene trasformata ed immagazzinata sotto forma di energia cinetica dalla rotazione del volano (*fase di accelerazione del volano*), in un sistema concepito, come vedremo successivamente, per rendere minime le perdite dovute alla rotazione e quindi l'attrito tra parti meccaniche o tra parti meccaniche e aria; nel caso di brevi interruzioni o fluttuazioni di tensione, l'inerzia dovuta alla massa del volano preserva la rotazione del motore elettrico (*fase di rallentamento del volano*), convertendo l'energia cinetica immagazzinata precedentemente, in energia elettrica.

La struttura di un'applicazione che utilizza il volano come dispositivo di accumulo è mostrata in figura 1.2 [2], dove è illustrato in via del tutto schematica un UPS collegato tra rete e carico. Chiaramente il volano non può essere accoppiato elettricamente alla rete in maniera diretta, ma ha bisogno di un dispositivo di interfaccia che possa rendere compatibili le grandezze elettriche in uscita dall'UPS. Allo scopo di mostrare le componenti che giocano un ruolo fondamentale nell'utilizzo di questa tipologia di accumulo, viene fornito il seguente schema:

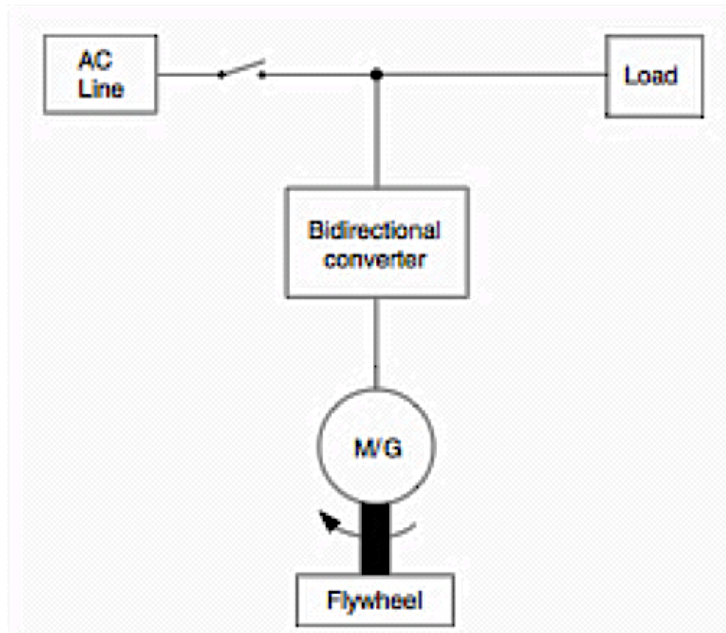


figura 1.2 – rappresentazione schematica di un UPS.

Come è possibile apprezzare dalla figura 1.2, il ruolo di interfaccia tra volano e rete è svolto da un convertitore bidirezionale, in grado di far transitare potenza in entrambe le direzioni, a dimostrazione del fatto che in fase di carica il sistema di accumulo assorbe energia dalla rete, alla stessa stregua di un carico, permettendo al volano di accelerare e in fase di scarica, il sistema fornisce energia al carico, comportandosi come un generatore.

L'energia disponibile, per compensare eventuali disturbi, è definita dalla seguente equazione:

$$E_{k0} = \frac{1}{2} J (\omega_{max}^2 - \omega_{min}^2) = \frac{1}{2} J \omega_{max}^2 \left(1 - \frac{\omega_{min}^2}{\omega_{max}^2}\right) \quad (1.2)$$

Nella maggioranza dei casi ω_{min}^2 è scelta come il 50% di ω_{max}^2 di modo che l'ammontare dell'energia accumulata disponibile per la regolazione sia il 75% dell'energia totale accumulata.

Per studiare le potenzialità di un volano è sufficiente analizzare l'equazione 1.2, relativa all'energia accumulata disponibile; risulta palese che per massimizzare questa quantità è possibile agire in due modi:

1. *agire sul momento d'inerzia*, quindi su massa e raggio, tenendo presente che il raggio influenza quadraticamente il momento d'inerzia;

2. *aumentare la velocità di rotazione della massa, che inciderebbe maggiormente, dato che l'energia è proporzionale al quadrato della velocità stessa.*

1.2. CARATTERISTICHE E ASPETTI COSTRUTTIVI DELLA MASSA DI UN VOLANO.

In questo capitolo tratteremo delle caratteristiche costruttive del volano e delle parti che lo compongono, in modo da dare delle informazioni in merito agli aspetti tecnologici.

Riallacciandoci a quanto affermato nel precedente capitolo, il volano presenta comunque certe limitazioni fisiche che non permettono di innalzare la velocità di rotazione fino all'infinito: la forza centrifuga, essendo direttamente proporzionale con il quadrato della velocità angolare, tenderebbe a separare il volano dal resto del dispositivo, causando incidenti gravissimi. Quindi, la giusta soluzione da adottare per massimizzare la quantità di energia accumulabile è evidentemente un giusto compromesso tra l'ottimizzazione di massa, raggio e velocità.

A tal proposito, sono stati sviluppati nuovi materiali, allo scopo di rimpiazzare l'acciaio come massa rotante nell'utilizzazione per sistemi di accumulo meccanici, con i quali è possibile raggiungere velocità molto più elevate senza il rischio di disintegrarsi; fra questi, il maggior successo è stato raggiunto dai volani in fibra di carbonio che riescono a sopportare velocità di rotazione anche superiori ai 100.000 giri/min [1].

Oltre alla resistenza alla velocità di rotazione, quindi alla forza centrifuga, un'altra delle caratteristiche principali dei volani in fibra di carbonio riguarda l'aspetto costruttivo in relazione alla sicurezza del dispositivo: infatti, a differenza dei volani in acciaio che, oltre una certa velocità, si rompono di schianto, frantumandosi in pezzi di consistente entità aumentando il rischio di rottura del box contenitivo, quelli in fibre di carbonio si decompongono o meglio si sfibrano e quindi non richiedono un eccessivo dimensionamento, in merito ai criteri di sicurezza, del box di protezione del volano stesso.

Per fornire un'informativa sulle caratteristiche dei volani in commercio, vengono riportati in tabella 1.2 [1] volani costituiti da masse rotanti di materiale diverso e messi a confronto in merito a sforzo massimo, densità del materiale e massima energia specifica:

<i>materiale</i>	<i>Sforzo max [MPa]</i>	<i>Densità [kg/m³]</i>	<i>Energia spec. Max [kJ/kg]</i>
Acciaio	1300	7800	106
titanio	1150	5100	143
Fibre vetro	1300	1900	335
Fibre carbonio	6300	1546	1570

Tabella 1.2 – caratteristiche dei materiali dei volani in commercio.

Come si può apprezzare dalla tabella, i risultati ottenuti sono chiaramente a favore di masse rotanti in fibra di carbonio: a fronte di una densità del materiale quattro volte inferiore rispetto a quella dell'acciaio, abbiamo un incremento notevole, circa quattro volte, dello sforzo sopportabile dovuto alla forza centrifuga, il che permette di portare il materiale a ruotare ad una velocità decisamente maggiore della massa d'acciaio. Il beneficio più rilevante lo si ha, però, nell'energia che il dispositivo in fibra di carbonio è in grado di immagazzinare, circa quindici volte superiore a quella della massa d'acciaio; come risultato otteniamo un volano più duttile, in grado di operare anche in energia e non solo in potenza.

1.3. CARATTERISTICHE E ASPETTI COSTRUTTIVI DEI CUSCINETTI.

Una volta analizzata la sua struttura e comparato le varie possibili soluzioni, possiamo studiare la componente di interfaccia tra volano e motore, ovvero la componente che permette al motore primo di trasmettere il moto al volano: i cuscinetti.

In commercio sono disponibili due soluzioni tra loro molto diverse:

- *cuscinetti tradizionali a sfera;*

- *cuscinetti magnetici* (costituiti da degli avvolgimenti, che per effetto magnetico dovuto al passaggio di corrente, regolamentano la distanza tra l'albero in rotazione e la parte fissa);

proviamo a fare un raffronto tra le due tipologie; la prima considerazione da fare è che entrambe devono sopportare il movimento rotatorio. In merito a questo possiamo sicuramente affermare che i cuscinetti a sfera, a causa dell'attrito tra le superfici dei materiali, sono sede di perdite e di conseguenza hanno una durata limitata anche in funzione della vita utile del lubrificante. Di contro, i cuscinetti magnetici, che per funzionare non sono sottoposti a questi sforzi, sono sede di perdite termiche, poiché il loro funzionamento presuppone assorbimento di corrente elettrica; inoltre, sono decisamente più pesanti dei cuscinetti a sfera per la presenza degli avvolgimenti e dei circuiti magnetici e per controllare la rotazione dell'albero ed evitare un eventuale contatto tra lo stesso e la sede, sono previsti dei circuiti di controllo: i cuscinetti magnetici richiedono una alimentazione sicura per scongiurare imprevisti e a conti fatti sono decisamente più onerosi di quelli tradizionali, quindi sono un investimento che va giustificato. In figura 1.3 [2] è rappresentata in via schematica la struttura di due volani, il primo con cuscinetti tradizionali (a) e l'altro con cuscinetti magnetici (b):

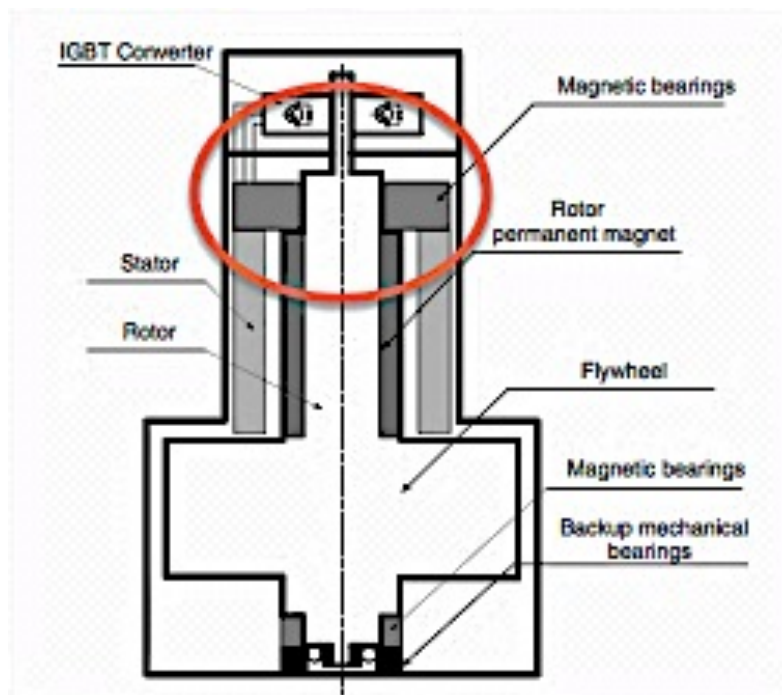


Figura 1.3.a – rappresentazione schematica della struttura di un dispositivo a volano con cuscinetti tradizionali.

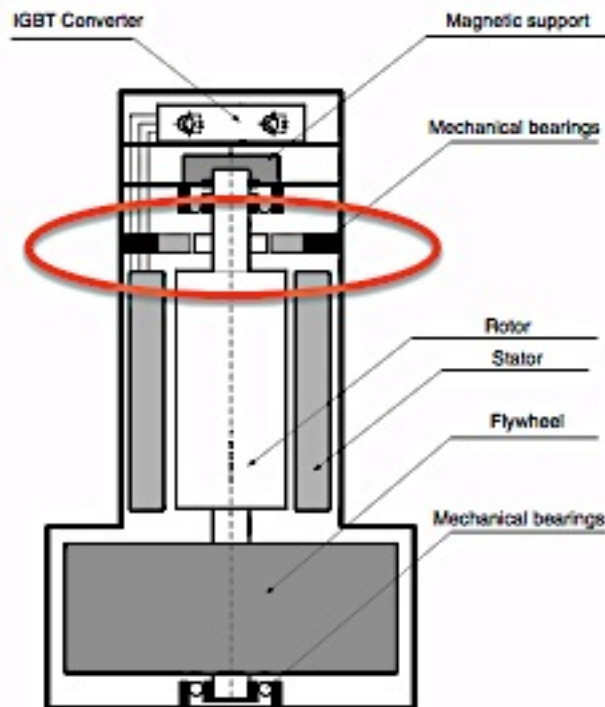


Figura 1.3.b – rappresentazione schematica della struttura di un dispositivo a volano che impiega cuscinetti magnetici.

I cuscinetti magnetici hanno numerosi vantaggi, ma quello più evidente è quello di avere basse perdite per l'assenza di attrito tra parti striscianti: questa caratteristica lo rende ideale per i volani ad altissime velocità e di conseguenza possono essere considerati di vita illimitata almeno teoricamente. Come accennato in precedenza, l'utilizzo di questa tipologia di cuscinetti rende necessario l'implementazione di un dispositivo di controllo in grado di percepire, in relazione alle forze agenti negli avvolgimenti, la vicinanza tra la superficie interna e esterna dei cuscinetti, onde evitare problemi con la rotazione del rotore.

In generale, a far ricadere la scelta su un modello piuttosto che un altro, il parametro più stringente per la valutazione è la velocità di rotazione, gli altri sono il peso, la potenza e la capacità statica. Detto questo, c'è un limite di velocità oltre il quale è più utile l'impiego dei cuscinetti magnetici e, ovviamente, sotto il quale è più conveniente l'utilizzo di quelli a sfera: questo limite di velocità solitamente si trova tra 20000 ÷ 40000 giri/minuto [3].

Per quanto detto in precedenza, in relazione alla capacità di accumulo di

energia e la velocità di rotazione del dispositivo, la ricerca è improntata sullo sviluppo di materiali in grado di sopportare altissime velocità di rotazione: per questi dispositivi è necessario l'utilizzo dei cuscinetti magnetici.

Anche i cuscinetti a sfera, hanno beneficiato dello sviluppo di nuovi materiali avanzati, tra i quali spiccano cuscinetti in materiale ceramico oppure in acciaio molto resistente; infatti, il concetto di vita utile del cuscinetto tradizionale, non riguarda più la struttura metallica del materiale, bensì la vita utile del suo lubrificante. Nella vita di un lubrificante, il parametro fondamentale è la temperatura di funzionamento del cuscinetto, che se rimane al di sotto di certi valori non permette il deterioramento dello stesso; per la maggior parte delle applicazioni terrestri, questo non complica la situazione, perché può essere tenuto sotto controllo, ma per applicazioni spaziali, dove il vuoto spaziale ne accelera il processo di deterioramento, la vita utile del lubrificante risulta un parametro importantissimo, soprattutto per quelle particolarissime applicazioni nello spazio dove non è prevista la presenza dell'uomo.

Recenti studi, mettono a confronto i cuscinetti magnetici con cuscinetti a sfera che utilizzano materiali ibridi come i ceramici in merito a peso, potenza, volume, vita, vibrazioni, taglia del rotore e velocità di rotazione; il risultato è che per applicazioni particolarmente sensibili, come quelle spaziali, dove la continuità del servizio e le performance devono essere di altissimo livello, i cuscinetti di materiale ibrido hanno raggiunto standard eccezionali [3].

Come precedentemente accennato, in funzione della tipologia di materiale impiegato e della velocità di rotazione del volano stesso, è necessario approfondire lo studio del box di contenimento del dispositivo. Infatti, la metodologia di rottura di un volano metallico e uno composito sono differenti: i rotori di metallici tendono a rompersi di schianto in pezzi di dimensioni consistenti, ma essendo costituiti da materiale omogeneo, il fenomeno è prevedibile. Le aree deboli sono le zone di interfaccia con la macchina ed eventualmente le zone di saldatura.

Per quanto riguarda i rotori compositi, questo lavoro è più complesso poiché sono composti da diversi materiali, il che rende la struttura disomogenea, oltretutto diventa molto importante anche il processo produttivo del rotore composito, perché ci potrebbero essere rotture in posti e a velocità inaspettate. A differenza di quelli metallici, quelli costituiti di materiale composito, se superato il livello di stress sopportabile, si sfibrano o si polverizzano, riducendo il sistema intrinsecamente più sicuro.

In conclusione il sistema di contenimento del dispositivo varia a seconda delle dimensioni e del materiale del volano; inoltre deve essere sempre in grado di sopportare l'urto di una eventuale rottura, in questo senso si tende a sovradimensionare la scatola onde evitare danni ad altri apparati oppure ad altri volani, poiché un sistema di accumulo potrebbe essere costituito da più dispositivi, come mostrato in figura 1.4 [1].

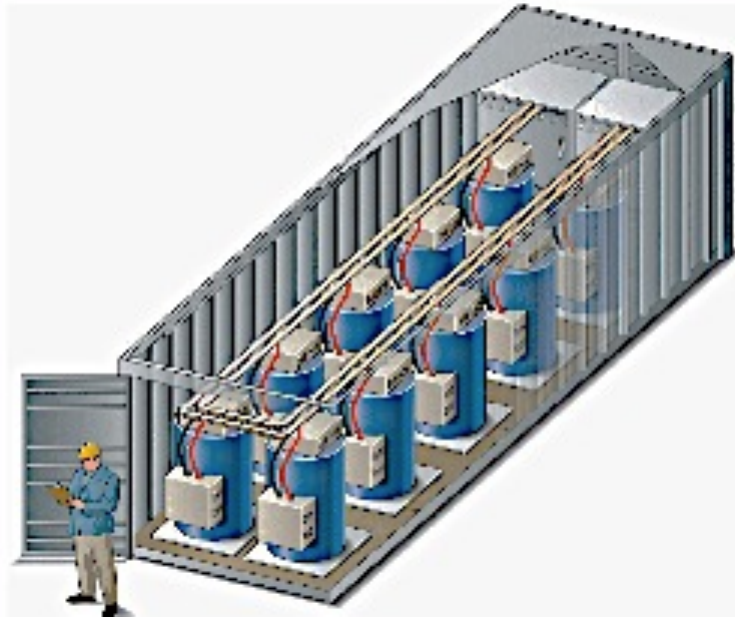


Figura 1.4 – FESS da 2,5 MW di potenza.

1.4. STATO DELL'ARTE E PROIEZIONI DI SVILUPPO TECNOLOGICO DEL VOLANO.

Nel precedente capitolo è stato descritto il principio di funzionamento di un sistema di accumulo a volano e le parti principali che compongono il sistema, fornendone le caratteristiche fondamentali e le criticità. In questo capitolo si vuole proseguire il discorso, sottolineando l'importante alternativa che questo dispositivo rappresenta per i sistemi di accumulo e le direzioni verso cui la ricerca sta impiegando le proprie energie.

In relazione a quanto appena detto, i settori di ricerca e sviluppo hanno percorso due strade in particolare:

- *incrementarne la potenza specifica* [kW/kg];
- *incrementarne l'energia specifica* [Wh/kg].

Per quanto riguarda l'incremento di potenza specifica, raggiungibile in maniera relativamente semplice, aumentando la velocità di rotazione del dispositivo stesso (poiché la potenza è una grandezza direttamente relazionata alla quantità di energia accumulabile), migliorando le caratteristiche tecniche dei materiali impiegati, intese come sforzo sostenibile poiché la potenza erogabile è legata alla forza centrifuga sopportabile dal volano e, infine, il design della struttura. In merito all'aumento di energia specifica, il risultato è più difficile da ottenere, in quanto di per se il dispositivo è atto a liberare grandi quantità di potenza per brevi intervalli di tempo.

L'energia specifica o densità di energia E_ρ è uno dei parametri più utilizzati per confrontare sistemi di accumulo di diversa natura oppure come nel nostro caso per paragonare per esempio i volani metallici o compositi; altri strumenti di confronto sono:

- σ_θ , *massimo stress circolare sopportabile* dal rotore;
- ρ , *densità del materiale* con cui il volano è costruito;

l'equazione che lega queste tre grandezze è riportata di seguito [4], dove si vede chiaramente che l'energia specifica dipende sostanzialmente dal rapporto tra lo sforzo circolare dovuto alla rotazione del corpo e la densità del materiale:

$$E_\rho = 1,57E - 5 \left(\frac{\sigma_\theta}{\rho} \right) \xi_{stress} \xi_{design} \quad (1.3)$$

dove:

ξ_{stress} , rappresenta il fattore di riduzione dello stress per rimanere nei margini di sicurezza (50%-75%) [4];

ξ_{design} , rappresenta un fattore di riduzione per la non idealità della struttura (50%-80%) [4].

Quest'equazione è applicabile a qualunque materiale scelto per la composizione del rotore. Analizzando l'equazione, le migliori performance sono ottenute con materiali con sforzo sopportabile elevato e basso valore di densità; in tabella 1.3 sono riportati e comparati i materiali di nuova concezione utilizzati per la costituzione del rotore dei volani, assumendo ξ_{stress} e ξ_{design} entrambi al

100%, quindi in condizioni ideali:

<i>materiale</i>	<i>sforzo sostenibile [10⁹ Pa]</i>	<i>densità materiale [kg/m³]</i>	<i>densità di energia [Wh/kg]</i>
T-1000 grafite	6,89	1799,19	532,4
T-700 grafite	4,83	1799,19	372,8
spectra 1000	3	968,8	429,9
Technora T220	4,12	1384	414,5
Kevlar 49	3,62	1439,36	350,5
S2-Glass	4,14	2546,45	225,7
E-Glass	3,1	2546,45	169,3
4340 Steel	1,79	7833,41	31,7

Tabella 1.3 – raffronto tra i materiali innovativi che costituiscono i volani.

Questa tabella mostra chiaramente i potenziali benefici dell'utilizzo di volani con rotore costituito da materiale composito. Prendendo in esame l'energia specifica immagazzinabile da volani in acciaio, ci accorgiamo che è di poco superiore a quella delle tradizionali batterie in piombo ovvero 31,7 Wh/kg [4], mentre se consideriamo il volano in grafite T-1000 che possiede lo sforzo sostenibile più alto della categoria (masse di materiale alternativo all'acciaio), ci accorgiamo come la densità di energia è circa 15 volte maggiore a fronte di una densità del materiale circa 5 volte inferiore ed uno sforzo sopportabile circa 5 volte superiore.

Oltre alla massa rotante di grafite t-1000 (il top della categoria), come è apprezzabile in tabella, vi sono masse rotanti costituiti di materiale sempre alternativo all'acciaio, che forniscono performance migliori dello stesso acciaio, ma non raggiungono quelle del dispositivo in grafite T-1000, in quanto, non riuscendo a sostenere sforzi dovuti a forza centrifuga del livello del precedente e non potendo ruotare alle medesime velocità, riescono ad immagazzinare una quantità inferiore di energia.

Per quanto riguarda l'orientamento della ricerca, per il futuro si sta cercando di sviluppare fibre di struttura diversa, relativamente corte in grado di sopportare sforzi fino a $20 \cdot 10^9$ [Pa], per poter incrementare ulteriormente la velocità di rotazione della massa e di conseguenza l'energia immagazzinabile [4].

2. BATTERIE SECONDARIE.

In questo capitolo, tratteremo i dispositivi di accumulo elettrochimico basati sulla tecnologia al piombo, in quanto rappresentano la tecnologia comunemente più utilizzata, nonché la più matura da un punto di vista di sviluppo tecnologico; ne studieremo principio di funzionamento, aspetti generali, caratteristiche costruttive e performance di batterie tradizionali e dispositivi tecnologicamente più avanzati.

2.1. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UNA BATTERIA SECONDARIA.

Come anticipato, in questo capitolo studieremo principi di funzionamento e caratteristiche tecniche delle batterie secondarie, quindi mi sembra doveroso fornire una piccola panoramica introduttiva sulle terminologie che utilizzeremo nel proseguo, in modo da chiarire al meglio i concetti sviluppati.

Per definizione, una *cella elettrolitica* è un dispositivo elettrochimico in grado di fornire elettricità; quando due o più celle sono collegate in serie o, meno comunemente, in serie-parallelo otteniamo una *batteria o modulo batteria*. Di questa grande famiglia, le batterie che hanno la capacità di ripristinare la loro capacità, se sottoposti a processo di carica, sono denominate *batterie ricaricabili o secondarie*.

Comunemente, le celle che compongono una batteria hanno un numero di elettrodi per ogni polarità, immersi in una soluzione elettrolitica comune, allo scopo di aumentarne la capacità di accumulo totale. L'insieme di più batterie connesse in serie o serie-parallelo è definito *pacco batteria o pacco di potenza*, come ad esempio le batterie impiegate per fornire potenza nell'ambito della trazione dei veicoli elettrici o ibridi.

Analizzando ora uno schema di principio di una cella elettrolitica generica, possiamo riscontrare la presenza di un *elettrodo positivo*, un *elettrodo negativo*, un *elettrolita*, un *separator* e un *contenitore*: tutto ciò è apprezzabile in figura 2.1 [8], dove è schematizzata una cella in fase di scarica, quindi collegata ad un carico resistivo, nelle sue componenti costitutive:

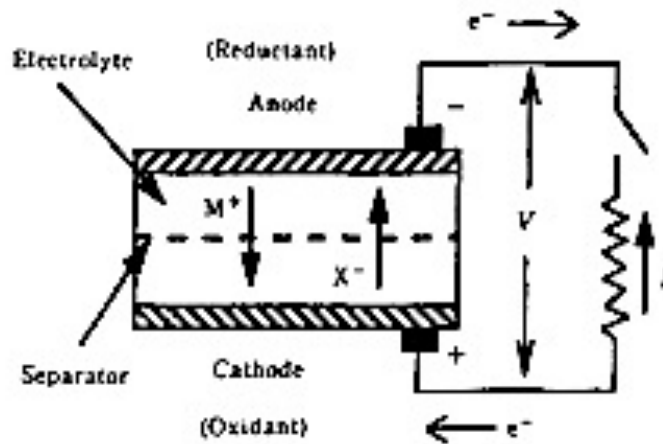


Figura 2.1 – rappresentazione schematica di una cella elettrolitica e del flusso di corrente durante la fase di scarica.

L'*elettrolita* è per definizione un conduttore ionico, ovvero ha la capacità di condurre gli ioni tra un elettrodo ed un altro, ma, caratteristica importantissima, allo stesso tempo è un *isolante elettronico* ovvero non permette il passaggio diretto di elettroni attraverso gli elettrodi della cella, se non mediante un circuito esterno (per evitare fenomeni di autoscarica tra gli elettrodi e/o corto circuiti interni tra le celle).

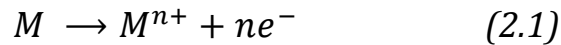
Gli elettrodi, che rappresentano l'interfaccia tra cella e mondo esterno, sono racchiusi e collegati tra loro, in modo da ridurre la resistenza interna della cella (dell'ordine dei $m\Omega$), cosicchè la caduta di tensione ai morsetti della batteria non sia troppo elevata.

Il *separator* è costituito da un sottile strato di materiale isolante, solitamente poroso, il cui ruolo è quello di prevenire il contatto tra i due elettrodi opposti al fine di evitare corto-circuiti interni alla cella: quando i pori del separatore sono pieni della soluzione elettrolitica, il conduttore ionico attraversa il separatore e avviene la reazione elettrochimica nella cella.

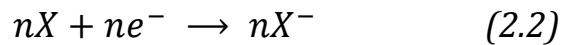
Le reazioni chimiche che generano elettricità hanno luogo nei due elettrodi: ciascuno di essi è formato da *materiale metallico* e *materiale attivo* e il fenomeno che guida la produzione di elettricità e la differenza di potenziale tra gli elettrodi di cella è definita reazione di *ossidazione-riduzione*. Una cella elettrolitica che produce corrente, quindi convenzionalmente in funzionamento come generatore, è anche denominata *cella galvanica*: durante la reazione chimica, gli elettroni liberati dal legame chimico passano attraverso l'elettrodo negativo e il carico esterno per poi raggiungere l'elettrodo positivo, generando corrente elettrica.

Possiamo rappresentare una generica reazione chimica, di una qualunque cella come segue:

all'elettrodo negativo registriamo:



all'elettrodo positivo:



dove M rappresenta un generico metallo, X l'agente ossidante, e^{-} il singolo elettrone e n il suo moltiplicatore.

Una rappresentazione schematica di una cella elettrolitica e delle fasi operative è illustrata in figura 2.2 [6]:

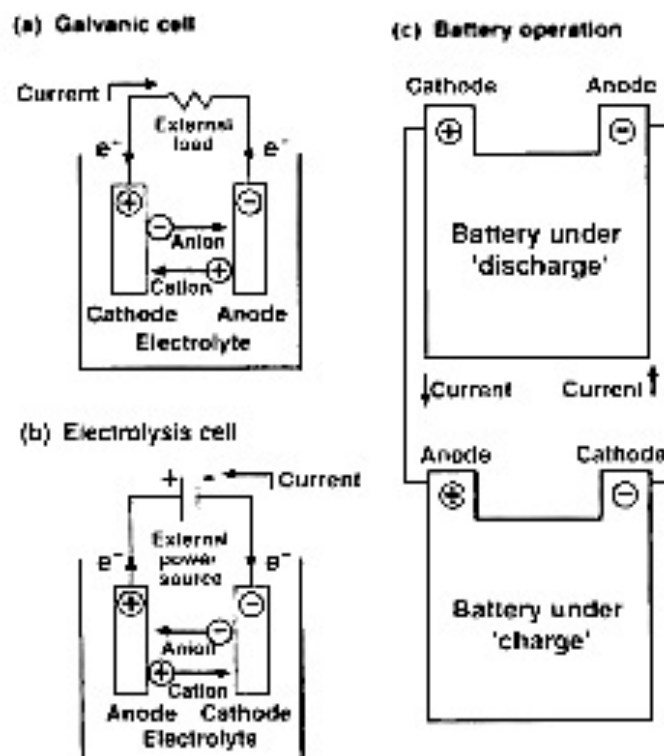


Figura 2.2 – rappresentazione schematica di una cella, delle sue fasi operative, dei flussi di corrente e dei flussi elettronici.

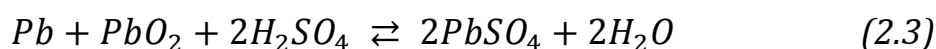
come è possibile apprezzare dalla figura 2.2 a) la cella elettrolitica, in funzionamento da cella galvanica, sta fornendo corrente al carico resistivo, gli elettroni attraversano il carico nel verso opposto della corrente, partendo dall'elettrodo negativo verso l'elettrodo positivo, con i cationi e gli anioni che raggiungono i rispettivi elettrodi; di contro durante la fase di carica, apprezzabile in figura 2.2 b) possiamo osservare come gli elettroni dall'elettrodo positivo giungano all'elettrodo negativo, nel verso opposto della corrente e come gli anioni e i cationi vadano verso gli opposti elettrodi.

In conclusione possiamo affermare che, mentre le posizioni di catodo e anodo dipendono dalla fase operativa della cella, la "posizione di elettrodo negativo e positivo" rimane costante, quindi, nel proseguo della trattazione, ci riferiremo ai morsetti di cella con le definizioni di elettrodi, onde evitare confusione.

In figura 2.2 c) sono mostrate due celle collegate tra loro in opposizione: la cella che possiede istantaneamente il potenziale maggiore, caricherà la cella a potenziale minore e risulterà essere la cella galvanica, mentre l'altra la cella elettrolitica.

Durante la fase di scarica, la reazione di semi-cella che ha luogo all'elettrodo negativo è denominata *reazione di ossidazione*, mediante la quale vengono liberati e ceduti elettroni; allo stesso tempo, all'elettrodo positivo ha luogo l'altra semi-reazione, denominata *reazione di riduzione*, dove ne avviene l'acquisizione. I più comuni metalli utilizzati per comporre la massa attiva dell'elettrodo negativo sono lo zinco (Zn), il cadmio (Cd), il piombo (Pb) e il litio (Li); mentre per l'elettrodo positivo, vengono utilizzati gli ossidi in alta valenza di manganese (MnO_2), piombo (PbO_2) e nickel ($NiOOH$).

Al fine di introdurre il concetto di potenziale standard, viene mostrata la reazione di ossido-riduzione di una delle batterie più comuni, la batteria al piombo, la quale utilizza come massa attiva dell'elettrodo negativo il piombo, mentre come massa attiva dell'elettrodo positivo il diossido di piombo:



$$V^\circ = +2,048 V$$

Dove V° rappresenta il *potenziale standard della cella* ovvero la differenza di potenziale tra i due elettrodi.

Il potenziale assoluto di ciascun elettrodo non può essere determinato in maniera assoluta da nessun metodo di misura e affinché si possa avere un valore relativo di cella, si è assunto in maniera arbitraria come *zero il potenziale dell'idrogeno* sotto condizioni standard (ovvero a pressione e temperatura ambiente) e si è riferito ad esso il potenziale di ciascun elettrodo.

La differenza di potenziale tra l'elettrodo positivo e quello negativo è denominata *potenziale a circuito aperto* V_{oc} , che rappresenta il potenziale tra i terminali di una cella quando questa non è connessa ad alcun carico, quindi non attraversata da corrente.

Sotto condizioni standard, la batteria al piombo possiede ai suoi capi un potenziale standard di:

$$V^{\circ} = 1,690 - (-0,358) V = +2,048 V \quad (2.4)$$

quando colleghiamo un carico alla nostra cella e ne misuriamo la tensione ai suoi capi, ci accorgiamo che il suo valore di tensione non sarà uguale a V_{oc} , ma sarà un valore sicuramente inferiore.

2.2. CARATTERISTICHE OPERATIVE DI UNA BATTERIA SECONDARIA.

Come già anticipato precedentemente, i valori di tensione a carico sono differenti da quelli a vuoto. Al passaggio di corrente si verificano delle perdite, identificate come:

- *Perdite resistive* (dovute alla resistività degli elettrodi, dell'elettrolita e delle masse attive e direttamente collegate al passaggio di corrente);
- *Perdite per polarizzazione* agli elettrodi (indirettamente collegate al passaggio di corrente, ma legate più che altro alla reazione chimica di ossido-riduzione).

Quest'ultime, determinano anche loro uno slittamento del potenziale di cella ad un valore inferiore, legato principalmente a due fenomeni denominati:

- *Potenziale di attivazione*, causato dalle limitazioni cinetiche del trasferimento di carica tra gli elettrodi;
- *Potenziale di concentrazione*, dovuto alla diminuzione di concentrazione dei reagenti in prossimità degli elettrodi;

solitamente entrambi i potenziali di perdita indicati con η .
 Introdotti questi concetti possiamo definire due parametri importanti come la *tensione di scarica* V_d e la *tensione di carica* V_{ch} :

$$V_d = V_{oc} - \eta - RI \quad (2.6)$$

$$V_{ch} = V_{oc} + \eta + RI \quad (2.7)$$

Se le perdite per polarizzazione sono contenute, η possono essere espresse anch'esse con la legge di ohm, raggruppando le perdite sotto un'unica resistenza R' , ottenendo di fatto le equazioni 2.8-9:

$$V_d = V_{oc} - R'I \quad (2.8)$$

$$V_{ch} = V_{oc} + R'I \quad (2.9)$$

la tensione di cella durante le sue fasi operative in relazione alle perdite e alla tensione a circuito aperto è rappresentata schematicamente in figura 2.3 [6]:

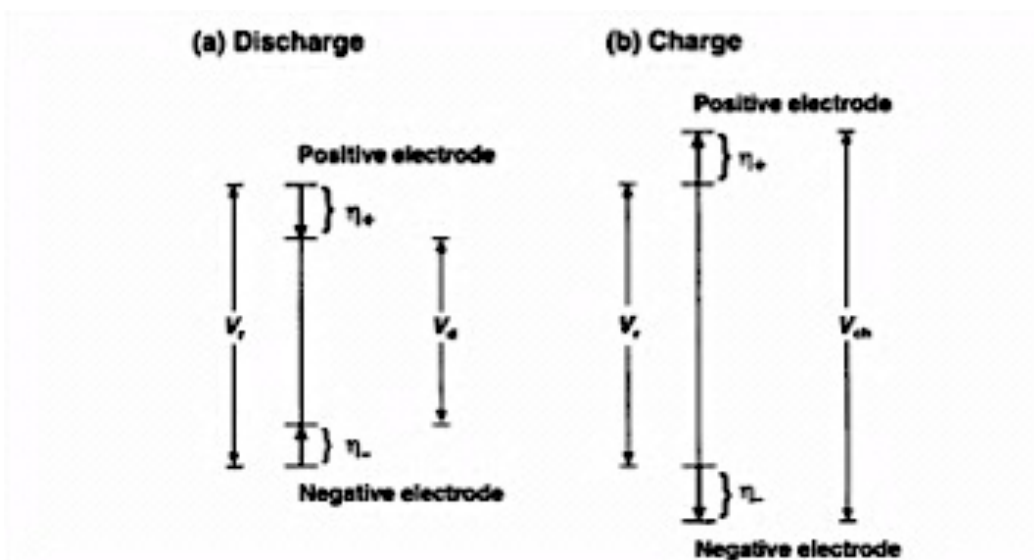


Figura 2.3 – rappresentazione schematica delle perdite durante i cicli operativi.

É utile ora rappresentare l'andamento del potenziale di cella durante il ciclo di carica e scarica, in modo da evidenziare come le perdite, generate dal passaggio di corrente, influiscano sull'efficienza operativa di cella; tutto questo mostrato nel grafico di figura 2.4, dove è, oltretutto, evidenziato il potenziale da fornire 23

alla cella durante il ciclo di carica, in funzione del valore della corrente di carica [8]. Come si può apprezzare dal grafico riportato qui sotto, il valore della tensione di carica non scende mai al di sotto della cosiddetta tensione di reverse, ovvero il potenziale limite che distingue le fasi operative di cella:

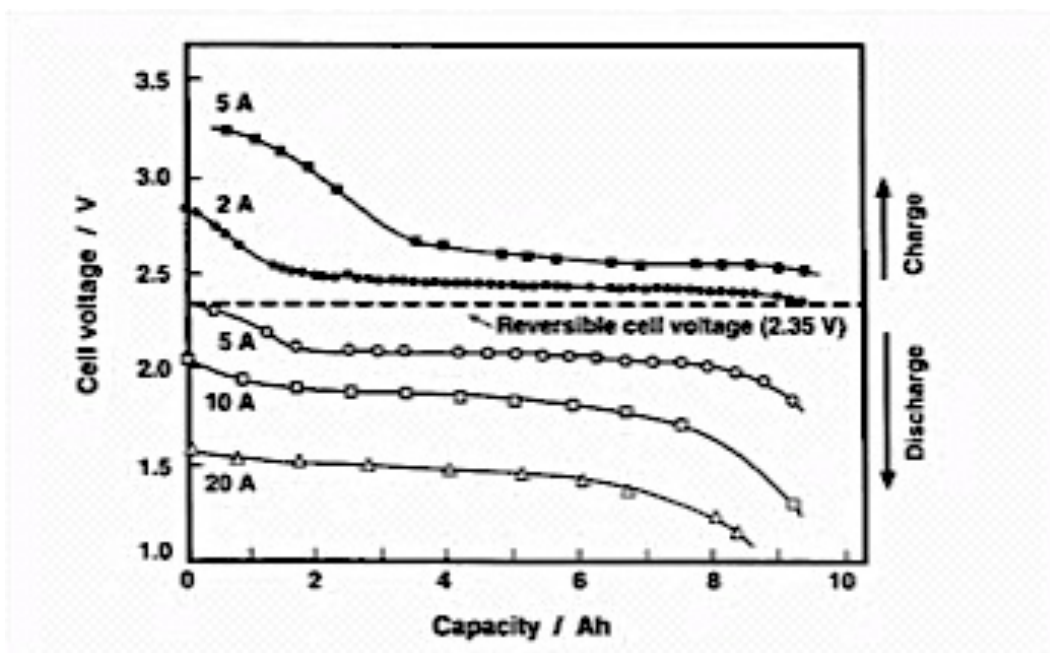


Figura 2.4 – rappresentazione dell’andamento del potenziale di una cella in funzione del valore della capacità e del ciclo di lavoro.

Dopo la tensione di carica e scarica, un terzo parametro, anch’esso molto importante e che sicuramente influenza la scelta di una tipologia di cella piuttosto che di un’altra, è la capacità espressa in ampere*ora (ah), che per definizione:

“rappresenta il tempo impiegato dalla cella a scaricarsi quando eroga una determinata corrente.”

A scopo esemplificativo, s’illustra in figura 2.5 [6] l’andamento della tensione ai capi di una cella al piombo di capacità nominale di 100 Ah, in funzione della capacità, identificando diverse curve, variando i valori del tempo di scarica, fornendo quindi diversi valori della corrente di scarica: come è ovvio che sia, all’aumentare del tempo di scarica della cella, si ha una riduzione lineare del valore della corrente di scarica, questo perché la capacità di una cella è data dal prodotto della corrente di scarica per il tempo di scarica; cosa più interessante è che, all’aumentare del valore della corrente di scarica, si ha una riduzione più rapida e significativa del potenziale di cella e una riduzione del potenziale

iniziale in linea con quanto affermato precedentemente in relazione alle perdite in una cella in funzione del passaggio di corrente.

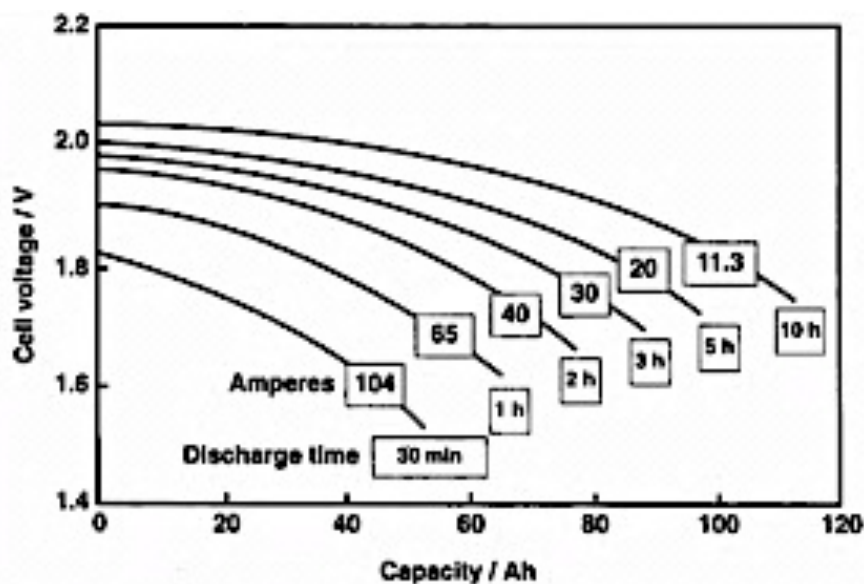


Figura 2.5 – capacità di una cella al piombo in funzione della corrente di scarica.

Ad influire nella determinazione della capacità di una cella non è solo la corrente erogata dalla stessa, ma gioca un ruolo importante anche la temperatura dell'ambiente in cui la cella opera.

Un altro parametro importante, nella scelta di una tipologia di cella piuttosto che un'altra, è la *profondità di scarica*:

“rappresenta l'ammontare della carica erogabile in funzione della capacità totale, espressa solitamente in percentuale ed è indicata come DoD (depth of discharge).”

Un parametro direttamente legato alla profondità di scarica è quindi lo *stato di carica*, indicato come *SoC*, indicato come:

“frazione della capacità ancora disponibile.”

Oltre alle considerazioni di tensione e capacità, i costi e la convenienza, dell'utilizzo di una tecnologia di cella piuttosto che un'altra, un altro aspetto da valutare riguarda il lavoro che la stessa deve svolgere: è necessario conoscere se il profilo dell'applicazione per cui la batteria deve essere impiegata, richiede potenza o energia.

A tal proposito si introducono due parametri che legano l'energia posseduta dalla cella al peso prima e al volume poi:

- *Energia specifica*, quantità di energia accumulata per unità di massa (Wh/kg);
- *Densità di energia*, quantità di energia accumulata per unità di volume (Wh/dm³);

queste due grandezze sono importanti per mettere a confronto celle costituite da elementi differenti, quindi per determinare se per una data applicazione è più conveniente l'utilizzo di una cella piuttosto che un'altra.

Stesso discorso vale per i parametri legati alla potenza della cella; si definiscono le seguenti grandezze:

- *Potenza specifica* (W/kg);
- *Densità di potenza* (W/dm³).

Tutte questi parametri sono fondamentali nella scelta di una tipologia di batteria piuttosto che di un'altra, poiché mostrano l'attitudine di un determinato dispositivo a svolgere una determinata funzione; detto questo, una volta definita l'applicazione d'interesse, la scelta della tipologia di cella in funzione delle sue caratteristiche è immediata.

Ora che abbiamo tutti gli elementi per compiere una scelta ottimale, si fornisce un elenco delle tecnologie di celle disponibili attualmente in commercio:

- *Batterie alcaline* (agli ossidi di nickel, nickel-ferro, nickel-cadmio, nickel-zinco, nickel-metallo-idrati, ossidi d'argento);
- *Batterie al litio* (litio-ioni, litio-polimeri, litio per applicazioni in alta temperatura);
- *Batterie avanzate* (zinco-aria, zinco-bromina, redox, nickel-idrogeno, sodio-zolfo, sodio-metallo-cloro);

tra le batterie disponibili, si è deciso di prendere in considerazione per lo studio a cui è improntata questa tesi, le batterie al piombo e le batterie al litio, che rappresentano rispettivamente il presente (le celle al piombo sono la tecnologia più comune e matura dal punto di vista dello sviluppo tecnologico) e il futuro (le celle al litio sono ancora in fase di perfezionamento e sviluppo) nell'ambito dell'accumulo dell'energia mediante dispositivi elettrochimici,

descrivendo entrambe le tipologie e facendone un raffronto tecnico economico su un'eventuale applicazione.

A scopo informativo s'illustrano in tabella 2.1 [9] e 2.2 [10], le principali batterie utilizzate in ambiti commerciali e industriali, indicandone caratteristiche (capacità, potenza, durata e efficienza), maturità della tecnologia, costi d'installazione in funzione della potenza e dell'energia e campi applicativi:

Technology Option	Maturity	Capacity (MWh)	Power (MW)	Duration (hrs)	% Efficiency (total cycles)	Total Cost (\$/kW)	Cost (\$/kW-h)
Sodium-Sulfur	Commercial	7.2	1	7.2	75 (4500)	3200-4000	445-555
Zn/Br Flow	Demo	5-50	1-10	5	60-65 (>10,000)	1670-2015	340-1350
Vanadium Redox	Demo	4-40	1-10	4	65-70 (>10,000)	3000-3310	750-830
Fe/Cr Flow	R&D	4	1	4	75 (>10000)	1200-1600	300-400
Zn/air	R&D	5.4	1	5.4	75 (4500)	1750-1900	325-350
Li-Ion	Demo	4-24	1-10	2-4	90-94 (4500)	1800-4100	900-1700
Energy Storage for Commercial and Industrial Applications							
Advanced Lead-Acid	Demo-Commercial	0.1-10	0.2-1	4-10	75-90 (4500)	2800-4600	700-460
Sodium-Sulfur	Commercial	7.2	1	7.2	75 (4500)	3200-4000	445-555
Zn/Br Flow	Demo	0.625	0.125	5	60-63 (>10000)	2420	485-440
		2.5	0.5	5		2200	
Vanadium Flow	Demo	0.6-4	0.2-1.2	3.5-3.3	65-70 (>10000)	4380-3020	1250-910
Li-Ion	Demo	0.1-0.8	0.05-0.2	2-4	80-93 (4500)	3000-4400	950-1900

Tabella 2.1 – illustrazione delle caratteristiche delle principali tecnologie d'accumulo elettrochimico impiegato in ambito industriale e commerciale.

Dispositivo	tensione sotto carico [V]	temperatura operativa minima	temperatura operativa massima	densità di energia [Wh/dm³]	energia specifica [Wh/kg]	caratteristiche
unsealed lead-acid	1,50-2,00	-54	54	76	20	economiche, buona durata
sealed nickel-cadmium	1,00-1,25	-40	65	65	24	durata superiore all'anno
sealed lead-acid	1,30-2,00	-45	65	65	27	
unsealed nickel-cadmium	1,00-1,25	-51	60	80	35	
silver-cadmium	0,80-1,10	-44	58	120	53	alta densità di energia, caratteristiche per la regolazione di tensione, vita da 6 mesi a 3 anni
nickel-zinc	1,30-1,65	-44	82	106	56	alto range di temperatura, disponibilità per svariate applicazioni
silver-zinc	1,20-1,55	-35	49	132	60	attivazione istantanea, idonee per regolazione di potenza
nickel-hydrogen	1,20-1,30	-18	27	55	62	vita utile lunga, idonea per sistemiche necessitano di lunga durata della carica
silver-hydrogen	1,00-1,10	4	27	60	95	alta densità di energia, caratteristiche per la regolazione di tensione, vita da 6 mesi a 3 anni

Tabella 2.2 – caratteristiche e principali campi applicativi delle batterie secondarie

2.3. BATTERIE AL PIOMBO-ACIDO.

Le batterie al piombo-acido furono inventate dallo scienziato francese Gaston Plantè nel 1859, il quale, avvolgendo due fogli di piombo a spirale e immergendoli in una soluzione di acido solforico in un contenitore di vetro, creò la prima cella al piombo-acido ricaricabile. In figura 2.6 [6] sono illustrate la cella, nelle sue parti costitutive, e la prima batteria costruita da Plantè:

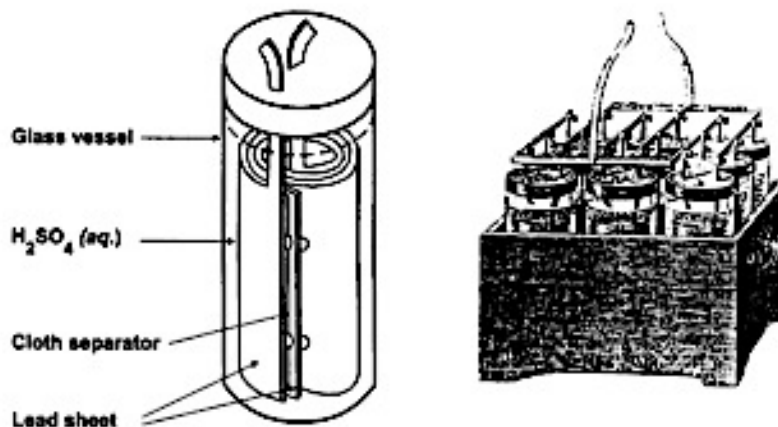


Figura 2.6 – batteria di Plantè, composta da 9 celle al piombo.

Il successivo step di sviluppo della cella al piombo-acido fu raggiunto da Faurè, che ricoprì i fogli di piombo con una pasta composta da ossido di piombo, acido solforico e acqua; le moderne batterie al piombo, ovviamente sono diverse sia da un punto di vista del design che delle performance dei materiali, oltretutto, da un punto di vista squisitamente manutentivo, si è riuscito a ridurre o in alcuni casi ad eliminare il bisogno di rabboccare ogni singola cella della soluzione elettrolitica; ma in definitiva costituiscono solamente un processo evolutivo della pila di Faurè.

Le batterie al piombo sono largamente le più usate, il loro campo applicativo è molto vasto, ma il più grande successo l'hanno riscosso nel campo dell'*automotive*. I vantaggi che hanno reso possibile questa larga penetrazione sono il basso costo (essendo il piombo un materiale facilmente reperibile), la loro alta tensione di lavoro e un ottimo ciclo vitale, inteso come numero di cicli di carica possibili. Il loro svantaggio sono la relativa pesantezza, il basso range di temperatura nel quale possono essere impiegate ed infine il limitato periodo di lavoro durante il ciclo di scarica.

Quest'ultimo è lo svantaggio più gravoso della cella al piombo-acido poiché, se non soggetta ad un regolare e profondo ciclo di scarica, questo dispositivo corre il rischio di un più rapido deterioramento della pasta al piombo applicata sui piatti, la quale si deposita sul fondo del contenitore. Questo processo determina, quindi, una rapida riduzione della vita della cella, per riduzione progressiva del margine di capacità della stessa. Questo fenomeno, che è particolarmente accentuato nell'elettrodo positivo, può essere ridotto ricoprendo di fibra di vetro ciascun piatto e comprimendolo nell'assemblaggio; altrimenti, un'altra soluzione è costituita dalle batterie a piatti tubolari, che racchiudono il materiale attivo in tubi porosi, contenenti piombo e che costituiscono di fatto il collettore; questo sistema elimina le perdite di materiale attivo dagli elettrodi. Le due soluzioni sono illustrate in figura 2.7 [6]:

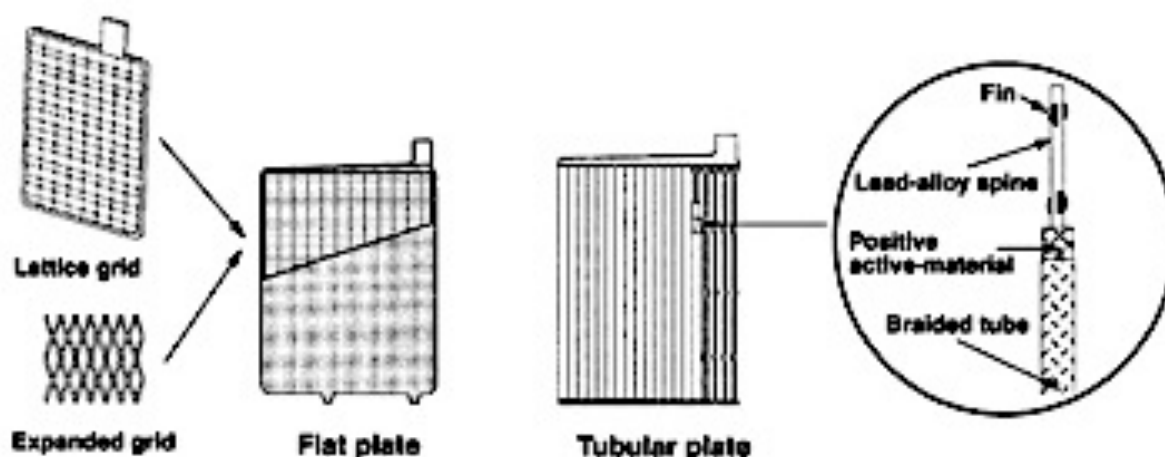


Figura 2.7 – confronto tra collettori piatti e tubolari in una batteria al piombo.

Le tradizionali batterie al piombo, essendo soggette al fenomeno d'*auto-scarica* quando non sono in uso (*fase di idle*) accentuato dalle caratteristiche dell'ambiente in cui operano, richiedono comunque un ciclo di carica ogni 4-6 settimane per compensazione. Questo fenomeno non è marginale, ma è comunque ridotto ad un valore contenuto, in quanto, per la costituzione dei piatti, vengono utilizzate leghe speciali soprattutto per batterie impiegate per applicazioni permanenti dove le fasi di standby sono lunghe.

Inoltre le convenzionali batterie al piombo sono straordinariamente resistenti a frequenti cambiamenti di cicli operativi e sono ottime per applicazioni che non richiedono numerose fasi di idle: in generale ottime per un uso intensivo [5]

anche se la loro caratteristica fondamentale non è certamente l'elevato numero di cicli vitali possibili.

Convenzionalmente le batterie al piombo rientrano nella famiglia delle batterie a liquido, dato che l'elettrolita è costituito da una soluzione acquosa in cui sono immersi completamente i piatti di ciascun elettrodo. Questo costituisce un grosso svantaggio per questa tipologia di cella, poiché, durante la reazione chimica che avviene agli elettrodi positivo e negativo, si libera rispettivamente ossigeno e idrogeno sotto forma di gas, aumentando così la concentrazione acida e come conseguenza si ha una rapida accelerazione del deterioramento degli elettrodi, nonché una riduzione della vita utile della cella, se non venissero effettuati rabbocchi periodici di acqua distillata.

Un altro svantaggio decisamente limitante per l'utilizzo di questa cella è che necessita di una posizione orizzontale, altrimenti si potrebbero verificare perdite indebite d'elettrolita.

Per molti anni gli scienziati hanno cercato una soluzione a questo problema e alla fine ci sono riusciti, sviluppando le VRLA (*valve regulated lead-acid*) ed ottenendo delle soluzioni che vanno verso due diverse direzioni:

- Sviluppando batterie a *ricombinazione parziale*, incentrando i loro studi su particolari design o nell'impiego di nuovi materiali per costituire gli elettrodi e nell'utilizzo di sofisticati metodi di carica che limitavano la formazione di gas, riducendo quindi la necessità di rabbocco d'acqua distillata; *soluzione incentrata su aspetti costruttivi*;
- Sviluppando batterie a *ricombinazione totale*, dove tutto l'idrogeno e l'ossigeno liberato dalla reazione si ricombina ad acqua, annullando le perdite nel volume dell'elettrolita; *soluzione incentrata nel miglioramento del processo chimico*;

Molto importante è anche il campo d'interesse o applicativo di queste batterie: inizialmente utilizzate per sistemi di emergenza, come dispositivo essenziale per i generatori elettrici; nell'ambito dei sistemi di trasporto ferroviari, vengono utilizzate come supporto ed emergenza per gli ausiliari delle vetture e delle motrici; per quanto riguarda i veicoli, vengono impiegate per l'avviamento dei motori a combustione e per tutti gli accessori di bordo, per arrivare nel campo della trazione totalmente elettrica e quella ibrida come generatore di potenza. Allo scopo di trattare dispositivi di accumulo impiegati in sistemi stazionari ad alta potenza, che rappresenta sostanzialmente l'argomento di questa tesi, suscitano particolare interesse le batterie impiegate per i cosiddetti UPS (uninterruptable power supply), ovvero per quelle applicazioni necessarie in

presenza di carichi sensibili, dove la certezza dell'alimentazione è un requisito fondamentale di sistema. Questo insieme racchiude applicazioni in: stazioni di generazione e di trasmissione, stazioni di controllo, sistemi di avvio di turbine a gas o motori diesel.

2.4. BATTERIE VRLA.

Alla fine del 20° secolo, le batterie al piombo hanno subito uno sviluppo significativo: fino a quel momento, le batterie hanno operato con i rispettivi elettrodi immersi in una soluzione elettrolita, in cui l'idrogeno e l'ossigeno, prodotti durante le fasi di sovraccarico, venivano rilasciati liberamente nell'atmosfera. Questo rappresentava una perdita d'elettrolita che veniva ripristinata durante la regolare manutenzione rabboccando acqua distillata, affinché la soluzione non risultasse troppo acida da ridurre le prestazioni della batteria. Le batterie VRLA, ovvero *valve regulated lead acid*, sono l'evoluzione delle batterie al piombo trattate finora; la caratteristica fondamentale che ne ha permesso il rapido sviluppo è la *ricombinazione interna dell'ossigeno parziale o totale*: l'ossigeno evolve durante l'ultimo step di carica e, durante il sovraccarico dell'elettrodo positivo, si trasferisce all'elettrodo negativo per ricombinarsi con l'idrogeno e formare acqua. Il vantaggio enorme che quest'ultime possiedono sulle altre e che ne ha permesso il largo sviluppo è sicuramente la possibilità di poterle alloggiare anche in posizione orizzontale senza causare spillamento di acido. Il ciclo interno è rappresentato in figura 2.8 [10] confrontato con celle piombo acido convenzionali e in figura 2.9 in maniera più dettagliata [7].

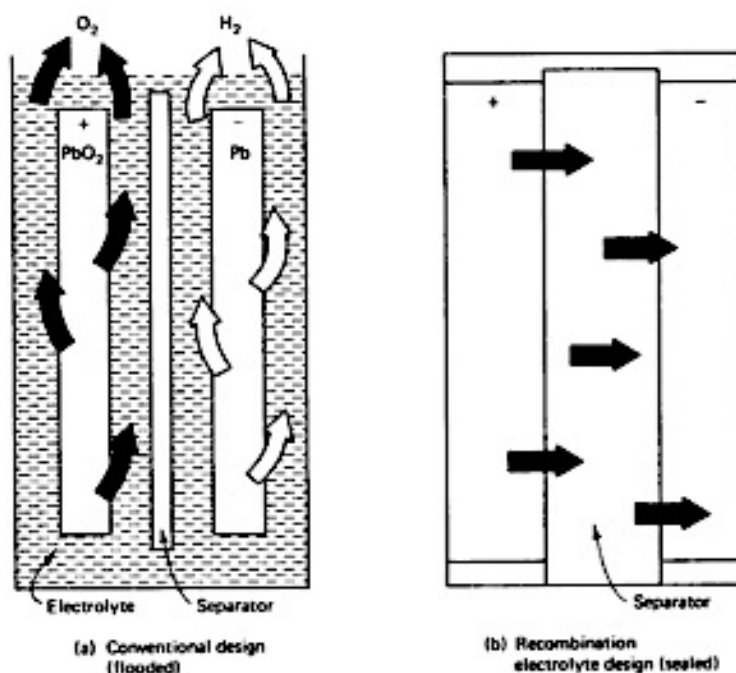


Figura 2.8 – confronto fra reazioni che avvengono nelle celle convvenz. e VRLA.

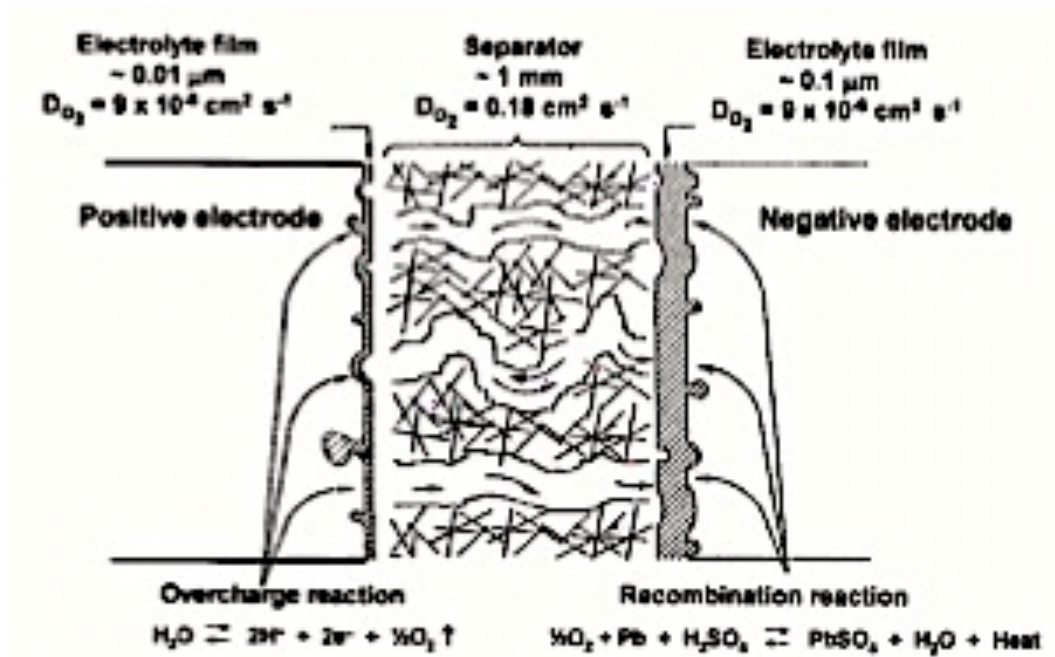


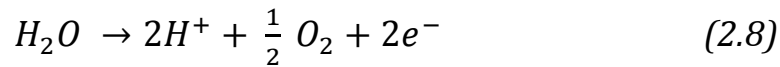
Figura 2.9 – rappresentazione ciclo di lavoro della cella di una batteria al piombo acido VRLA.

Come è stato già accennato, questa tipologia di cella è stata progettata affinché la ricombinazione dell'ossigeno con l'idrogeno avvenisse all'elettrodo negativo, così da formare un ciclo interno di ossigeno ed evitare la dispersione dei gas nell'aria. Questo per due motivi principalmente:

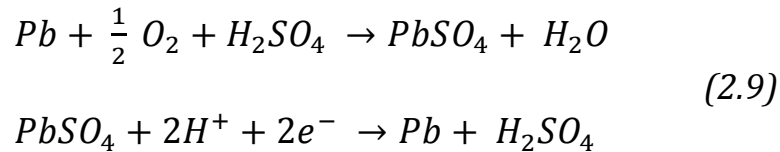
- Limitare l'attività di controllo e manutentiva e quindi realizzare dei dispositivi che potessero essere ideali anche per applicazioni dove non era richiesta esplicitamente oppure dove non fosse possibile la presenza dell'uomo;
- Realizzare dispositivi adatti anche per ambienti a rischio esplosioni, quindi aumentare il coefficiente di sicurezza.

Detto ciò, analizziamo il ciclo interno della cella; le reazioni di semi-cella che avvengono ai due elettrodi rispettivamente sono così schematizzate:

1. all'elettrodo positivo si ha:



2. mentre all'elettrodo negativo:



in questo ciclo, l'ossigeno si scarica chimicamente all'elettrodo negativo. Questo fenomeno rende il processo vantaggioso oltre che per la riduzione di perdite anche perché questo permette uno slittamento del potenziale ad un valore più alto, abbassando il valore dell'idrogeno. Essendo l'elettrodo negativo simultaneamente in carica, la scarica prodotta viene compensata dal piombo e quindi la cella risulta chimicamente stabile. L'alto indice d'efficienza della ricombinazione e l'assenza di perdite d'ossigeno, sono però bilanciate da un alto valore di corrosione all'elettrodo positivo. Inoltre, la fase di carica della batteria è molto delicata: quest'ultima, a seguito di una fase di profonda scarica, diviene molto critica per via delle reazioni cinetiche delle cariche al suo interno; se la ricarica non è eseguita correttamente, la corrente di carica potrebbe essere "consumata" dal ciclo interno di ricombinazione dell'ossigeno all'elettrodo negativo, senza mai raggiungere lo stato di piena carica.

Per riportare alla pratica quanto di teorico è stato spiegato, le VRLA sono dotate di un separatore, costituito da materiale poroso, in grado di immobilizzare il materiale attivo e l'acido solforico e di lasciar diffondere solo l'ossigeno attraverso le sue porosità verso l'elettrodo negativo.

La batteria è provvista di una cosiddetta valvola di non ritorno: questo dispositivo provvede al controllo e alla sicurezza della batteria, in quanto assicura che la pressione all'interno del dispositivo, generata dalla mancata dispersione dei gas nell'atmosfera, superi il livello di sicurezza previsto; per questo motivo, questa batteria prende il nome di *valve-regulated*.

Le batterie VRLA possono essere classificate oltre che per il livello di ricombinazione, anche a seconda della tipologia d'elettrolita utilizzato:

- *Batterie al gel*: dove l'acido solforico è mischiato con silicio, costituendo una soluzione viscosa in grado di far passare solo l'ossigeno;
- *batterie AGM (absorptive glass micro-fibre)*: il separatore è solitamente saturato con acido al 95% della sua capacità, di modo che solo il restante 5% è disponibile per il passaggio di ossigeno all'elettrodo negativo; [6]

il gas attraversa i pori del separatore come è mostrato in figura 2.9. Una rappresentazione completa della batteria è fornita in figura 2.5 [7], dove viene mostrata in tutte le sue parti:

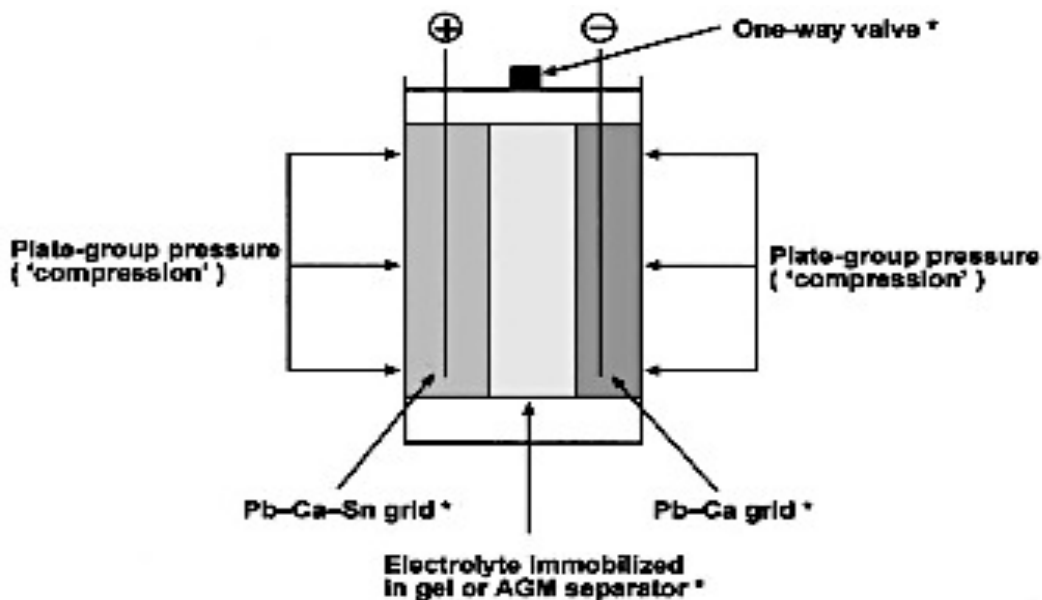


Figura 2.10 – rappresentazione schematica di una batteria VRLA.

Ora analizzeremo le celle a ricombinazione parziale e totale, scoprendo le differenze tra le due tecnologie e valutandone le caratteristiche, i vantaggi e gli svantaggi che comporta la scelta di un dispositivo piuttosto che un altro.

2.5. VRLA A RICOMBINAZIONE PARZIALE.

Queste batterie sono state sviluppate da diverse case costruttrici con diverse capacità e disponibili tutte nella versione 6 e 12 V: Sonnenschein e Dryfit batteries (capacità che supera i 36 Ah), Crompton-Parkinson (capacità che supera i 45 Ah), Eagle Picher e Carefree (capacità che supera i 44 Ah) [10]. Questi dispositivi sono stati concepiti con l'utilizzo di materiali, con caratteristiche e design particolari, che svincolano la batteria dalla necessità di una manutenzione programmata e, oltretutto, non richiedono un sovraccarico per mantenere la piena capacità: queste batterie non richiedono il rabbocco di acqua distillata durante la loro vita. Queste batterie, rientrando nella famiglia delle *VRLA*, regolamentano la loro pressione interna attraverso la valvola: se la pressione dei gas contenuti al suo interno cresce oltre una certa soglia per via di un processo di carica improprio oppure per un aumento della temperatura eccessivo, la valvola ne permette lo scarico all'esterno.

Solitamente l'elettrolita impiegato per la costruzione di queste celle/batterie è di tipo gel, che neutralizza l'emissione di acido o gas elettrolitico sia durante il processo di carica, sia durante il normale funzionamento.

Altra caratteristica importante che possiede questa tipologia di batteria è quella di avere una bassa resistenza interna che permette di liberare, durante la fase di scarica, un alto valore di corrente, mantenendo le perdite entro un valore contenuto e senza causare un eccessivo riscaldamento.

Infine, queste batterie, essendo concepite per non avere perdite d'elettrolita, possono essere impiegate in tutte le posizioni e in molteplici applicazioni, anche quelle soggette a rischio incendio ed esplosione.

Per la costruzione degli elettrodi è utilizzata maggiormente la lega calcio-piombo piuttosto che la convenzionale lega piombo-antimonio, questo perché riduce il valore di auto-scarica della batteria durante la fase di idle.

Le batterie a ricombinazione parziale hanno un range di temperatura in merito al normale ciclo di lavoro compreso tra i $(-20 \div +50)^{\circ}\text{C}$; se il normale ciclo di lavoro richiesto avviene a valori estremi, può essere implementato anche un sensore che ottimizza il processo di carica. Il sistema di carica solitamente utilizzato per queste batterie prevede un caricamento a tensione costante, nel quale la corrente è funzione del potenziale applicato agli elettrodi e allo stato di carica: nella fase di carica a potenziale costante, gli alti valori di correnti sono tollerati solo quando il sistema è al massimo dell'efficienza. A piena carica e sotto l'azione del regolatore di tensione, la corrente sarà ridotta a pochi mA, restringendo il grado di sovraccarica, così da proteggere l'elettrolita.

Le batterie a ricombinazione parziale che possiedono la stessa capacità possono operare in serie o in parallelo. Per caricare un gruppo connesso in serie è necessario implementare un sistema di carica che fornisce un alto valore di tensione ed un basso valore di corrente; mentre per eseguire il processo di carica di un gruppo connesso in parallelo è necessario che il sistema possa fornire un alto valore di corrente ed un basso valore di tensione.

Solitamente le batterie al piombo-acido a ricombinazione parziale hanno una densità di energia per unità di massa compresa tra $30 \div 35$ [Wh/kg] per circa 20 h di capacità [10].

A scopo esemplificativo sono riappresentate in tabella 2.3 le caratteristiche di batterie della Dryfit per applicazione stazionarie, dove, per ogni modello, vengono riportati i valori della tensione di lavoro, della capacità nominale riportata ad un tempo di scarica di 20 h, corrente di scarica continuativa per un tempo pari a 10 h, peso, dimensioni, parametri energetici e massimo carico sostenibile.

Tipologia	tensione nominale [V]	capacità nominale, scarica di 20 h [Ah]	corrente di		peso cella [g]	lunghezza cella [mm]	larghezza cella [mm]	altezza cella [mm]	energia specifica [Wh/kg]	densità di energia [Wh/dm ³]	max carico sostenibile [A]
			scarica per 10 h di scarica [mA]	scarica per 10 h di scarica [mA]							
07 1 9 172 00 A300-6V-1,0Ah-S	6	1	100	245	51	42	50	24,5	56	40	
07 1 9 182 00 A300-6V-1,1Ah-S	6	1,1	110	285	97	25	50,5	23,2	54	40	
07 1 9 185 00 A300-12V-1,1Ah-S	12	1,1	110	540	96,8	49	50,5	24,4	55	40	
07 1 9 262 00 A300-6V-2,0Ah-S	6	2	200	460	75	51	53	26,1	59,1	60	
07 1 9 300 00 A300-4V-3,0Ah-S	4	3	300	415	90	34	60	28	65,4	60	
07 1 9 312 00 A300-6V-3,0Ah-S	6	3	300	620	134	34	60	29,6	65,8	60	
07 1 9 432 00 A300-12V-5,7Ah-S	12	5,7	570	2225	151,2	65	94	30,7	74	80	
07 1 9 472 00 A300-6V-6,5Ah-S	6	6,5	650	1230	116	50,5	90	31,7	73,9	80	
07 1 9 502 00 A300-3V-9,5Ah-S	2	9,5	950	575	52,5	50	94	33	77	80	
07 1 9 523 00 A300-6V-9,5Ah-S	6	9,5	950	1710	151,2	50	94	33,3	80,2	80	

Tabella 2.3 – caratteristiche fondamentali di celle Dryfit impiegate per applicazioni stazionarie.

2.6. VRLA A RICOMBINAZIONE TOTALE.

Hawker Energy Inc. ha sviluppato una famiglia di celle di forma cilindrica e anche di batterie con tensione di lavoro di 2 V. Le prime celle immesse nel mercato rientravano nella categoria D (61 mm in altezza e 31 mm in diametro) e possedevano una capacità di 2,5 Ah per un totale di 10 h di funzionamento [10]. Queste celle sono costruite con un dispositivo di sicurezza che permette il deflusso di gas e aria in un design cilindrico a spirale.

Solitamente queste batterie, se impiegate in applicazioni che richiedono lunghi periodi di idle, sono accompagnate da sistemi stabilizzatori di tensione/capacità: i piatti sono composti da leghe speciali e, insieme ad un'efficiente ricombinazione dell'ossigeno, determina un incremento della durata vitale della batteria.

La vita della cella dipende dall'uso e dalle condizioni ambientali in cui lavora: la ricombinazione dell'ossigeno, il dispositivo di scarico di sicurezza, la bassa impedenza, il design particolare e i piatti costituiti da una lega speciale, estendono la vita utile della cella rispetto alle altre tipologie finora analizzate. I piatti a spirale incrementano la vita utile e il numero di cicli di lavoro: infatti questo design riduce il valore dell'impedenza della cella e permette di effettuare il ciclo di scarica ad un alto valore di corrente senza causare eccessivi incrementi di temperatura e di conseguenza perdite.

In queste batterie, per la determinazione dello stato di carica, tutto ciò che è richiesto è la presenza di un voltmetro che permette la misura del valore di tensione V_{oc} .

Una caratteristica importantissima è il range di temperatura di funzionamento: $-65 \div +65^{\circ}\text{C}$, durante la fase di idle e scarica, e $-40 \div +65^{\circ}\text{C}$, durante la fase di carica; questo permette di ampliare il numero di applicazioni in cui è possibile utilizzare questo tipo di dispositivi di accumulo. Oltretutto, l'accumulo di energia può perdurare, partendo dalla piena carica, per 18 anni se mantenuto ad una temperatura costante di 0°C , 3 anni se a 25°C e 1 anno se mantenuto a 40°C .

I cicli di vita di questo tipo di cella variano da 300 a 2000 per una durata di circa $8 \div 10$ anni; il valore di auto-scarica è di circa $6 \div 8\%$ [10].

Con questa tipologia di cella è possibile utilizzare metodi di carica a tensione costante, a corrente costante, a graduale incremento e a caricamento pulsante, in accordo con l'applicazione in cui è impiegata, garantendo quindi una maggiore flessibilità.

Sono disponibili in commercio batterie da 6 e 12 V con capacità che vanno da $2,7 \div 52 \text{ A}$ per 20 h, $2,5 \div 50 \text{ A}$ per 10 h: in tabella 2.4 [10] sono raggruppate le principali caratteristiche in funzione delle dimensioni delle celle presenti in commercio.

	D	X	BC
Tensione nominale [V]	2	2	2
Capacità [Ah]			
10 h (Corrente scarica)	2,5 (250 mA)	5 (500 mA)	25 (2,5 A)
1 h (Corrente scarica)	2,8 (2,5 A)	3,2 (5 A)	20 (25 A)
Resistenza interna [mΩ]	10	6	2,2
Potenza picco [W]	135 (a 135 A)	200 (a 200 A)	600 (a 600 A)
Diametro [mm]	34,2	44,4	65,7
Altezza [mm]	67,6	80,6	176,5
Peso [kg]	0,181	0,369	1,67

Tabella 2.4 – caratteristiche delle principali celle a ricombinazione totale in commercio.

3. BATTERIE AL LITIO, PECULIARITÀ CHIMICHE E CARATTERISTICHE.

In questo capitolo, verranno trattate le batterie al litio, partendo da una descrizione della prima cella al litio metallico, fino ad arrivare alla contemporanea agli ioni di litio, di modo da illustrare il lavoro di Ricerca e Sviluppo svolto al perfezionamento dei punti critici della prima cella; ne verranno analizzati principio di funzionamento, caratteristiche funzionali e relative performance delle tipologie in commercio, allo scopo di illustrare una soluzione alternativa alle batterie al piombo-acido, discusse nel capitolo precedente.

Prima di introdurre le caratteristiche della cella e quant'altro, si è resa necessaria una piccola introduzione relativa alle particolari caratteristiche molecolari che rendono unica la batteria agli ioni di litio.

In generale, il litio è un materiale la cui costituzione atomica lo rende estremamente adatto a svolgere la funzione di elettrodo negativo, per via della sua bassa massa atomica e il suo alto potenziale di elettrodo. Affinché la reattività nella soluzione sia mantenuta costante, è necessario maneggiare il metallo in condizioni particolari e costruire la cella in una camera secca, impiegando elettrolita liquido in soluzione non acquosa, in cui vengono disciolti sali di litio per incrementarne la conduttività ionica. Il *materiale attivo*, costituente l'elettrodo positivo, è generalmente composto da *ossidi e solfati* inorganici o alle volte *da fluoride policarbonato* (CF_x) racchiuso in un rivestimento di grafite.

La tecnologia al litio per le batterie secondarie è stata sviluppata e immessa nel mercato a ridosso degli anni 90, denotando un'enorme difficoltà per lo sviluppo di tale batteria, a differenza della loro versione non ricaricabile. Nel periodo a cavallo tra gli anni '70 e '80, furono sviluppate le prime batterie secondarie al litio, che utilizzavano fogli di litio metallico avvolti su se stessi come elettrodo negativo; non riscosero molto successo e di fatto le prime batterie al litio ricaricabili commercializzate furono quelle con elettrodo negativo in grafite.

Intorno agli anni 70, i laboratori di ricerca Exxon (USA) mostrarono che gli ioni di litio posseggono la capacità di occupare una posizione interstiziale all'interno di certi composti inorganici, come ad esempio nel disulfide di titanio (TiS_2), tanto da rendere il litio seriamente innovativo e attraente in un'ottica di impiego ai fini di produzione di celle elettrolitiche secondarie, poiché il drogaggio del materiale ne potenzia le performance.

In figura 3.1 [8] è mostrata la posizione interstiziale degli atomi di litio all'interno di una struttura cristallina.

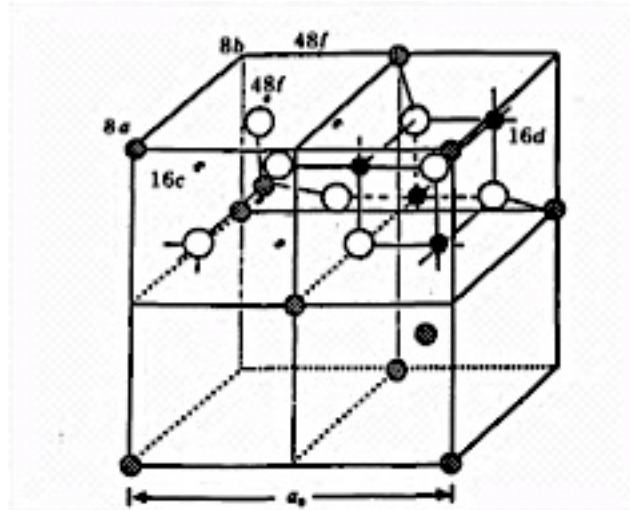
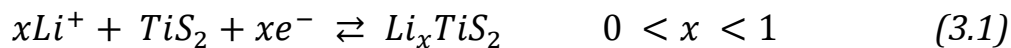


Figura 3.1 – rappresentazione dell'inserzione degli ioni di litio in struttura cristallina del disulfide di titanio.

La reazione, che avviene in una cella costituita da disulfide di titanio abbinato al litio, è rappresentata da:



dove la x indica la percentuale di parte solida all'interno della soluzione. La reazione avviene quando si costituisce una cella il cui elettrodo positivo è costituito da disulfide di titanio e il suo elettrolita è costituito da una soluzione di sali di litio.

La reazione risulta rapida e pienamente reversibile, non risultano ricristallizzazioni e/o cambiamenti di fase dei materiali, come solitamente accade quando un elettrodo positivo è scaricato: gli ioni di litio prendono semplicemente posto all'interno della struttura del disulfide di titanio occupando una posizione interstiziale, causando dei piccoli cambiamenti nella forma del reticolo.

Questo fornisce le basi per la composizione di un elettrodo positivo; oltretutto, la presenza o meno nelle posizioni interstiziali degli ioni di litio, ne identifica le fasi di scarica e carica: la fase di scarica della cella si realizza con l'inserzione degli ioni di litio all'interno della struttura cristallina; al contrario la fase di carica si realizza rimuovendo gli stessi dalla struttura.

Le caratteristiche fondamentali del disulfide di titanio sono:

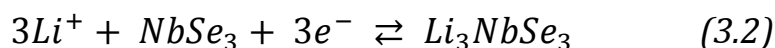
- *Alta capacità di abbinamento con il litio;*
- *Rapidità nelle fasi di occupazione e rimozione degli ioni di litio dalla sua struttura e, di conseguenza, rapidità cambiamenti nelle fasi operative della cella;*
- *assenza di alterazioni significative nella struttura (cella risulta stabile);*
- *buona conduttività elettrica.*

Chiaramente, le peculiarità di questo composto rendevano il materiale particolarmente adatto per l'utilizzo come elettrodo di celle al litio.

Come conseguenza della scoperta del disulfide di titanio come partner del litio per la costruzione di batterie ricaricabili e, considerando il litio un materiale particolarmente adatto per applicazioni in batterie ricaricabili, c'è stata una vera e propria caccia da parte dei settori di ricerca delle più grosse realtà imprenditoriali nell'analisi di nuovi partner che possano interagire con gli ioni di litio per fornire delle soluzioni alternative per la composizione di nuovi elettrodi positivi: altri composti sono stati scoperti come l'ossido di vanadio (V_6O_{13}), la disulfide e trisulfide di molibdeno (MoS_2 e MoS_3), nonché la triselenide di niobio ($NbSe_3$).

Su quest'ultimo composto, intorno alla fine degli anni '70, si focalizzarono gli studi dell'*AT & T Bell Laboratories*, i quali svilupparono una cella che utilizzava appunto la triselenide di niobio, denominata "Faraday™ cell".

La reazione che governava il processo di scarica-carica che avveniva *all'elettrodo positivo* era:



Questa cella utilizzava un elettrodo negativo costituito da fogli di litio avvolti e possedeva delle caratteristiche [6] particolari che ne avrebbero potuto favorire lo sviluppo e la commercializzazione, soprattutto se paragonate con le celle al nickel-cadmio, in quel periodo diffusissime:

- una *tensione a circuito aperto* V_{oc} di 2,2 V, inoltre la cella poteva scaricarsi anche sotto gli 1,4 V senza la necessità di distacco dal circuito;

- possedeva una *densità di energia* di circa 300 Wh/dm³:
- la durata della cella superava i 200 cicli, mantenendo delle performance pressocchè costanti;
- il valore della corrente di auto-scarica era decisamente contenuto.

in figura 3.2 a) è rappresentata la caratteristica di carica e scarica di una “Faraday™ cell” a temperatura 20°C; mentre in figura 3.2 b) sono messe a confronto le caratteristiche potenza-energia della cella faraday con quella di una cella nickel-cadmio [6], dove viene dimostrato l’enorme potenziale, in termini di energia immagazzinata, che possedeva questo tipo di cella: di fatti l’energia immagazzinata dalla cella al litio è almeno 2 volte superiore a quella di una nickel-cadmio tradizionale.

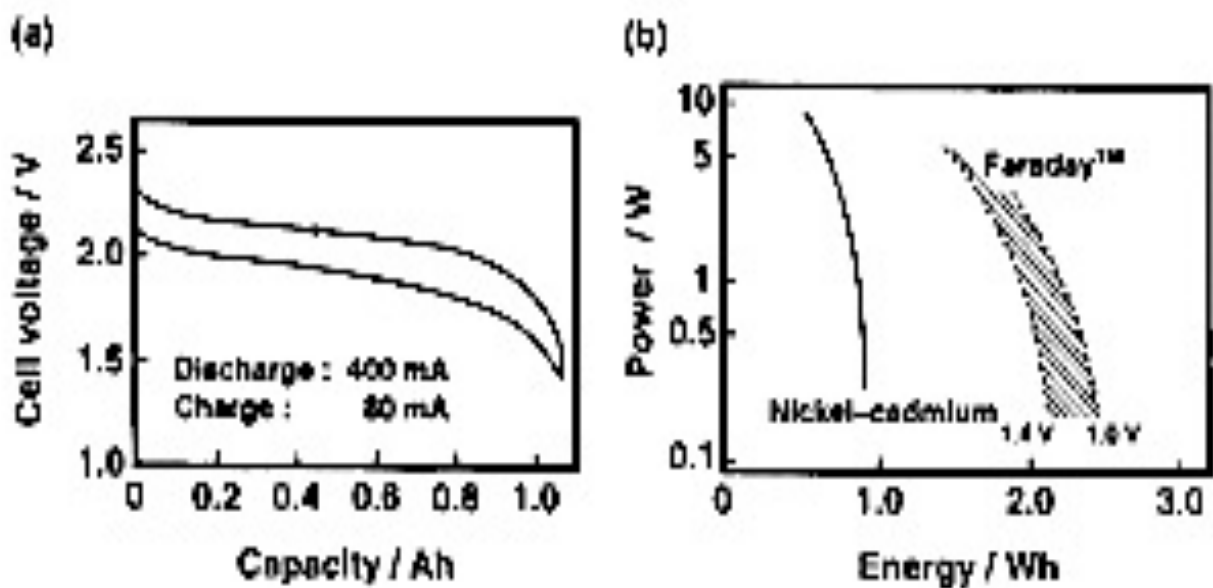


Figura 3.2 -a) rappresentazione della caratteristica di carica e scarica di Li-NbSe₃; confronto del rapporto potenza-energia tra cella faraday e tradizionale nickel-cadmio.

Nonostante l’enorme potenziale dimostrato da questa cella, il progetto fu abbandonato, poiché non considerato economicamente sostenibile. La prima cella al litio fu commercializzata negli anni '80 e venne costruita da Moli Energy Corporation of British Columbia.

Questa cella era di tipo cilindrico a spirale costituita da fogli di litio, l'elettrodo positivo composto da molibdenite (MoS_2) e l'elettrolita costituito da liquido organico in cui venivano disciolti sali di litio.

La cella venne prodotta e commercializzata in diverse dimensioni e aveva le seguenti caratteristiche [6]:

- *tensione nominale* di 1,8 V;
- *energia specifica* di 2/3 volte superiore a quella delle piombo acido tradizionali;
- *durata dimostrata* compresa tra 200 ÷ 200 cicli;

la celle venne però ritirata dal mercato, in quanto, in fase di ricarica, presentava problemi di eccessivo surriscaldamento. Fu successivamente perfezionata fino ad ottenere la cella al disulfide molibdeno-litio attuale.

Per capire l'importanza dello sviluppo di questa cella, possiamo paragonarla alla tradizionale cella al piombo acido, come abbiamo fatto in precedenza e a tale scopo, forniamo i dati relativi alle caratteristiche principali di entrambe le tipologie di cella, riassumendoli in tabella 3.1 [10]:

	<i>ricaricabile litio-molibdeno disulfide</i>	<i>ricaricabile piombo acido</i>
<i>Tensione a circuito aperto [V]</i>	2,4	2,35
<i>Tensione sotto carico [V]</i>	1,8	1,3 a 2
<i>Profilo tensione di scarica</i>	inclinato	inclinato
<i>Densità di energia [Wh/dm³]</i>	175	65
<i>Energia specifica [Wh/kg]</i>	61	27
<i>Range temperatura funzionamento [°C]</i>	-10 a 45 in carica -30 a 45 in scarica	-45 a 65
<i>Valori di autoscarica</i>	5% p/a a 21 °C	
<i>Cicli vitali</i>	200	800

Tabella 3.1 – confronto tra le caratteristiche principali di celle al litio disulfide molibdeno e nickel cadmio.

Come possiamo apprezzare dai dati riportati in tabella, non abbiamo una grandissima differenza in merito alla tensione a circuito aperto, mentre, per quanto riguarda la tensione a carico, la cella al litio-molibdeno offre una tensione di circa il 50% in più rispetto a quella della tradizionale batteria piombo-acido. Anche confrontando i parametri energetici il divario è parecchio accentuato, infatti la cella al litio-molibdeno possiede un valore doppio nel peggiore dei casi delle celle al piombo-acido di tipo avanzato. Un altro valore significativo è il coefficiente di auto-scarica: la cella al litio-molibdeno ha un valore di auto-scarica del 5% per anno se mantenuta a temperatura costante di 21°C, cosa del tutto innovativa per le celle dell'epoca.

Uno degli svantaggi della cella al litio molibdeno è quello di soffrire i continui cambiamenti di cicli operativi di lavoro, soprattutto se avvengono a tensioni elevate: la tensione ai capi della cella dovrebbe essere controllata durante il cambiamento del ciclo, di fatti i sistemi di accumulo che adottano queste celle sono solitamente provvisti di sistemi di controllo e regolazione di tensione, limitando il valore della tensione a 2,4 V in fase di carica e 1,1 V in fase di scarica. Il mancato distacco dal sistema della batteria, comporterebbe il graduale degradamento delle masse attive, particolari cambiamenti nella struttura reticolare della disulfide di molibdeno e reazioni tra il litio e l'elettrolita, causando cortocircuiti interni alle celle.

Questa tipologia di cella è dotata di molti sistemi di sicurezza che riducono quasi a zero il rischio di esplosione, persino se la cella viene volutamente rotta o incenerita.

La struttura della cella è la seguente: l'anodo, composto da fogli di litio sottilissimi avvolti, interposto tra due strati adesivi di disulfide di molibdeno che costituiscono il catodo; l'ultimo elettrodo è costituito d'alluminio ricoperto da vari strati composti da solfato metallico e da una copertura organica in modo da isolare elettronicamente la cella, il tutto è ricoperto da una struttura costituita da diossido di molibdeno che assicura una buona conduttività ionica. L'elettrodo è infine avvolto e inserito in una struttura d'acciaio denominata "can": l'anodo è connesso ad un pin centrale che è isolato dal resto della struttura grazie ad una copertura costituita da un sottile strato di vetro-metallo. La cella è infine chiusa ermeticamente dalla parte superiore con l'utilizzo del laser.

Una rappresentazione della cella nella sua struttura, forma e componenti è fornita in figura 3.3 [10]:

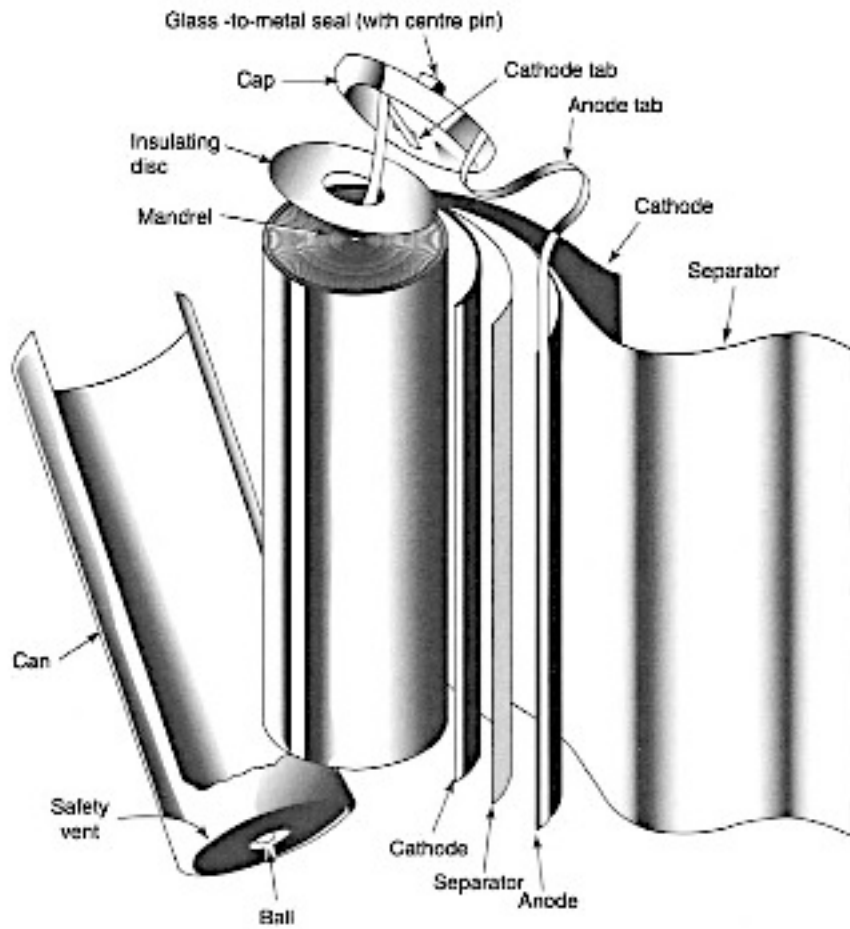


figura 3.3 – rappresentazione della struttura e dei componenti di una cella al litio-sulfide di molibdeno.

3.1. COMPLICAZIONI DELLO SVILUPPO DELLE CELLE AL LITIO.

La reazione di carica che avviene all'elettrodo negativo è normalmente una riduzione di sali di metallo in semplice metallo; se il sale è essenzialmente insolubile, questo non causa problemi. Ad esempio, nelle batterie al piombo, il processo di riduzione avveniva all'interno dei grani metallici del solfato di piombo all'elettrodo negativo e questa, di fatto, è una reazione allo stato solido. Se il sale, invece, è abbastanza solubile, la reazione avviene comunque, ma come conseguenza abbiamo un trasporto di metallo dalla soluzione all'elettrodo negativo: questo causa problemi di crescita di dendriti e di depositi non uniformi di materiale sull'elettrodo, con aumento del rischio di formazione di cortocircuiti interni. Nelle celle al litio, il problema è particolarmente accentuato, per la presenza degli ioni di litio che sono continuamente in transito.

Un'ulteriore complicazione riguarda la stabilità termodinamica della cella relativa all'elettrolita: la formazione di un fine strato di nitrato di idrossido sui fogli di litio durante la prima scarica, con successivo processo di carica, causa un eccessivo deposito di litio sugli elettrodi. Le caratteristiche della cella sono naturalmente influenzate dalle caratteristiche dell'elettrolita e dallo stato degli elettrodi: i depositi di litio rendono la cella instabile nei confronti dell'elettrolita, causando spiacevoli conseguenze come perdita di capacità o indisponibilità a successive scariche.

Una situazione addirittura peggiore si potrebbe avere, quando i microcristalli di litio restano elettricamente isolati dall'elettrodo, quindi non si rendono disponibili per la scarica: questo causa un aumento di temperatura, con conseguente scioglimento del litio ed innesco di incendio all'interno della cella. Questo è il vero motivo per il quale le batterie ricaricabili concepite con elettrodi metallici di litio avvolti non sono state commercializzate.

3.2. BATTERIE LITIO-IONI: PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO.

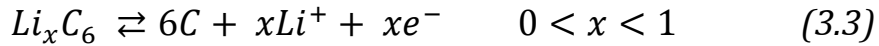
Le batterie agli ioni di litio hanno origine nel 1970, quando dei ricercatori della Oxford University scoprirono che quest'ultimi potevano essere inseriti nel reticolo cristallino degli ossidi di cobalto trivalente oppure di nickel per formare i composti $LiCoO_2$ e $LiNiO_2$. Questo comportava, che impiegando questi ossidi come elettrodi positivi insieme a litio metallico che operava da elettrodo negativo, immersi in un composto elettrolitico organico, si otteneva, come risultato, che il potenziale della cella raggiungeva i 4 V.

Questa scoperta fu successivamente perfezionata dai ricercatori della Sony Corporation, i quali realizzarono che, con una cella ad alto potenziale, sarebbe stato possibile impiegare in entrambi gli elettrodi gli ioni di litio, eliminando di fatto il litio metallico, eliminando il rischio di aumento di temperatura che caratterizzava la pericolosità delle celle al litio di precedente concezione (litio metallico) durante la fase di carica: ricordiamo che, la batteria al litio che utilizzava elettrodi di litio metallico aveva problemi di eccessivo aumento della temperatura, con conseguente rischio di esplosioni.

Anche se l'utilizzo degli ioni di litio, in forma di composti, anche per l'elettrodo negativo comportava una diminuzione del potenziale globale di cella, che si riduceva ad un valore di 3 V, comunque rimaneva di fatto elevato se paragonato alle celle in commercio fino ad allora e di conseguenza la scoperta fu ritenuta ugualmente eccezionale. Fu presto provato, inoltre, che il partner migliore per gli ioni di litio, impiegati per costituire l'elettrodo negativo, era il carbonio (in questa composizione LiC_6), in forma di grafite o di materiale amorfo; questo comportava due benefici:

- un primo beneficio di carattere economico, infatti il carbonio in natura era disponibile in grande quantità e quindi i costi di approvvigionamento erano contenuti rispetto a quelli di altri materiali;
- il carbonio possedeva la caratteristica di restituire alla cella il potenziale di 4 V a piena carica, per poi calare, durante l'utilizzo, a 3 V (quindi uno slittamento del potenziale almeno nella fase iniziale a valori superiori).

Analizzeremo ora la struttura e il comportamento elettro-chimico della cella agli ioni di litio con elettrodo negativo in grafite; la *reazione all'elettrodo negativo* può essere così rappresentata:



dove il verso sx-dx della freccia indica la fase di scarica e quello dx-sx quella di carica.

Il principio di scarica e carica di una cella agli ioni di litio è illustrato in figura 3.4 [6]: nell'immagine possiamo apprezzare il verso del flusso degli ioni di litio (conduttori ionici) e confrontarlo con il verso degli elettroni (conduttori elettronici) durante entrambe le fasi di funzionamento; inoltre sono illustrati i materiali utilizzati per costituire entrambi gli elettrodi.

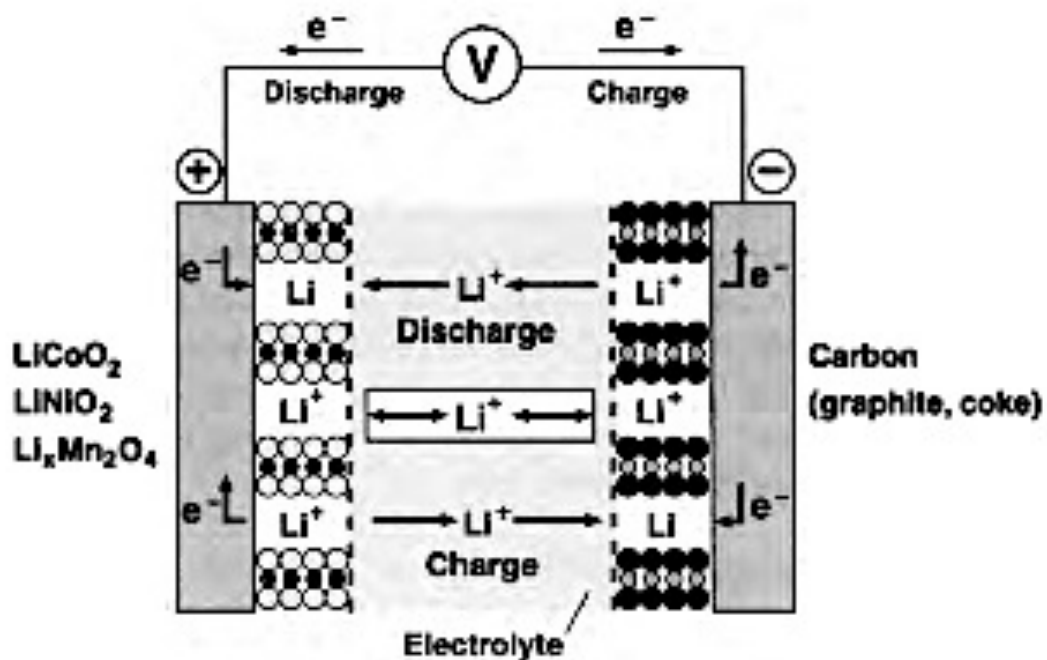


Figura 3.4 – rappresentazione schematica delle modalità operative della cella agli ioni di litio.

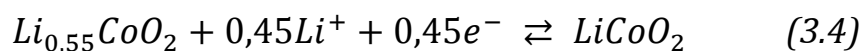
Il carbonio impiegato per la costituzione dell'elettrodo negativo può provenire da differenti risorse: grafite, ricavato dai coke di petrolio oppure dal carbone. È chiaro che, a seconda della fonte utilizzata per l'estrazione del carbonio, abbiamo una differente composizione reticolare del composto litio-carbonio che cambia le caratteristiche intrinseche della cella: successivi studi dimostrarono che, il carbonio estratto dai coke possedeva la caratteristica di permettere agli ioni di litio di inserirsi nel reticolo cristallino in quantità maggiori; sebbene, durante il primo ciclo di inserzione degli ioni nel reticolo di carbonio, le celle con elettrodi in grafite possedevano una capacità maggiore di quelle con elettrodi ricavati dai coke.

Analizzando entrambe le celle, venne alla luce che, nella tipologia con elettrodo in grafite, durante l'inserzione degli ioni avveniva un processo di decomposizione dell'elettrolita che veniva assorbito dalla grafite per via di un processo di passivazione: questo fenomeno comportava la formazione di uno strato sull'elettrodo di grafite che inibiva i successivi processi di decomposizione. Per l'elettrodo realizzato da coke, nonostante l'iniziale svantaggio di fornire una capacità più bassa alla cella rispetto al precedente, aveva la caratteristica di essere meno sensibile alla natura dell'elettrolita impiegato, permettendo l'utilizzo di soluzioni ad alta conduttività ionica. Nonostante una maggiore flessibilità d'impiego di elettrodi costituiti di carbonio ricavato da coke, le celle agli ioni di litio, attualmente impiegate nella maggior parte dei casi, utilizzano elettrodi negativi di grafite poiché rendono una caratteristica del potenziale più piatta.

Analizziamo ora la situazione per quanto riguarda l'elettrodo positivo: analizzeremo le caratteristiche elettrochimiche dei materiali utilizzati e conseguenti vantaggi-svantaggi.

Le celle agli ioni di litio commercialmente più impiegate utilizzano *l'ossido di cobalto come materiale per l'elettrodo positivo*, il quale soddisfa pienamente da un punto di vista tecnico le richieste, ma risulta il materiale più costoso.

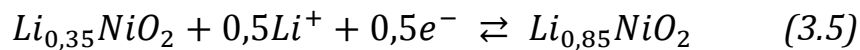
La reazione di semi-cella all'elettrodo positivo costituito da ossido di cobalto è la seguente:



dove $0,45Li^+$ rappresenta il massimo valore di ioni di litio che può essere estratto da $LiCoO_2$ e, quindi, che partecipa alla reazione. Come per le altre reazioni la freccia che va da sx verso dx rappresenta la fase operativa di scarica della cella, viceversa quella di carica.

Altrimenti è possibile utilizzare come elettrodo positivo l'ossido di nickel, che è certamente più economico del precedente, ma ha un più difficoltoso processo di inserzione/disinserzione degli ioni di litio all'interno del reticolo e quindi un più lento cambiamento di fase operativa della cella.

La reazione di semi-cella all'elettrodo positivo costituito da ossido di nickel è la seguente:



Una volta combinati, uno di questi due elettrodi positivi, con l'elettrodo negativo composto da LiC_6 abbiamo ottenuto una cella dal potenziale di 3,6 V, il cui potenziale è sicuramente molto elevato se paragonato con le celle commercialmente più diffuse. Altri possibili elettrodi positivi abbinabili al litio possono essere gli ossidi di manganese, come $LiMnO_2$ e $LiMn_2O_4$ (la cui struttura molto complessa è rappresentata in figura 2.11). A suo vantaggio la manganese ha che è un materiale largamente disponibile in natura, quindi molto economico, non è tossico e oltretutto durante la fase di carica (disinserzione degli ioni dalla struttura reticolare) il potenziale di cella raggiunge i 4 V [6].

3.3. CARATTERISTICHE E PERFORMANCE DELLA BATTERIA LITIO-IONI.

Le batterie agli ioni di litio sono state commercializzate da Sony Corporation la prima volta nel 1991 e rapidamente hanno avuto un'impennata nel mercato delle vendite per la loro duttilità e per le loro caratteristiche [6]:

- *elevato valore di energia specifica e densità di energia, rispettivamente circa 125 Wh/kg e 300 Wh/dm³, circa due volte superiore a quelle delle tradizionale nickel-cadmio;*
- *potenziale operativo medio \approx 3,6 V, di molto superiore agli standard in commercio;*
- *eccellente caratteristiche di carica e scarica, con più di 500 cicli possibili;*
- *assenza dell'effetto memoria, la causa di riduzione della capacità disponibile nelle tradizionali batterie;*

- *facile determinazione della capacità rimanente, grazie all'andamento abbastanza lineare della curva di scarica;*
- *al contrario delle celle al litio metallico, questa tipologia risulta essere molto più sicura, per quanto già affermato precedentemente;*
- *ricarica possibile in tempi molto contenuti, eventuali tempi di fermo ridotti;*

come tutti i dispositivi hanno anche degli inconvenienti [6]:

- *la sostituzione del LiC_6 dell'elettrodo negativo costituisce fonte di perdita di energia specifica e diminuzione del ciclo vitale;*
- *le fasi di carica sono molto delicate, infatti bisogna prestare particolare attenzione al potenziale applicato il cui limite è per LiCoO_2 di 4,2 V, mentre per LiNiO_2 è di 4,1 V;*
- *periodo di sovraccarico e temperatura superiori ai 100°C risultano particolarmente dannosi per l'elettrodo positivo carico, il quale liberando gas potrebbe diventare pericoloso oltre che rendere inoperosa la cella.*

Nella costruzione di una cella agli ioni di litio è necessario impiegare una tipologia d'elettrolita che risulti stabile nei confronti del fenomeno di ossidazione che avviene durante la fase di carica a 4,2 V: a tal proposito vengono utilizzati solitamente elettroliti organici in soluzione liquida.

Il materiale attivo, costituente la copertura degli elettrodi sia positivo che negativo, deve essere applicato uniformemente sulla superficie dei fogli metallici: viene impiegato solitamente alluminio o rame.

L'assemblaggio della cella avviene avvolgendo i fogli costituenti gli elettrodi con fogli sottilissimi di materiale polimerico, il quale ha la funzione di separatore: funge da conduttore ionico e da isolante elettronico.

Sulla parte superiore della cella è previsto un dispositivo di sicurezza, il quale permette lo scarico dei gas nell'atmosfera in caso di sovrappressione ed abbinato ad un dispositivo di massima corrente come il fusibile, interrompe il circuito.

La cella è assemblata in una dry-room, quindi in assenza di umidità, al fine di assicurare che nella cella non ci siano tracce di acqua.

La fase di carica di una cella agli ioni di litio deve essere effettuata a corrente costante, finché il potenziale di carica, al suo valore massimo (*top of charge voltage*), abbia portato la capacità della cella ad un valore di circa l'80% del valore massimo; nel successivo periodo di carica, la tensione sarà mantenuta costante durante la fase calante della corrente, finché non scenderà al di sotto di un valore basso. La cella deve essere caricata in un ambiente con un range di temperatura compreso tra i 0 e i 40°C e il processo di carica durerà circa 2 ore [6].

Il tipico andamento tensione-tempo e corrente-tempo che deve possedere un dispositivo di carica di una batteria al litio è illustrato in figura 3.5 [6]:

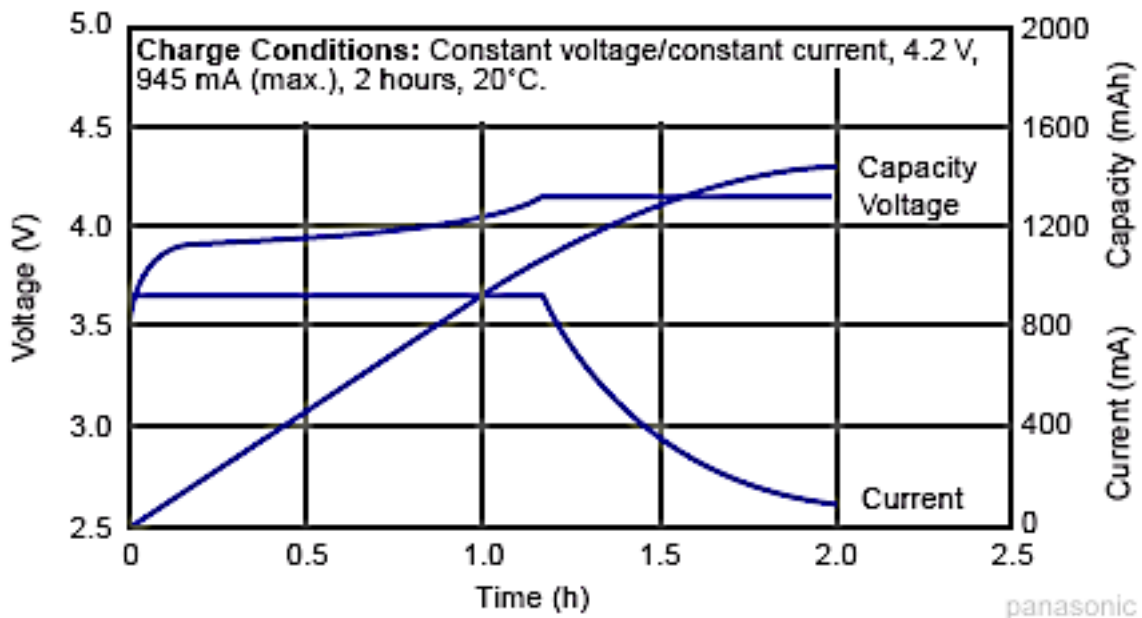
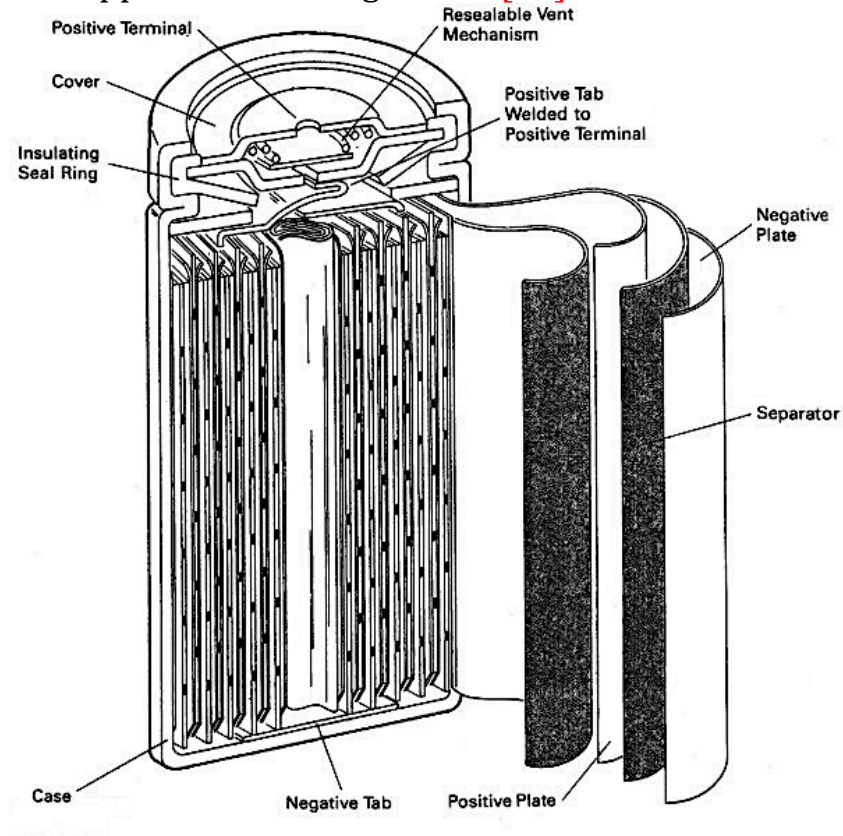


Figura 3.5- rappresentazione della caratteristica di un dispositivo di carica abbinato ad una batteria al litio.

Questo tipo di cella necessita di particolare attenzione quando viene connessa in serie o in parallelo per costituire una batteria; infatti vanno implementati dei circuiti di protezione contro i sovraccarichi e le sovratemperature: tipicamente

viene impiegato un transistor a effetto di campo (che apre il circuito di carica se la tensione su ciascuna cella supera il valore di 4,3 V) abbinato ad un fusibile (che interrompe la corrente in caso di sovraccarico).
Tipicamente le celle agli ioni di litio sono prodotte in forma cilindrica o prismatica, come rappresentato in figura 3.6 [10]:



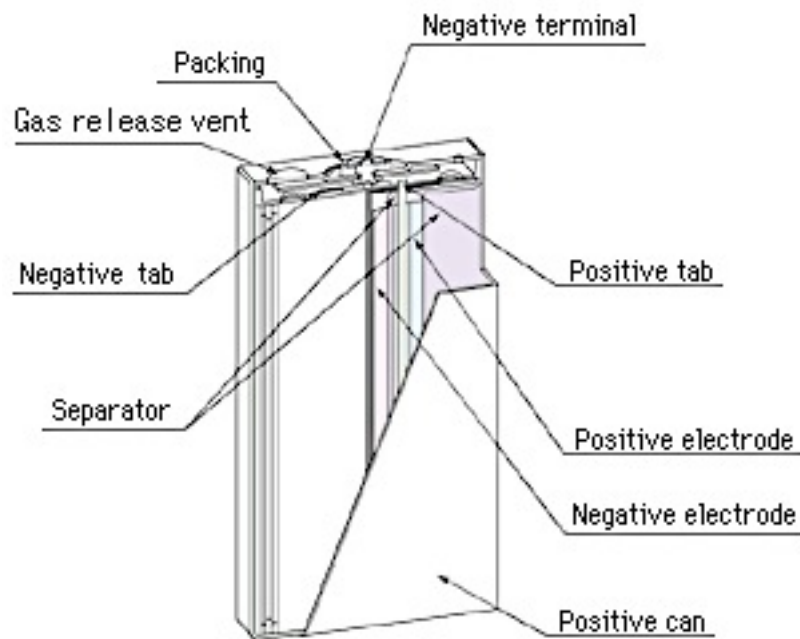


figura 3.6- a) rappresentazione della struttura di una cella lythium-ion cilindrica;
 b) rappresentazione della struttura di una cella lythium-ion prismatica.

Le celle cilindriche commerciali sono di solito di dimensioni standard con capacità nominale di 580 mAh, ma è possibile trovarle per uso professionale anche di dimensioni non standard di capacità da 750, 900 e 1350 mAh. In figura 3.7 è riportata la curva di scarica di una cella di dimensioni non standard di capacità di 1350 mAh [6]:

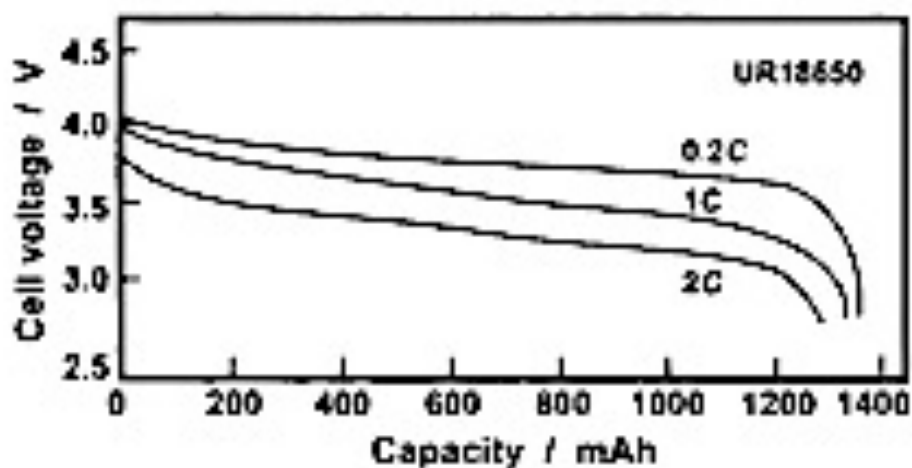


Figura 3.7 – rappresentazione della curva di scarica di una cella litio-ioni non standard di capacità 1350 mAh di Sanyo.

Nel grafico sono riportate le caratteristiche di scarica in funzione del tempo di scarica a differenti correnti di scarica, ad una temperatura di 25°C e rispettivamente rappresentano:

- 1C, caratteristica di scarica con tempo di scarica $t_d = 1 h$;
- 2C, caratteristica di scarica con tempo di scarica $t_d = 30 min.$;
- 0,2C, caratteristica di scarica con tempo di scarica $t_d = 5 ore$;

dove si può chiaramente osservare come, al diminuire del tempo di scarica, il potenziale della cella diminuisce molto più rapidamente, poiché la cella sta erogando una corrente più elevata e quindi una potenza maggiore.

Con quest'ultimo tempo di scarica, in figura 3.8 [6] è stata elaborata la curva di scarica in funzione della temperatura di funzionamento:

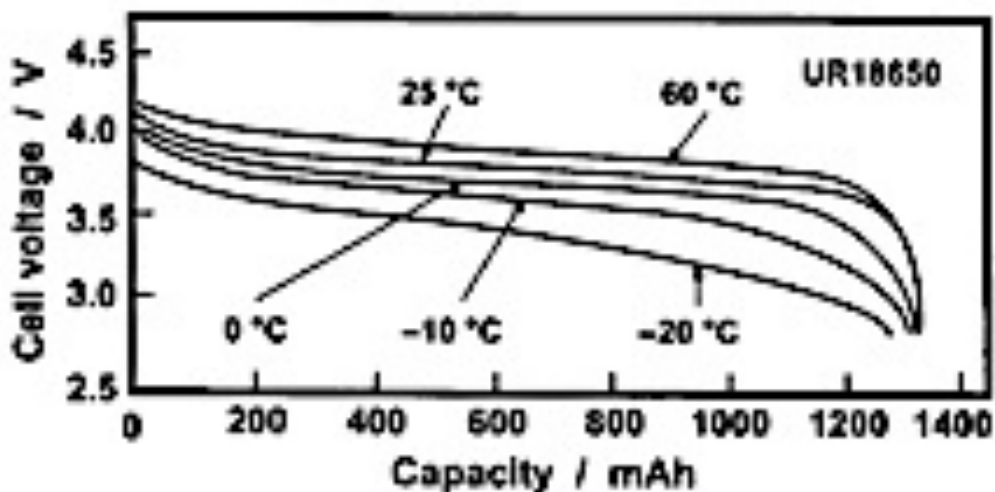


Figura 3.8 – curva di scarica con t_d di 5 ore in funzione della temperatura.

Altri costruttori hanno sviluppato celle di dimensioni diverse e con capacità maggiori, come la SAFT, la quale ha introdotto nel mercato celle di capacità di 6,5, 13 e 44 Ah, il cui elettrodo positivo era costituito da ossido di nickel. In tabella 3.2 sono riportate le caratteristiche delle celle citate [6]:

<i>Capacità a C₃/3 [Ah]</i>	6,5	13	44
<i>Energia spec [Wh/kg]</i>	64	70	144
<i>Densità energia [Wh/dm³]</i>	135	150	308
<i>Potenza specifica [W/kg]</i>	1500	1350	300
<i>Densità di potenza [W/dm³]</i>	3100	2900	642

Tabella 3.2 – caratteristiche di celle SAFT agli ioni di litio.

4. I SUPERCONDENSATORI

In questo capitolo analizzeremo un'ulteriore metodo di accumulo di energia, di natura elettrostatica, basato sull'impiego dei supercondensatori o condensatori elettronici a doppio strato (elettronic double-layer capacitor).

Tecnologia, questa, nota da circa un secolo, ma sviluppata negli anni '70 ed iniziata ad essere sfruttata commercialmente da circa dieci anni nei sistemi di potenza, in relazione all'incremento dei consumi e desiderio di migliorarne la gestione in un'ottica di power quality.

4.1. I CONDENSATORI, PREDECESSORI DEI SUPERCONDENSATORI.

Affinché possa essere più chiaro il principio di funzionamento e l'esigenza che ha spinto la ricerca a sviluppare i supercondensatori come dispositivi di accumulo, ho pensato di introdurre in questo capitoletto la teoria su cui si basa il funzionamento dei condensatori, considerati i loro "antenati".

Un condensatore convenzionale a facce piane e parallele è composto da due piatti conduttori separati a distanza d da un materiale isolante di costante dielettrica del mezzo ϵ_r , chiamato dielettrico: questo componente immagazzina energia separando le cariche positive e negative sui rispettivi piatti. Il dispositivo è rappresentato in figura 4.1 [12]:

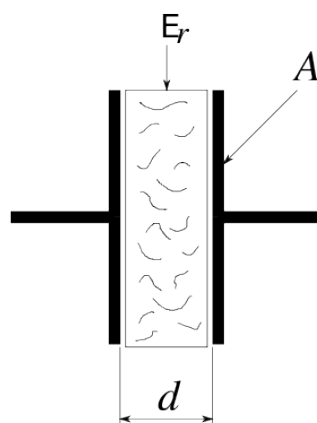


Figura 4.1 – rappresentazione circuitale di un condensatore.

La capacità di un condensatore si misura in Farad [F] ed è così definita:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (4.1)$$

dove Q rappresenta la quantità di carica e V la differenza di potenziale riscontrata ai capi degli elettrodi; oltretutto la capacità può essere espressa in funzione della tipologia di dielettrico impiegato e in funzione della geometria del condensatore stesso:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (4.2)$$

$$W = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4.3)$$

dove ε_0 e ε_r rappresentano rispettivamente la costante dielettrica del vuoto (8,859 pF) e del mezzo, A la superficie della piastra piana e d la distanza tra loro; mentre W è l'energia immagazzinata nel dispositivo. Analizzando l'equazione 3.3 si può affermare che l'energia immagazzinata è linearmente proporzionale con la capacità del dispositivo e che quest'ultima dipende in sostanza dal materiale impiegato come dielettrico e dal rapporto superficie-distanza tra le facce del condensatore. L'energia immagazzinata da un condensatore tradizionale è solitamente molto bassa e si aggira intorno ai 0,05 Wh/dm³[11].

4.2. I SUPERCONDENSATORI: TECNOLOGIA E PERFORMANCE.

I supercondensatori, spesso denominati condensatori elettrochimici o condensatori a doppio strato, sono dispositivi in grado di accumulare energia elettrica con un processo elettrostatico di accumulo di carica.

Si distinguono dai condensatori elettrolitici tradizionali per l'utilizzo di materiali, costituenti l'elettrodo, con un'elevata superficie utile e per la distanza tra i due elettrodi dell'ordine degli Armstrong; oltretutto differiscono dai condensatori elettrostatici tradizionali, in quanto contengono un elettrolita in

grado di accumulare carica elettrostatica sotto forma di ioni.

I supercondensatori hanno come caratteristica fondamentale quella di possedere una capacità molto elevata e, di conseguenza, rispecchiano una soluzione ottimale di impiego nei sistemi di accumulo.

Osservando l'equazione 4.2 si può affermare che l'aumento della capacità di un condensatore può essere conseguito:

- *Scegliendo materiali dielettrici con una elevata costante dielettrica* (per questo motivo sono stati prodotti condensatori a dielettrico ceramico, ossidi di titanio-stronzio e titanio-bario con una ϵ_r che può arrivare anche a 200000 [12]);
- *aumentando il rapporto $\frac{A}{d}$* , (il doppio strato molecolare che separa elettrodo e elettrolita, può essere rappresentato come un condensatore a facce piane e parallele, dove lo spessore del dielettrico d è pari alla distanza di separazione delle cariche, dell'ordine di pochi armstrong; inoltre utilizzando carbonio attivo, materiale poroso, come elettrodo si aumenta notevolmente la superficie attiva) [12];

Gli elettrodi, in quanto composti da carbonio poroso, possiedono un'altissima superficie attiva che permette loro di immagazzinare gli ioni e disporre di un'elevata densità di carica, sicuramente superiore di quella che possiedono i condensatori tradizionali che sono costituiti da elettrodi piatti di materiale non poroso.

Le caratteristiche principali che accomunano i supercondensatori sono le seguenti:

- *alta capacità* (per i motivi precedentemente indicati);
- *tensione di lavoro inferiore rispetto ai condensatori elettrostatici* (in quanto limitata dai bassi valori di decomposizione dell'elettrolita che solitamente può raggiungere i 3 V) [12];
- *costanti di tempo di carica e scarica maggiori rispetto ai tradizionali condensatori* (in quanto gli ioni si muovono e si orientano più lentamente degli elettroni).

Analizzando le caratteristiche di questi dispositivi, possiamo affermare che i supercondensatori sono sicuramente una possibilità da tenere in considerazione

per la progettazione di un adeguato sistema di accumulo; infatti sebbene non ci sia una reazione elettrochimica al suo interno, il loro impiego può essere alternativo a quello delle batterie.

I supercondensatori possono essere raggruppati a seconda della tecnologia impiegata in:

- *supercondensatori simmetrici;*
- *supercondensatori asimmetrici;*

nel proseguo del capitolo verranno analizzate le caratteristiche e il funzionamento di queste due tipologie di supercondensatore.

4.3. I SUPERCONDENSATORI SIMMETRICI.

Come discusso precedentemente, i supercondensatori funzionano grazie ad un processo elettrochimico di assorbimento di ioni sulla superficie conduttiva, costituita da carbonio altamente poroso. Questo significa che il processo di accumulo d'energia consiste nell'accumulo di carica ionica sulla superficie del materiale poroso immerso in una soluzione elettrolitica (il cui impiego riduce le distanze all'ordine degli Armstrong).

Nei supercondensatori, l'elettrolita è costituito da una soluzione nella quale si ha un surplus di ioni in modo da garantire la conduttività dello stesso: la sua resistenza varia in funzione dello stato di carica.

Il supercondensatore simmetrico, denominato anche condensatore elettronico a doppio strato, ha per caratteristica principale che gli elettrodi sono costruttivamente uguali e costruiti entrambi in carbonio: una volta caricato, le impurità contenute nel carbonio reagiscono con l'elettrolita dando luogo al potenziale d'elettrodo. Se il dispositivo viene ricaricato successivamente con la polarità invertita, andremo incontro ad un'irreversibile perdita di capacità, anche se il dispositivo continuerà a funzionare.

Le terminazioni, i contatti elettrici di un supercondensatore simmetrico, saranno costituiti di alluminio, per l'elettrodo positivo, e di una lega di alluminio, per l'elettrodo negativo; i collettori sono costituiti anch'essi di alluminio, di modo da assicurare un miglior contatto con il sottile strato di carbonio attivo di cui l'elettrodo è costituito.

I supercondensatori simmetrici sono anche distinguibili dal tipo di elettrolita utilizzato. Ad esempio, se l'elettrolita è acquoso sarà costituito da acido solforico diluito con acqua; altrimenti, se organico sarà costituito da sali disciolti nella

soluzione organica. Tra gli elettroliti organici utilizzati abbiamo il propilene carbonato (PC) oppure l'acetonitrile (AN) e i sali aggiunti al composto organico sono tetrafluoroborato di tetraetilammonio, che caratterizzano la conduttività della soluzione. In figura 4.1 [14] è rappresentata la macro-struttura chimica di un supercondensatore simmetrico, dove è illustrata la spiegazione del fenomeno d'aumento della capacità del dispositivo, grazie all'impiego di materiali porosi: l'aumento di superficie utile è dovuto al deposito delle cariche su ogni singolo grano, tanto da far aumentare la superficie utile di accumulo delle stesse.

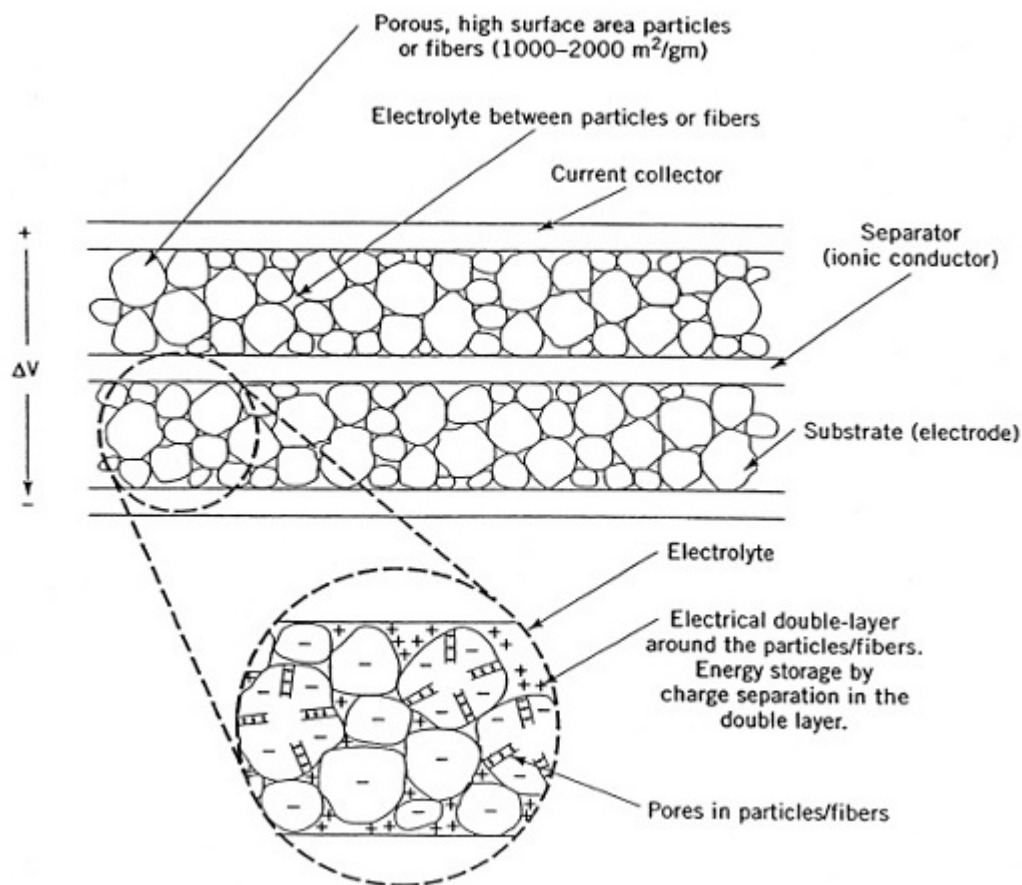


figura 4.1 – rappresentazione del fenomeno di accumulo delle cariche ioniche sulla superficie del materiale poroso.

In figura 4.2 a) e b) [14] è illustrata la struttura degli elettrodi di un supercondensatore simmetrico, dove si identificano con chiarezza gli strati di alluminio e carbonio:

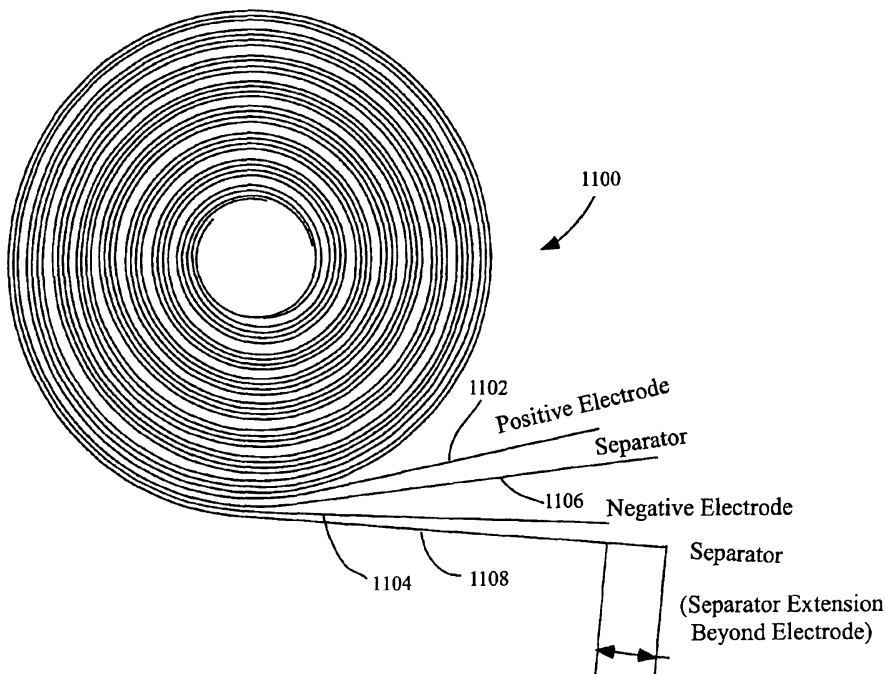
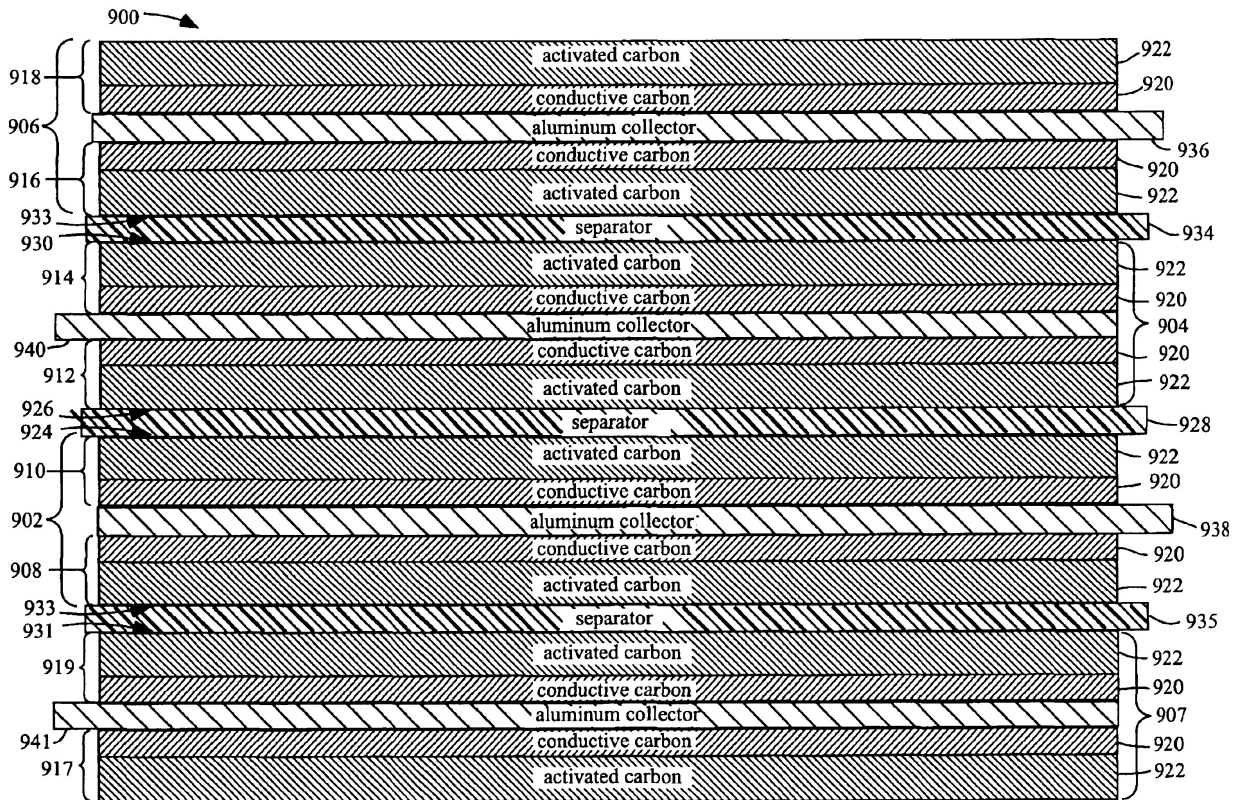


figura 4.2 a) - rappresentazione della struttura di un supercondensatore simmetrico.
 Figura 4.2 b) - rappresentazione della costituzione di un supercondensatore simmetrico.

L'avvolgimento, che rappresenta il supercondensatore, è costituito da una copertura strutturata da un doppio strato di foglio di materiale poroso che costituisce l'elettrolita e una copertura di alluminio per il collettore a protezione degli elettrodi in carbonio. La struttura è separata da un materiale, il cosiddetto separatore, in grado di assicurare un'alta conduttività ionica ed un altrettanto alto valore di isolamento elettronico.

In conclusione è come se la struttura nel suo complesso fosse costituita da due condensatori collegati in serie, ciascuno connesso tra il piatto e il liquido, il quale costituisce la resistenza di natura variabile a seconda dello stato di carica:

- se pienamente carico, la sua resistenza è al valore massimo;
- se pienamente scarico, la sua resistenza è al valore minimo.

Di seguito in tabella 4.1 [12] vengono riportate le caratteristiche e le performance di supercondensatori simmetrici di varie case produttrici:

<i>Dispositivo</i>	V_n [V]	C [F]	R [m Ω]	τ [s]	Wh/kg	W/kg	Peso [kg]	Volume [L]
Maxwell*	2,7	2800	0,48	1,40	4,45	900	0,475	1,48
Ness	2,7	1800	0,55	1	3,60	975	0,38	1,37
Ness	2,7	3640	0,30	1,10	4,2	928	0,65	1,26
Ness	2,7	5085	0,24	1,22	4,30	958	0,89	1,25
Panasonic PPC	2,5	1200	1,00	1,20	2,30	514	0,340	1,39

*Tabella 4.1 – caratteristiche dei supercondensatori simmetrici in commercio: eccetto dove evidenziato con *, tutti i dispositivi usano acetonitrile come elettrolita.*

Analizzando la tabella ci accorgiamo che i dispositivi evidenziati presentano sostanzialmente lo stesso volume e quindi ai fini operativi e progettuali lo stesso ingombro, ma nei primi due casi il peso è notevolmente inferiore agli altri, nonostante il valore di potenza specifica sia il medesimo; questo comporta, in fase di progettazione, l'adozione del doppio dei dispositivi per assorbire/erogare lo stesso quantitativo di potenza necessaria, il che comporta come risultato un volume doppio del dispositivo nel suo complesso, condizione da tenere in considerazione nell'ambito di un progetto.

4.4. I SUPERCONDENSATORI ASIMMETRICI.

I supercondensatori asimmetrici, altrimenti denominati ultracondensatori, a differenza del precedente che era costituito da due elettrodi identici accoppiati, sono costituiti da un elettrodo in carbonio e un elettrodo composto da ossidi di metallo; quindi, per concepimento, è molto più simile ad una batteria. In figura 3.3 sono schematizzati due supercondensatori, il primo simmetrico, mentre il secondo asimmetrico, allo scopo di mostrarne le diversità.

Evans Capacitor Co costruì un supercondensatore asimmetrico, con un livello di tensione operativa di 170 V ottenuto con un elettrodo di pentossido di tantalio (Ta_2O_5): il potenziale di cella è dato dalla differenza dei potenziali tra gli elettrodi, dove il potenziale del catodo è dell'ordine di $U_c = 1,2 \text{ V}$ [14].

L'ammontare di energia immagazzinata nell'anodo e nel catodo è identica ed è così calcolata:

$$Q_a = Q_c = C_a U_a = C_c U_c \quad (4.1)$$

il prezzo del tantalio è di circa 500 \$/kg, il che lo rende utilizzabile solo per determinate applicazioni, tra cui quelle spaziali, che richiedono tensioni elevate e costanti di tempo ridotte.

Electrochemical Double Layer Capacitor Super-Capacitor / Ultra-Capacitor Cell Designs

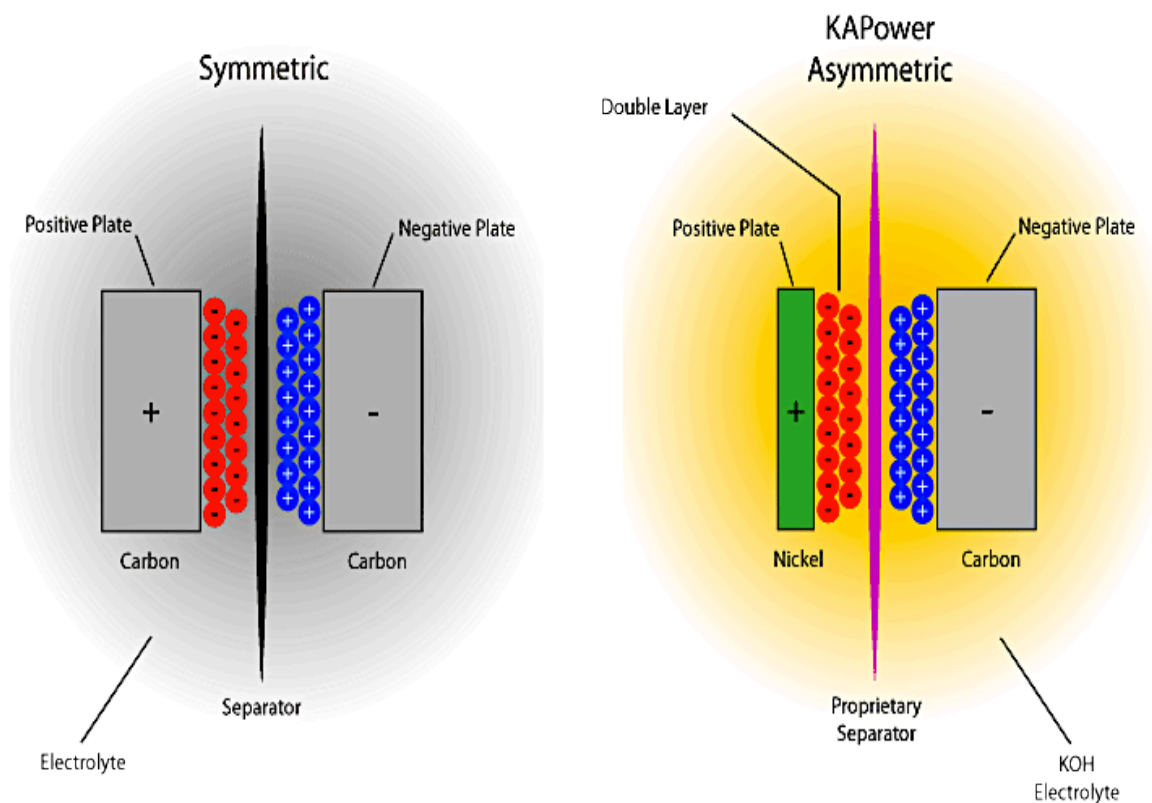


figura 4.3 – rappresentazione di un supercondensatore simmetrico e asimmetrico.

ESMA Company fu la prima a sviluppare un supercondensatore asimmetrico per applicazioni commerciali, le cui caratteristiche fondamentali erano [14]:

- $0,7 < U_{\text{nom}} < 1,6 \text{ V}$;
- $C = 108 \text{ kF}$;
- $R = 0,43 \text{ m}\Omega$;
- $\tau = 46,4 \text{ s}$

le caratteristiche dei supercondensatori asimmetrici disponibili in commercio, sono riassunte in tabella 3.2 [4]: dove viene illustrato il potenziale di cella, l'energia specifica e la densità di energia, nonché gli aspetti costruttivi, come le composizioni chimiche degli elettrodi.

Compagnia	Chimica d'elettrodo	Potenziale cella [V]	Energia specifica [J/g]	Densità energia [j/cm³]
Evans	+ ta/ta ₂ O ₅ /RuO ₂ -	25	0,45	1,36
Evans	RuO ₂ /H ₂ SO ₄ /RuO ₂	10	0,56	2,38
ESMA	+ NiOOH/KOH/C-	1,7	36	53
ELINT	+ PbO ₂ /H ₂ SO ₄ /PbC -	1,7	36	
ELINT	+ PbO ₂ /H ₂ SO ₄ /C -	2,1	86	

Tabella 3.2 – rappresentazione delle caratteristiche delle celle in commercio.

Le performance e le caratteristiche di condensatori, supercondensatori e ultracondensatori sono schematizzate e confrontate in tabella 4.3 [11]:

<i>Dispositivo</i>	<i>Densità energia [Wh/dm³]</i>	<i>Densità potenza [W/ dm³]</i>	<i>Tempo di scarica [s]</i>	<i>Cicli vitali</i>
<i>Supercondensatore simmetrico</i>	1-5	>10 ³	1-10	>10 ⁵
<i>Supercondensatore asimmetrico</i>	1-10	>10 ³	1-10	>10 ⁵

Tabella 4.3 – confronto tra caratteristiche di condensatori, supercondensatori simmetrici e asimmetrici

Come si può osservare dalla tabella, questi dispositivi sono in grado di accumulare una piccola quantità di energia, se paragonata ad esempio con quella degli accumulatori elettrochimici, ma sicuramente la categoria dei supercondensatori asimmetrici ha delle performance migliori rispetto a quella dei condensatori e dei supercondensatori simmetrici, in merito al quantitativo di energia accumulata; oltretutto, rispetto ai condensatori tradizionali, gli ultracondensatori e i supercondensatori hanno dei tempi di scarica più elevati dei condensatori elettrostatici, il che li rende più adatti di quest'ultimi per applicazioni in energia.

Questi dispositivi sono stati sviluppati e valutati per molteplici applicazioni, soprattutto per supplire alla domanda di potenza che le batterie elettrochimiche non riescono a coprire. Particolare interesse suscitano nel campo della trazione per veicoli elettrici e ibridi, nel quale si devono coprire picchi di potenza per brevi periodi.

5. SISTEMI DI ACCUMULO DELL'ENERGIA A CONFRONTO.

In questo capitolo, tratteremo nella prima parte delle possibili applicazioni per cui un sistema di accumulo dell'energia può essere progettato, per poi addentrarci in una trattazione più approfondita allo scopo di analizzare l'accumulo energetico da un punto di vista di sistema e non di dispositivo ed infine studiarne le caratteristiche energetiche e metterle a confronto dal lato tecnico e economico, per scoprire quale sia la soluzione migliore da adottare.

5.1. POSSIBILI APPLICAZIONI DI UN SISTEMA DI ACCUMULO.

Nei capitoli precedenti abbiamo trattato i dispositivi di accumulo, intesi come strumenti in grado di immagazzinare energia, descrivendone principi di funzionamento, caratteristiche tecniche dei materiali e performance derivanti, in alcuni casi, caratteristiche costruttive, senza mai parlare di *sistema di accumulo energetico*.

Un sistema di accumulo dell'energia è quell'apparato in grado di disaccoppiare la fase di produzione dell'energia dalla fase di utilizzazione della stessa.

Questo processo, a causa delle problematiche ambientali legate all'elevato consumo energetico, ha trovato un'altissima considerazione, tanto che i centri di ricerca e sviluppo delle più grandi aziende del campo energetico hanno concentrato i loro sforzi, affinché si fornisse una soluzione per un miglior utilizzo delle risorse disponibili in natura.

Un sistema di accumulo può essere progettato per dare benefici sia a livello di macrosistema, quindi di rete nazionale, come per:

- *Time-shift di energia*: disaccoppiamento della fase produttiva dell'energia dalla fase d'utilizzo, allo scopo di sfruttare il surplus di energia prodotta durante le ore notturne per coprire i picchi di carico durante il giorno; questo permette una migliore gestione degli impianti di produzioni di base, i quali opererebbero sempre intorno al punto di massimo rendimento, riducendo i consumi di combustibile dovuti alle oscillazioni dei picchi di produzione (*peak shaving*).

- *Integrazione delle fonti rinnovabili non programmabili*: a causa dell'aleatorietà della produzione energetica da impianti che sfruttano energie rinnovabili come fotovoltaico e eolico, sempre per un'ottica di una migliore utilizzazione dell'energia, l'accoppiamento di un impianto di produzione con un sistema di accumulo (batterie, volani, ecc) risulterebbe vantaggioso, perché garantirebbe un appiattimento della potenza erogata dal sistema.
- *Regolazione primaria, secondaria, terziaria e di tensione*: l'impiego di sistemi di accumulo nell'ambito della regolazione di frequenza, come alternativa alla variazione dei parametri di funzionamento degli impianti di base, potrebbe essere una soluzione vantaggiosa sia in un ottica di miglioramento dei consumi dei suddetti impianti e quindi di inquinamento, sia in un ottica di liberalizzazione del mercato energetico, dal momento che ad esempio la regolazione secondaria e terziaria è fonte di contrattazione sul *Mercato per il servizio del dispacciamento*.
- *Servizi di power quality* per sopperire a cali e buchi di tensione, sovratensioni e disturbi generici per applicazioni cosiddette sensibili, che necessitano di un'alimentazione di qualità superiore.

Inoltre un sistema di accumulo può essere progettato anche per fornire servizi diversi da quelli appena citati, come per progetti di piccola potenza come:

- *Nell'ambito della trazione elettrica*, sia ferroviaria (con sistemi di accumulo elettrochimici per garantire l'alimentazione dei servizi ausiliari delle rimorciate e i servizi di base delle motrici), che metropolitana, tramviaria e di filobus (dove sono previsti sistemi di accumulo in grado di recuperare energia dovuta alla frenatura elettrica);
- *Nell'ambito della propulsione di veicoli*, totalmente elettrici, per luoghi chiusi o particolari dove non è ammesso l'utilizzo del motore a scoppio per il trasporto di merci o persone (categoria che va dai muletti ai mezzi di grossa taglia previsti per gli aeroporti) oppure ibridi, che hanno avuto un enorme sviluppo soprattutto per i mezzi pubblici come i taxi per limitare l'inquinamento dei centri urbani;

- *Nell'ambito dello sviluppo di applicazioni di power quality dedicati per utenze sensibili*, come dispositivi UPS, compensatori statici e rotanti, per limitare l'azione dannosa che può avere, in un processo produttivo, un calo di tensione o peggio ancora un blackout del sistema elettrico;
- *Nell'ambito della penetrazione delle tecnologie rinnovabili*, dove i dispositivi di accumulo sono utili al fine di limitare l'aleatorietà della produzione di energia del parco di generazione e quindi per una migliore gestione del sistema elettrico, che nella fattispecie può essere connesso alla rete oppure funzionare in isola (basti pensare a parchi di generazione fotovoltaici o eolici presenti su isole, come le Canarie, oppure in luoghi montuosi di regioni remote);
- *Nell'ambito di applicazioni spaziali o navali*, dove i sistemi di accumulo (in particolare elettrochimici e meccanici) sono necessari per il funzionamento dei servizi di bordo dei satelliti o ad esempio degli shuttle o come stabilizzatori delle grandezze elettriche per i sistemi navali.

5.2. L'ACCUMULO ENERGETICO VISTO COME SISTEMA.

Una volta definiti i possibili impieghi, sia in ambito di grandi che di piccole potenze, e l'utilità dei sistemi di accumulo a livello di macrosistema e non, possiamo identificare un qualunque sistema di accumulo come composto da:

- *PTS, power transmission system*, ovvero l'interfaccia tra il dispositivo di accumulo e la rete, che può essere composto da un semplice convertitore oppure da un sistema composto da convertitore e trasformatore per utenze più complesse;
- *CS, central storage*, che rappresenta il dispositivo di accumulo vero e proprio (volano, batteria o supercondensatore);
- *CDCS, charge-discharge control system*, ovvero il sistema deputato al controllo delle fasi operative del sistema di accumulo.

Evidentemente tutte e tre queste componenti sono fondamentali in sede di progettazione di un qualunque sistema di accumulo, perché a seconda della complessità dell'intero sistema il costo dello stesso varia sensibilmente. In figura 5.1 [14] è rappresentata la struttura, in linea di principio, di un generico sistema di accumulo:

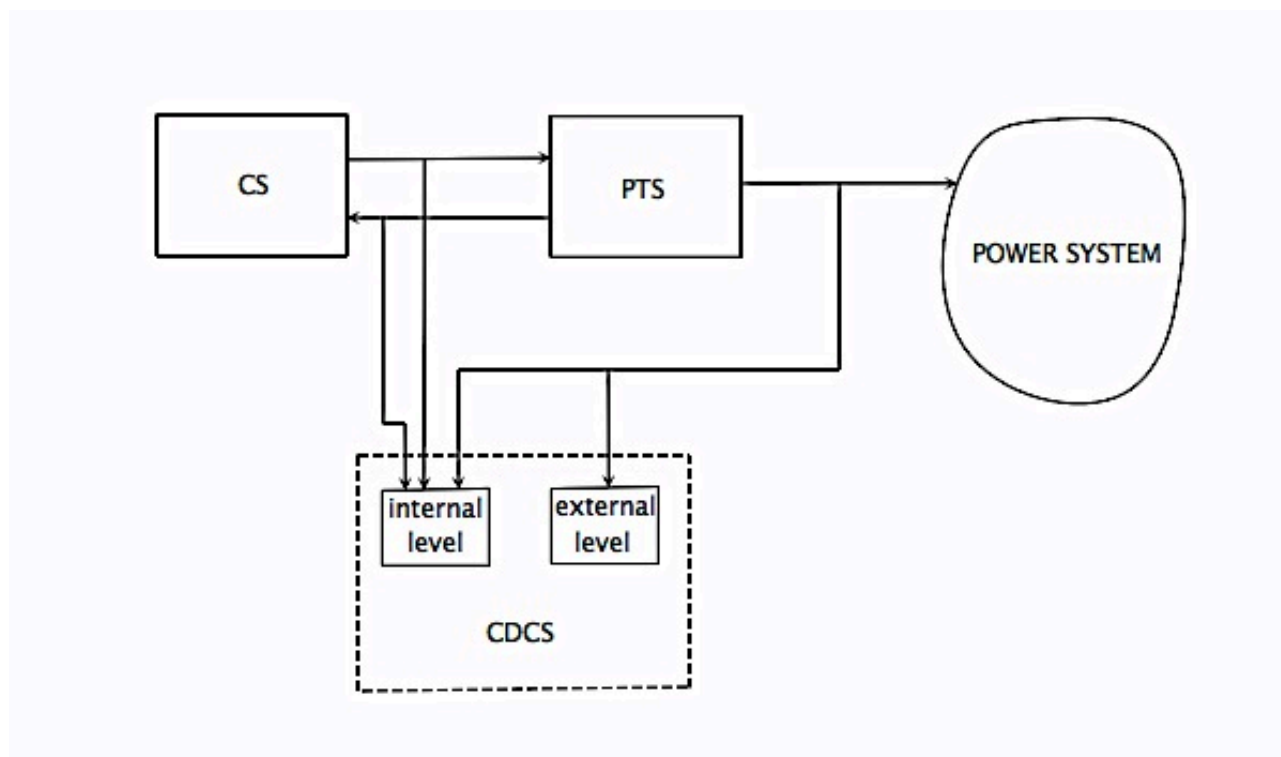


figura 5.1 – struttura schematica di un sistema di accumulo.

Un altro aspetto da valutare in sede di progettazione, che accomuna i vari sistemi di accumulo, è la modalità di interconnessione con la rete: connessione in derivazione e connessione serie, come rappresentato in figura 5.2 [14]. La connessione in derivazione è quella largamente più diffusa, in primo luogo perché numerosi sistemi di accumulo sono stati integrati ad impianti preesistenti in secondo luogo perché garantisce una migliore modularità e flessibilità del sistema, ma la caratteristica migliore è che, in caso di malfunzionamento dello stesso, non abbiamo un'interruzione energetica del tratto di linea a cui il dispositivo fa riferimento.

La connessione serie, invece, è meno utilizzata; può essere talvolta impiegata in sistemi preesistenti che prevedono il disaccoppiamento dei due lati, come una trasmissione tra due zone a frequenze di rete differenti: in questo caso è considerata utile, poiché in determinati casi può prevedere l'inserimento del solo dispositivo di accumulo senza l'inserimento di nuovi convertitori, dato che

la trasmissione in continua prevedeva già la presenza di convertitori ai suoi estremi, garantendo un notevole abbassamento dei costi d'installazione senza aumento di rischio di malfunzionamenti. La sua caratteristica fondamentale è quella di garantire anche una funzione di filtro oltre a quella di accumulo, ma ha il grande svantaggio che, in caso di esclusione del sistema, abbiamo un'interruzione dell'intera linea.

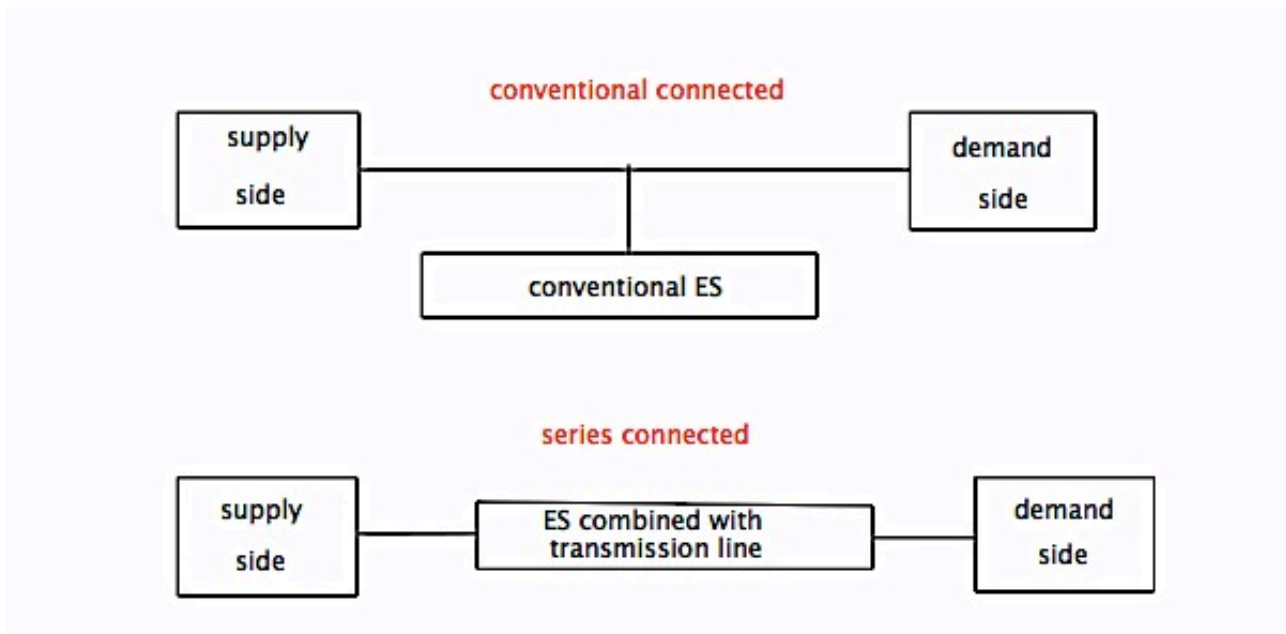


Figura 5.2 – rappr. dei possibili collegamenti tra sistema d'accumulo e rete.

Altra caratteristica che accomuna ogni sistema di accumulo è la presenza di tre fasi operative:

- *Fase di carica del sistema*, gestita dal sistema di controllo CDCS;
- *Fase di idle*, in cui il sistema è deputato a mantenere la carica;
- *Fase di scarica del sistema*, gestita dal sistema di controllo CDCS

Infatti, essendo il sistema di accumulo parte integrante di un sistema di potenza, questi deve essere in grado di lavorare, sia in condizioni di regime che in

condizioni di emergenza, accoppiato al sistema di potenza. Per questo ciascuna delle fasi operative è gestita da un sistema di controllo, che per le applicazioni più sensibili, può essere anche molto complesso.

Ad ogni istante, il bilancio di potenza deve essere verificato:

$$P_{gen} - P_1 + P_s = 0 \quad (5.1)$$

$$Q_{gen} - Q_1 + Q_s = 0 \quad (5.2)$$

dove:

- P_{gen} e Q_{gen} rappresentano *potenza attiva e reattiva proveniente dal nodo generatore*;
- P_1 e Q_1 rappresentano *potenza attiva e reattiva consumate lato carico ed infine*
- P_s e Q_s *potenza attiva e reattiva proveniente dal sistema di accumulo.*

Il bilancio energetico, per un generico sistema di accumulo, rappresenta il certificato di bontà dell'apparato stesso; infatti, in ogni singola fase operativa, non trovandoci in condizioni ideali, il sistema è caratterizzato da perdite descritte dalla seguente equazione:

$$E_{gen} - \delta E_s - E_1 = 0 \quad (5.3)$$

dove:

- E_{gen} ed E_1 rappresentano rispettivamente *l'energia generata e consumata dal sistema di potenza*;
- δE_s rappresentano le *perdite energetiche* durante le fasi di carica, idle e scarica; quest'ultime possono essere meglio descritte dall'equazione 5.4, dove le perdite di ciascuna fase vengono evidenziate:

$$\delta E_s = \delta E_c + \delta E_d + \delta E_i \quad (5.4)$$

dove δE_c , δE_d , δE_i rappresentano rispettivamente le perdite generatesi durante le fasi di carica, scarica e idle.

In base al rendimento energetico di ogni singola fase, è possibile esprimere una valutazione dell'intero sistema. In figura 5.3 [14] è possibile apprezzare il bilancio energetico di un singolo ciclo di lavoro, fotografato nelle varie fasi:

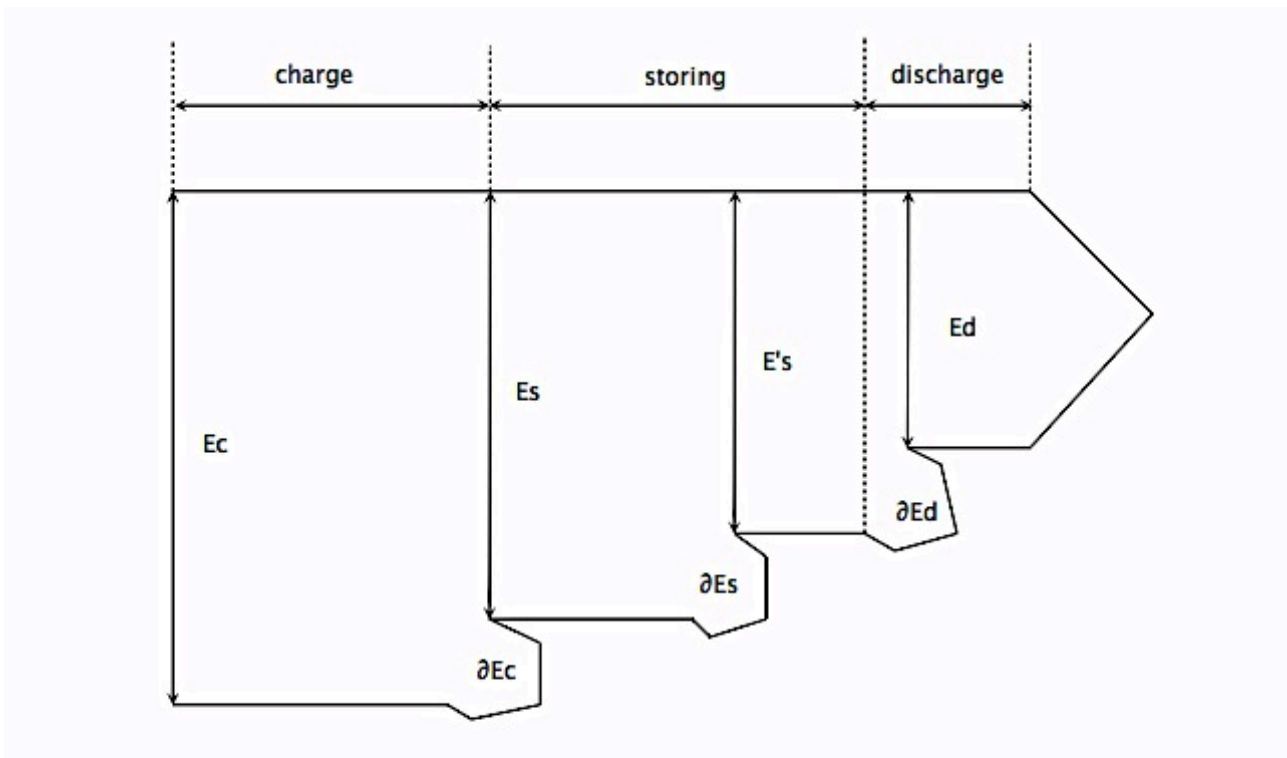


figura 5.3 – rappresentazione del bilancio energetico di un sistema di accumulo.

Ora è possibile definire l'efficienza energetica dell'intero sistema di accumulo ξ_s come il rapporto tra l'energia che il sistema è in grado di trasmettere durante la fase di scarica E_d e l'energia che l'apparato è in grado di incamerare durante la fase di carica E_c :

$$\xi_s = \frac{E_d}{E_c} \quad (5.5)$$

chiaramente, l'efficienza energetica dell'intero impianto è il risultato del prodotto tra i rendimenti di ogni singola fase, come è evidenziato in figura 5.3, e

nelle quali incidono i rendimenti di ogni componente del sistema come convertitori e dispositivo di accumulo.

5.3 CRITERIO ECONOMETRICO PER L'INTRODUZIONE DI UN SISTEMA D'ACCUMULO.

Ai fini dell'implementazione di un sistema di accumulo dell'energia in un generico sistema di potenza, è importante che l'introduzione dello stesso comporti dei benefici dal punto di vista economico oltre che energetico, ai fini di giustificare l'investimento.

A tal proposito si introduce il modello di valutazione econometrico che ne verifica i benefici derivanti dall'investimento, in funzione dei costi da sostenere. In primo luogo è necessario individuare i costi da sostenere, che, per un generico sistema di accumulo, variano in funzione di due fattori:

- *L'energia inteso come capacità accumulabile;*
- *Il picco di potenza che il sistema deve essere in grado di erogare.*

Entrambi questi fattori incidono sulla scelta del sistema di accumulo, inteso come composizione di un PTS, CS, CDCS: sul primo fattore incide sostanzialmente il costo del dispositivo di accumulo e la quantità da acquistare, sul secondo anche il costo dei convertitori e i dispositivi di controllo. Definito il *costo capitale* come C_s , come il costo complessivo dell'investimento, è possibile esprimerlo come:

$$C_s = C_{CS} + C_{PTS} + C_{CDCS} \quad (5.6)$$

dove vengono rispettivamente rappresentati i costi relativi al dispositivo di accumulo (CS), al dispositivo di interfaccia con la rete (PTS) e al dispositivo di controllo (CDCS).

È utile, ai fini di un confronto tra i vari dispositivi, esprimere i costi in funzione dei *costi specifici per unità di capacità energetica e per unità di potenza installata*:

$$C_{CS} = C_e^* E_s \quad (5.7)$$

$$C_{PTS} + C_{CDCS} = C_p^* P_s \quad (5.8)$$

dove

- C_e^* rappresenta il *costo specifico in funzione della capacità energetica* accumulabile del dispositivo di accumulo (in €/kWh);
- C_p^* rappresenta il *costo specifico in funzione della potenza installata* per il convertitore d'interfaccia e il dispositivo di controllo (in €/kW).

In definitiva il costo dell'investimento può essere valutato e pesato come la somma di due contributi, quello relativo alla potenza istallata necessaria e quello relativo al serbatoio di energia necessario, moltiplicati per i relativi costi specifici e può essere scritto nella seguente forma:

$$C_s = C_e^* E_S + C_p^* P_S \quad (5.9)$$

Se il confronto viene effettuato in base alla capacità generata, modalità largamente utilizzata per l'integrazione nei sistemi di potenza, il costo capitale è espresso in funzione della potenza erogabile P_d :

$$\frac{C_s}{P_d} = \frac{C_e^* E_S}{P_d} + \frac{C_p^* P_S}{P_d} \quad (5.10)$$

$$C_s^* = C_e^* t_d + C_p^* K_u \quad (5.11)$$

dove t_d e K_u rappresentano rispettivamente il valore del *tempo di scarica* e il *fattore di utilizzazione dell'impianto* (il rapporto tra la potenza istallata e la potenza utilizzata in fase di scarica)

L'andamento caratteristico di un sistema di accumulo espresso nelle sue fasi operative è rappresentato in figura 5.4 [14].

Definito come Z_s il costo annuale dovuto all'integrazione di un sistema di accumulo, dove i costi operativi comprendono gli oneri dovuti dal capitale prestato, comprensivi d'interessi, costi dovuti all'operatività del sistema, costi di manutenzione e costi dovuti alle perdite energetiche, può essere espresso nella seguente forma, ipotizzando cicli di carica e scarica tutti uguali tra loro:

$$Z_s = RC_s + n_c C_u \delta E_s \quad (5.12)$$

dove

- R rappresenta tutti gli oneri finanziari relativi al capitale investito;
- n_c il numero di cicli di carica-scarica effettuati dal sistema di accumulo durante l'anno;
- C_u il costo specifico dell'energia utilizzata durante il ciclo di carica.

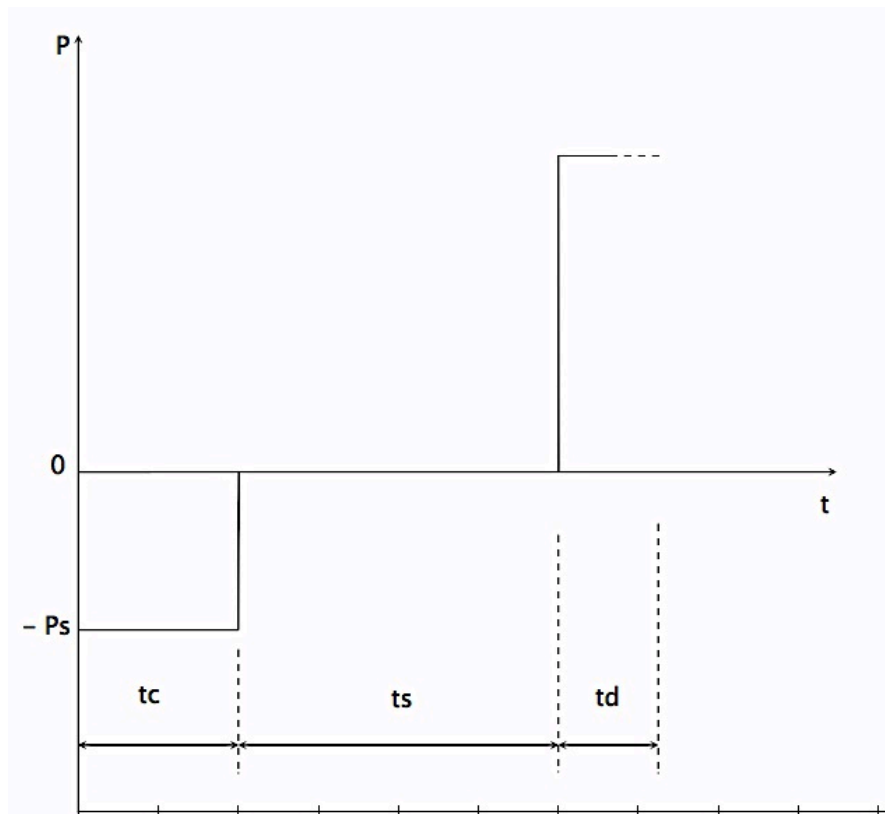


Figura 5.4 – rappresentazione del regime di accumulo di un generico sistema di immagazzinamento dell'energia.

Il modello econometrico di un sistema di accumulo è solitamente utilizzato nella seguente forma, dove ξ_s e ξ_c rappresentano rispettivamente l'efficienza energetica dell'intero sistema e l'efficienza di carica:

$$\frac{Z_c = R(C_e E_s + C_p P_s) + n_c C_u E_s (1 - \xi_s)}{\xi_c} \quad (5.13)$$

che permette di ottimizzare i parametri di potenza installata e energia accumulata, in funzione di un sistema di potenza.

5.4 CRITERIO PROGETTUALE PER L'INTRODUZIONE DI UN SISTEMA D'ACCUMULO.

Per realizzare un sistema d'accumulo a regola d'arte integrando un sistema di potenza, è necessario che questi risponda a determinati requisiti:

- essere in grado di generare l'ammontare di energia richiesta durante un determinato intervallo di tempo per soddisfare la domanda dei carichi;
- essere in grado di coprire la massima richiesta di energia;
- essere sufficientemente flessibile da coprire la minima richiesta;
- essere in grado di coprire la massima richiesta di potenza istantanea dei carichi.

Consideriamo una generica curva di prelievo di potenza dei carichi come quella riportata in figura 5.5 [14], dove viene considerata una curva composta da due livelli di potenza P_{max} e βP_{max} , rispettivamente potenza massima e minima relativa a due intervalli distinti di tempo, comodamente indicati in funzione del periodo complessivo di carico T .

L'energia E_l consumata dal carico rappresentato in figura è presto calcolata:

$$E_l = P_{min}t_{min} + P_{max}t_{max} \quad (5.14)$$

ovviamente la periodicità del carico T rappresentato in figura 5.5 esprime l'andamento della potenza di una giornata, della settimana, di un qualunque intervallo temporale, dove:

$$T = t_{max} + t_{min} \quad (5.15)$$

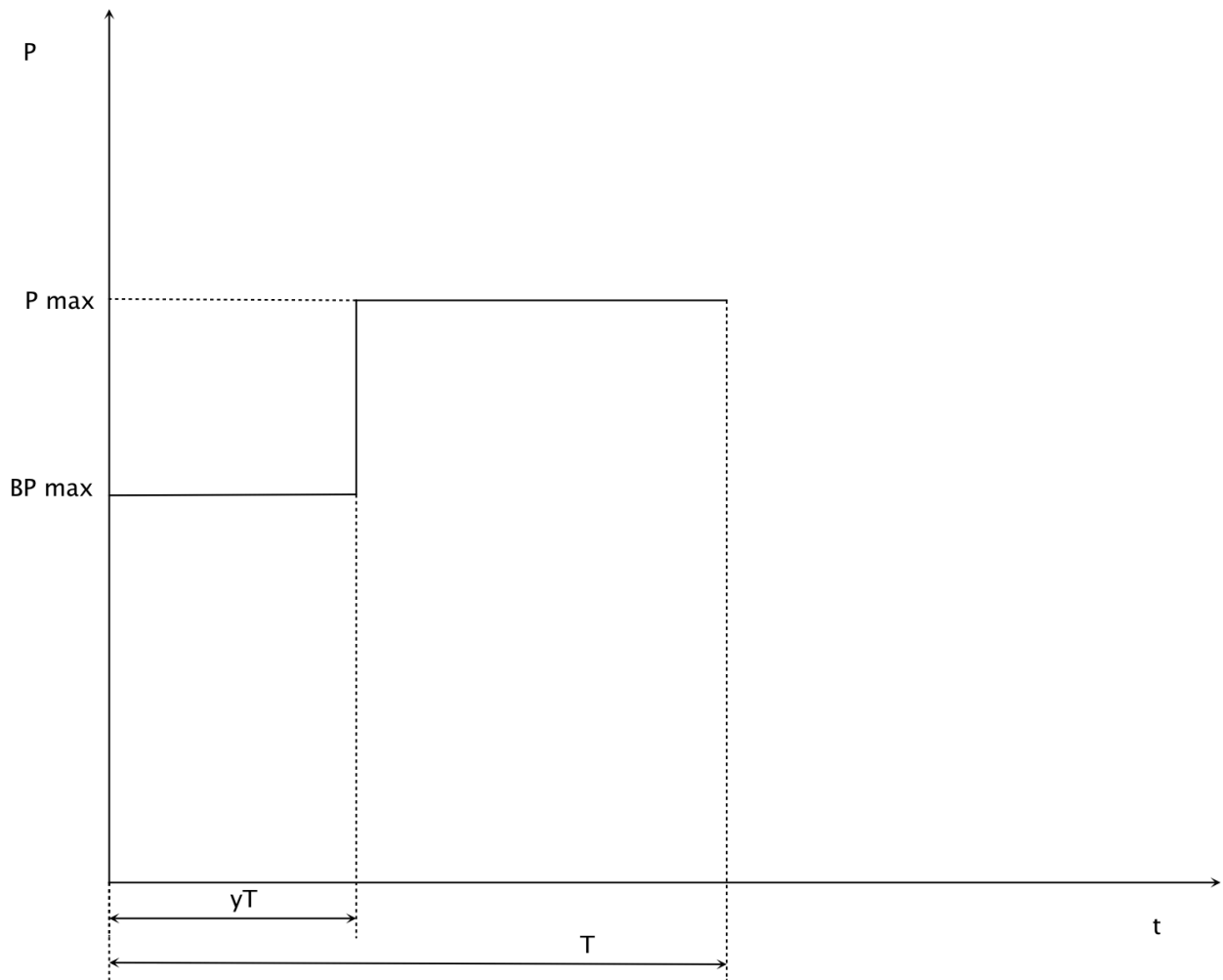


Figura 5.5 – rappresentazione di un modello di carico a due gradini.

$$\beta = \frac{P_{min}}{P_{max}} \quad (5.16)$$

$$\gamma = \frac{t_{min}}{T} \quad (5.17)$$

e dove β e γ rappresentano rispettivamente il *fattore di minimo carico* e il *fattore di durata del carico minimo*.

Il bilancio energetico può essere espresso ora nelle forme:

$$E_l = \beta P_{max} \gamma T + P_{max} (T - \gamma T) \quad (5.18)$$

$$P_{max} = \frac{E_l}{[T (1 + \beta \gamma - \gamma)]} \quad (5.19)$$

è chiaro che l'equazione 5.19, contenente i parametri di energia consumata, fattore di minimo carico e durata del minimo carico, descrive completamente il ciclo di carico e contiene tutte le informazioni tecniche utili ai fini progettuali per l'integrazione di un dispositivo qualunque.

L'equazione di bilancio energetico può essere espressa anche nella forma generale:

$$\sum_{i=1}^n P_i t_i \quad (5.20)$$

mediante la quale è possibile esprimere un generico bilancio energetico come somma di i -esimi prelievi di potenza per i rispettivi intervalli di durata.

Ora è possibile stimare il massimo valore di potenza necessario che dovrà erogare il nostro sistema di accumulo per poter soddisfare la curva di carico, utilizzando la seguente equazione:

$$P_s = (1 - \gamma) P_{max} \quad (5.21)$$

Consideriamo ora due situazioni possibili, ovvero, a seguito di una richiesta di installazione, un'analisi di fattibilità in merito all'introduzione o meno di un sistema di accumulo.

La funzione costo di un sistema di potenza che non prevede la presenza di un sistema di accumulo sarà data da:

$$f(x) = rK_0 + U_0 \quad (5.22)$$

mentre la funzione costo di un sistema di potenza che prevede l'introduzione di un sistema di accumulo sarà data da:

$$f(x_i) = rK_i + U_i \quad (5.23)$$

dove:

- K_0, U_0 rappresentano il *costo del capitale e il costo del combustibile* di un sistema di potenza generico (ad esempio il costo del combustibile di una centrale termoelettrica) sprovvisto di sistema di accumulo;
- K_i, U_i rappresentano il *costo del capitale e il costo del combustibile* di un sistema di potenza generico integrato da un sistema di accumulo;
- dove r rappresenta l'indice di risparmio dovuto all'introduzione di un sistema di accumulo nel sistema di potenza.

Ovviamente la differenza tra le due funzioni se è positiva rappresenta il *costo effettivo* che dovremo sostenere per l'introduzione del sistema di accumulo:

$$\delta f(x) = r(k_i - k_0) + U_i - U_0 \quad (5.24)$$

mediante l'utilizzo della curva di approssimazione a due gradini del carico, integrata dal modello econometrico discusso precedentemente, è possibile esprimere il criterio di fattibilità progettuale per l'installazione di un sistema di accumulo, come segue:

l'introduzione di un sistema di accumulo in un sistema di potenza convenzionale (collegato quindi in derivazione) sarà efficiente se l'indice di efficienza economica ξ_e dell'investimento soddisfa la seguente disequazione:

$$\xi_e > \frac{rK_b^* + K_{fb}\gamma T \frac{df_f(P_h)}{dN_s}}{K_{fb}\gamma T \frac{df_f(P_h)}{dN_s} + \frac{R(K_p - K_{pts} - K_{ctd})\gamma}{(\gamma - 1)}} \quad (5.25)$$

è chiaro che l'efficienza dell'investimento, definita come la soluzione di questa disequazione, è sensibile ai parametri di potenza richiesta (P_h) e al numero di unità di accumulo installate (N_s) e il costo specifico del sistema di accumulo, al costo del carburante della sorgente di potenza, al costo della trasmissione del sistema di potenza e alla forma della curva dell'andamento dei carichi. È stimato che l'efficienza di un sistema deve essere non inferiore al 75% ai fini di un buon tornaconto economico del progetto.

5.5 CONFRONTO TRA DISPOSITIVI DI ACCUMULO.

A prescindere da quanto riportato finora, confrontare i sistemi di accumulo è un'operazione complicata, in primo luogo perché ogni sistema tra quelli studiati implica un metodo differente di immagazzinamento dell'energia (meccanico, elettrochimico, elettrostatico) e poi perché paragonare direttamente dispositivi che impiegano tecnologie così diverse potrebbe non avere troppo senso. Per confrontare i vari dispositivi, è stato necessario selezionare alcuni parametri su cui andare a sviluppare il paragone tra i sistemi studiati nei capitoli precedenti:

- *energia/potenza specifica;*
- *Efficienza energetica del dispositivo;*
- *Numero di cicli di carica/scarica sopportabili dal dispositivo;*
- *Durata in termini di vita, quindi anni;*
- *Condizioni di utilizzo ambientali;*

Per cominciare un primo confronto tra i vari dispositivi analizzati, possiamo affermare che una prima selezione in sede di progettazione la compie involontariamente l'applicazione d'interesse, infatti a seconda della tipologia di servizio che il sistema di accumulo deve svolgere, l'applicazione potrebbe richiedere differenti profili di potenza installata:

- in grado di *coprire un'alta richiesta di potenza*: sistemi più adatti a erogare alti valori di potenza per brevi periodi, come ad esempio i volani e i supercondensatori;

- in grado di *coprire un'alta richiesta di energia*: sistemi più adatti a erogare livelli minori di potenza ma per periodi più lunghi, come le batterie secondarie.

Ipotizziamo di avere due profili di potenza dalle caratteristiche diverse, come ad esempio quelli riportati in figura 5.6:

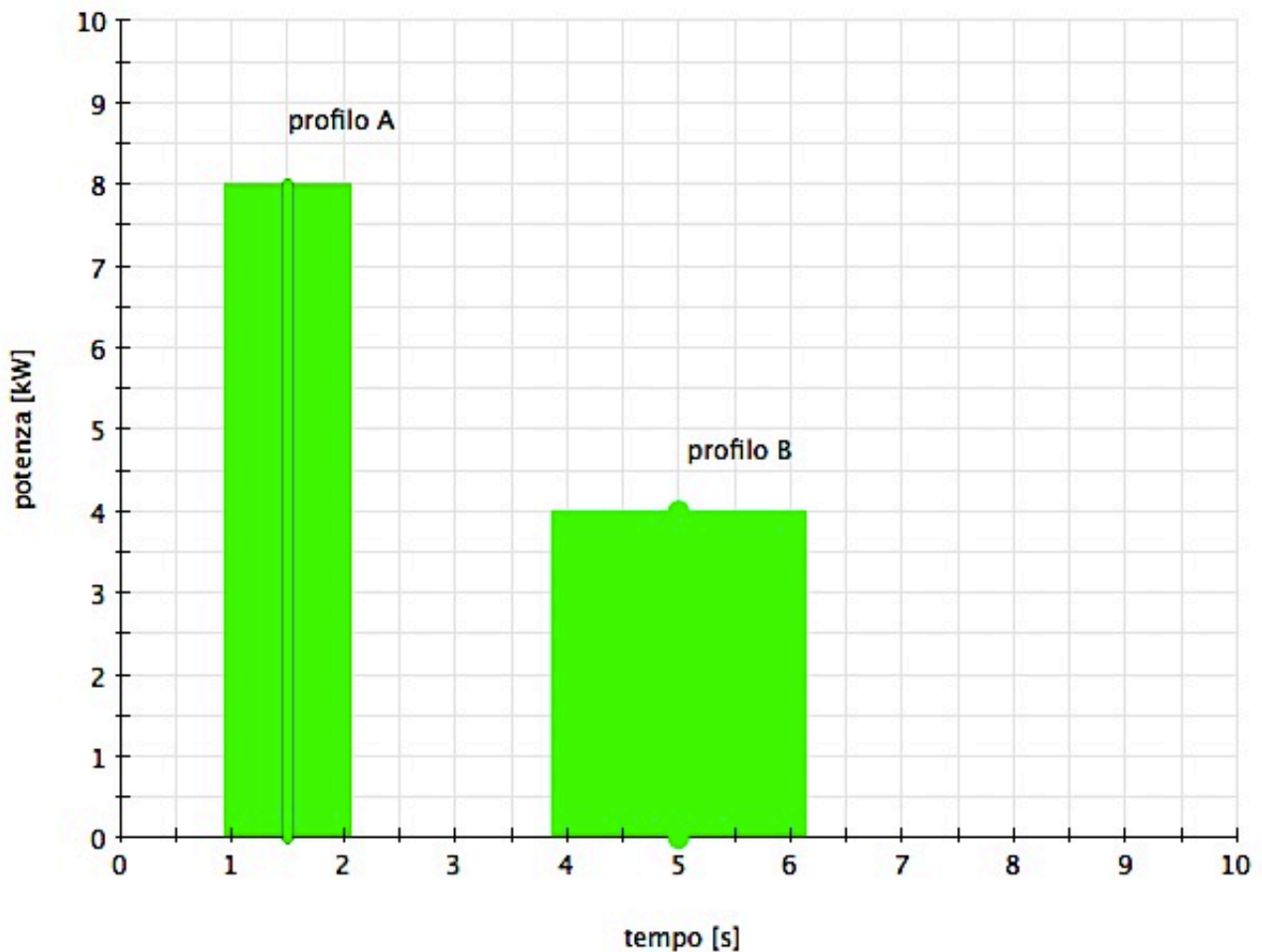


figura 5.6 – rappresentazione di due profili di energia differenti.

L'energia, definita come l'integrale della potenza valutata in un determinato intervallo di tempo, può essere facilmente calcolata, valutando l'area sottesa alle curve. Nel caso espresso in figura 5.4, noi abbiamo due curve dalle caratteristiche differenti: sebbene i due andamenti abbiano valori di potenza e durate diverse, il quantitativo di energia è esattamente lo stesso.

Il profilo energetico A è caratterizzato da un più alto valore di potenza e da una durata inferiore, viceversa il profilo B è caratterizzato da una più lunga durata e da un picco di potenza inferiore. Entrambi i profili energetici sono realizzabili da qualunque dispositivo, ma alcuni si prestano a coprire meglio richieste come quella del profilo A ed altri come quella del profilo B, senza necessariamente ricorrere al sovradimensionamento del sistema di accumulo.

5.6 PARAMETRI A CONFRONTO.

Dopo aver descritto nei primi capitoli il principio di funzionamento di volani, batterie secondarie al piombo e al litio e supercondensatori e dopo aver fornito i concetti base tecnici (applicazioni possibili e parti costituenti) e per la valutazione in sede di progettazione di un generico sistema di accumulo, come il criterio econometrico e il criterio progettuale, possiamo ora mettere a confronto i vari dispositivi di accumulo studiati, in merito alle caratteristiche tecniche e performance di ognuno.

Ogni dispositivo, essendo concettualmente differente dall'altro sia per principio di funzionamento che per caratteristiche tecniche e di impiego, non permette un confronto ideale con qualunque altro.

Affinché sia più facile ed immediato mettere a confronto i vari dispositivi e paragonare punto per punto le caratteristiche degli stessi, ho raccolto i dati analizzati nei capitoli precedenti riguardanti ogni singolo dispositivo e li ho riorganizzati all'interno di un'unica tabella.

Questi dati sono riportati in tabella 5.1, la quale raccoglie informazioni relative a potenza ed energia specifica, efficienza energetica del dispositivo e non del sistema, cicli di carica e scarica, vita utile del dispositivo e condizioni ambientali di impiego. Osservando la tabella, è possibile notare come non siano stati raccolti tutti i dati per qualunque tipologia di accumulo, questo perché batterie ricaricabili, supercondensatori e volani rispondono tutti a principi di funzionamento differenti tra loro e, quindi, mettere a confronto tecniche d'accumulo energetico così diverse è un'operazione che può risultare difficile e per certi versi impropria, concetto già affermato precedentemente.

<i>parametro</i>	<i>lead acid [VLA/VRLA]</i>	<i>lion</i>	<i>supercondensatore</i>	<i>volani</i>
<i>tensione nominale [V]</i>	2		1 ÷ 2,7	
<i>capacità delle celle in commercio [Ah]</i>	1 ÷ 10000	0,1 ÷ 10000	capacità faradica 1 ÷ 5000 F	
<i>potenza specifica [W/kg]</i>	20 ÷ 40 / 70 ÷ 80	200 ÷ 3000	300 ÷ 10000	1000 ÷ 10000
<i>energia specifica [Wh/kg]</i>	15 ÷ 25 / 20 ÷ 40	40 ÷ 180	1 ÷ 10	30 ÷ 600
<i>efficienza energetica [%]</i>	70 ÷ 85	80 ÷ 95	85 ÷ 98	> 98
<i>efficienza amperometrica [%]</i>	80	100		
<i>Autoscarica mensile [%]</i>	1 ÷ 2	<1		
<i>vita attesa DoD 80% [cicli]</i>	800	1500 ÷ 5000	500.000 ÷ 1.000.000	numero di cicli teoricamente infinito, durata 20 anni
<i>regime di scarica tipico [C rate]</i>	C/10 (staz), C/3 (traz)	C/3 2C		
<i>max corrente in scarica e carica [C rate]</i>	10C in scarica, C/4 ÷ 1C in carica	1C ÷ 100C in scarica, C/2 ÷ 10C in carica		
<i>intervallo di temperatura di lavoro [°C]</i>	-20 ÷ 40 (batt carica), 0 ÷ 60 (batt compl. scarica)	-30 ÷ 60 in scarica, 0 ÷ 60 in carica	-40 ÷ 65	-20 ÷ 40

Tabella 5.1 – parametri e performance dei dispositivi di accumulo a confronto.

Per poter analizzare e confrontare ancora meglio i vari dispositivi studiati in merito ai dati prima forniti, ho pensato di suddividere la tabella 5.1 in quattro sotto-tabelle suddividendo il confronto su vari punti, analizzandoli separatamente e fornendo singole valutazioni.

Partiamo da un'analisi in termini energetici dei vari dispositivi. La tabella 5.2 riassume le caratteristiche di *potenza specifica e energia specifica* di batterie al piombo, litio-ioni, supercondensatore e volani:

parametro	lead acid [VLA/VRLA]	lion	supercondensatore	volani
potenza specifica [W/kg]	20 ÷ 40 / 70 ÷ 80	200 ÷ 3000	300 ÷ 10000	1000 ÷ 10000
energia specifica [Wh/kg]	15 ÷ 25 / 20 ÷ 40	40 ÷ 180	1 ÷ 10	30 ÷ 600

Tabella 5.2 – confronto tra i dispositivi in merito a potenza ed energia specifica.

Osservando i dati riportati in tabella è possibile apprezzare immediatamente come ci sia un'incredibile differenza in termini di potenza istantanea sviluppabile dal ciascun dispositivo a parità di peso.

Per ipotesi, prendiamo in considerazione un supercondensatore o un volano, la cui potenza specifica è di 5000 [W/kg], come parte principale di un sistema in grado di compensare i cali di tensione (compensatori statici o rotanti), il cui dispositivo di accumulo ha una potenza nominale $P_n = 10 \text{ kW}$. Il calcolo è presto fatto:

$$P_n^{disp} = P_{spec}^{disp} \times m \quad (5.26)$$

$$m_{sc} = \frac{P_n^{sc}}{P_{spec}^{sc}} = \frac{10 \text{ kW}}{5 \frac{\text{kW}}{\text{kg}}} = 2 \text{ kg} \quad (5.27)$$

$$m_{vol} = \frac{P_n^{vol}}{P_{spec}^{vol}} = \frac{10 \text{ kW}}{5 \frac{\text{kW}}{\text{kg}}} = 2 \text{ kg} \quad (5.28)$$

$$m_{bp} = \frac{P_n^{bp}}{P_{spec}^{bp}} = \frac{10 \text{ kW}}{0,08 \frac{\text{kW}}{\text{kg}}} = 125 \text{ kg} \quad (5.29)$$

Ci accorgiamo immediatamente che per un sistema dotato di *batterie al piombo*, soddisfare le esigenze di un'applicazione in potenza come può essere quella di un compensatore statico, implica un massiccio impiego di batterie ricaricabili. Il risultato dimostra che, nella migliore delle ipotesi, ovvero quella di impiegare batterie al piombo VRLA con $P_{spec} = 80 \text{ W/kg}$, abbiamo bisogno di un corrispettivo di 125 kg di celle, ipotizzando chiaramente di non avere problemi di ingombro, altrimenti quest'ultima risulta una soluzione inapplicabile.

Per quanto riguarda le *batterie agli ioni di litio*, la differenza, seppur presente, non è così accentuata. Effettuando lo stesso calcolo utilizzato per le VRLA, il valore della massa utilizzata per soddisfare la medesima applicazione si riduce notevolmente in un range compreso tra $3,3 \div 50 \text{ kg}$ a seconda della potenza specifica della batteria al litio impiegata.

Proviamo ora, applicando lo stesso ragionamento, a valutarne l'ammontare di energia accumulabile, prendendo in considerazione la medesima applicazione:

$$E_{acc}^{disp} = E_{spec}^{disp} \times m \quad (5.30)$$

in tabella 5.3 sono stati organizzati i risultati ottenuti prendendo in considerazione i valori di P_{spec} di ogni dispositivo utilizzati per il precedente calcolo, in modo da fornire una panoramica esaustiva dello studio fatto finora.

<i>parametro</i>	<i>lead acid [VLA/VRLA]</i>	<i>lion</i>	<i>supercondensatore</i>	<i>volani</i>
<i>potenza applicazione [W]</i>	10000	10000	10000	10000
<i>potenza spec. disp. [W/kg]</i>	80	3000	$300 \div 10000$	$1000 \div 10000$
<i>massa [kg]</i>	125	3,3	2	2
<i>energia spec. disp. [Wh/kg]</i>	40	180	10	600
<i>energia acc. Sist. [Wh]</i>	$2500 \div 4600$	600	20	1200

Tabella 5.3 – confronto in merito ad energia accumulabile tra sistemi di accumulo di 10 kW, composti da dispositivi diversi.

Come è possibile apprezzare dalla tabella 5.3, i risultati ottenuti indicano che le batterie ricaricabili al piombo sono in grado di immagazzinare una maggiore quantità di energia, se paragonate per un'applicazione di pari potenza erogabile, rispetto ai volani e ai supercondensatori e, di conseguenza, una capacità di erogazione superiore, intesa come autonomia temporale.

In conclusione, siamo di fronte, come accennato nel capitolo precedente, a dispositivi che meglio si prestano per coprire:

- *richieste di potenza*, come nel caso di volani e supercondensatori, e quindi più adatti a soddisfare applicazioni di questo tipo, come i compensatori statici e rotanti per sopperire a cali e buchi di tensione, come il *profilo A* mostrato nella fig. 5.6;
- *richieste di energia*, come nel caso di batterie al piombo e batterie al litio e quindi più adatti a soddisfare applicazioni di questo tipo (anche se quest'ultime hanno avuto una massiccia penetrazione anche in applicazioni di potenza), come la trazione per i veicoli ibridi oppure come sorgente di energia per sistemi ausiliari;

il diagramma che meglio rappresenta i risultati ottenuti è il diagramma di Ragone illustrato in figura 5.7, dove sono schematizzate le caratteristiche dei dispositivi di accumulo in funzione della loro energia specifica, potenza specifica e autonomia.

Nel diagramma rappresentato si può osservare come dispositivi quali i supercondensatori e i volani abbiano delle caratteristiche che meglio si sposano per coprire alti picchi di potenza senza la necessità di sovradimensionare il sistema, come nel caso di utilizzo di batterie ricaricabili come le VRLA o come in parte anche le Litio-ioni. Discorso inverso si può evidentemente fare nel caso dovessimo progettare un sistema che deve essere in grado di fornire grossi quantitativi di energia caratterizzati da periodi più lunghi.

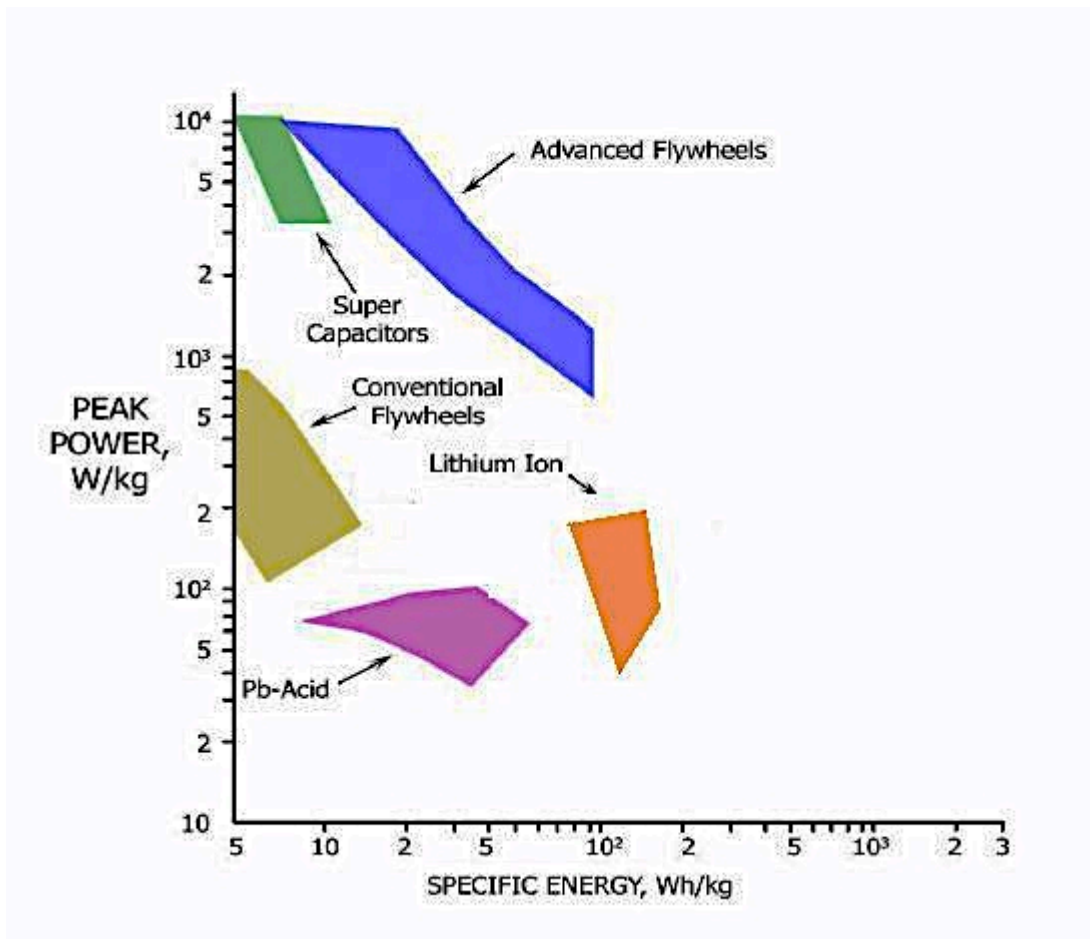


figura 5.7 – rappresentazione del diagramma di Ragone.

Una volta confrontati i vari dispositivi in merito alle loro caratteristiche di potenza specifica e energia specifica, è possibile valutare la loro *efficienza energetica*, intesa come rapporto fra energia erogabile dal dispositivo e energia necessaria per raggiungere la piena carica.

Per analizzarne le differenze, sono stati estrapolati i dati raccolti in tabella 5.1 in merito all'efficienza energetica ed evidenziati separatamente in tabella 5.4:

<i>parametro</i>	<i>lead acid [VLA/VRLA]</i>	<i>lion</i>	<i>supercondensatore</i>	<i>volani</i>
<i>efficienza energetica [%]</i>	70 ÷ 85	80 ÷ 95	85 ÷ 98	> 98

Tabella 5.4 – valori relativi all'efficienza energetica dei dispositivi a confronto.

Dall'analisi di questi valori è evidente come i *volani* abbiano un rendimento energetico interno maggiore rispetto a quello degli altri dispositivi: questo risultato è dovuto principalmente al fatto che la massa del volano ruota ad altissima velocità, in un box di contenimento, in assenza di aria, riducendo le perdite per attrito solo al contatto tra l'albero e i cuscinetti; nell'eventualità che il sistema sia dotato di un volano a cuscinetti magnetici, come per i dispositivi ad altissima velocità, le uniche perdite risultano essere quelle per effetto joule, relative al riscaldamento degli avvolgimenti dei cuscinetti magnetici dovute al passaggio di corrente.

L'altro dispositivo dal rendimento energetico elevato è il *supercondensatore*; questo, considerato alla stregua di un componente elettronico, possiede un elevato valore di efficienza energetica, poiché, il processo di immagazzinamento ed erogazione dell'energia, non è legato a reazioni di ossido-riduzione degli elettrodi, come accade invece per le batterie tradizionali, di conseguenza, non essendo un processo dissipativo di alto livello, il rendimento energetico dei supercondensatori è molto elevato.

Introducendo le motivazioni legate all'alta efficienza energetica dei supercondensatori, abbiamo spiegato anche i motivi per il quale il rendimento delle batterie al piombo e delle batterie al litio è decisamente inferiore, infatti il processo di conversione dell'energia chimica in energia elettrica è un processo altamente dissipativo oltre che erosivo, che comporta oltre che al consumo di materiale attivo relativo agli elettrodi, anche l'evaporazione di elettrolita. Di fatti *i centri di Ricerca e Sviluppo* cercano costantemente di concentrare i propri sforzi sullo sviluppo di materiali e composti per elettrodi ed elettroliti in grado di limitare l'effetto dissipativo dovuto alle reazioni di ossido-riduzione.

Un altro parametro a cui far riferimento per effettuare un confronto è sicuramente la vita utile del dispositivo, inteso come numero di cicli di carica e scarica effettuabili dallo stesso.

Durante la progettazione di un sistema di accumulo, oltre alla valutazione energetica relativa alla *potenza nominale* del sistema, in relazione alla capacità (Ah) intesa come autonomia, è necessaria un'analisi della vita utile del dispositivo di accumulo. Infatti, per un'adeguata valutazione tecnico-economica dell'investimento da operare è necessario riportare:

- *il numero di cicli di lavoro* a cui l'applicazione è soggetta mediamente al giorno;
- *il numero di cicli operativi sostenibili* dal dispositivo;

- quantificare economicamente la portata dell'investimento, calcolando il capitale iniziale, l'ammontare del prestito, l'ammontare degli oneri finanziari, il calcolo degli ammortamenti;

associando tutti questi fattori è possibile quantificare il *costo specifico dell'opera in funzione della potenza/energia impegnata e del numero di cicli di lavoro* [$\text{€}/(\text{kW}\times\text{n})$], verificando quindi entro quanto tempo avviene il ritorno economico e quale sia il dispositivo economicamente più conveniente.

In tabella 5.5 sono riportati i dati raccolti in merito alla vita utile, intesa come numero di cicli di lavoro, effettuabile da ogni dispositivo:

<i>parametro</i>	<i>lead acid [VLA/VRLA]</i>	<i>lion</i>	<i>supercondensatore</i>	<i>volani</i>
<i>vita attesa, per le batterie DoD 80% [cicli]</i>	800	1500 ÷ 5000	500.000 ÷ 1.000.000	numero di cicli teoricamente infinito, durata 20 anni

Tabella 5.5 – confronto tra il numero di cicli operativi eseguibili da ogni dispositivo.

Dai dati riportati in tabella ne consegue come il dispositivo intrinsecamente più longevo sia il volano, proprio grazie alla riduzione o nel migliore dei casi (volano a cuscinetti magnetici) all'assenza di attrito, per la rotazione della massa all'interno di un box sottovuoto a tenuta stagna; di contro, le batterie, proprio a causa del loro principio di funzionamento, le reazioni di ossido-riduzione, hanno una vita piuttosto limitata, soprattutto legata al numero di cicli operativi e alle sollecitazioni (intese come cambiamenti repentini di fasi operative) a cui il sistema è soggetto.

Il supercondensatore, non solo per la tipologia di prestazioni energetiche che può sostenere, ma anche per l'elevato numero di cicli lavoro che può operare, può essere paragonato e confrontato per le medesime applicazioni al volano.

Infine, altro aspetto da valutare durante la fase progettuale, è la condizione operativa nella quale il sistema deve operare ovvero un'analisi delle condizioni ambientali e di temperatura.

In tabella 5.6 sono riportati i range di temperatura all'interno dei quali i dispositivi garantiscono un adeguato funzionamento:

<i>parametro</i>	<i>lead acid [VLA/VRLA]</i>	<i>lion</i>	<i>supercondensatore</i>	<i>volani</i>
<i>intervallo di temperatura di lavoro [°C]</i>	-20 ÷ 40 (batt carica), 0 ÷ 60 (batt compl. scarica)	-30 ÷ 60 in scarica, 0 ÷ 60 in carica	-40 ÷ 65	-20 ÷ 40

Tabella 5.6 – dati relativi ai range di temperatura sostenibili dai vari dispositivi.

Da quanto emerge dai dati riportati in tabella, il volano è il dispositivo più sensibile o meglio meno duttile, infatti per molte applicazioni sono previsti sistemi di condizionamento della temperatura.

Per quanto riguarda le batterie, i dati forniti evidenziano dei regimi di temperatura differenti sia a seconda della fase operativa in cui ci troviamo, sia a seconda delle condizioni di carica in cui opera:

- *batterie al piombo*: quando la batteria è completamente scarica la temperatura minima di lavoro è 0 °C, perché l'elettrolita è composto quasi totalmente d'acqua e quindi al di sotto di tale temperatura siamo a rischio congelamento; inoltre, il sistema è solitamente dotato di un dispositivo di ventilazione, in grado di limitare l'accumulo di idrogeno;
- *batterie al litio*: le celle con elettrodi in grafite permettono la carica e la scarica a temperature inferiori a 0 °C, mentre l'anodo in titanato di litio garantisce un intervallo di temperatura più ampio; inoltre, la presenza di sistema di condizionamento è opzionale per qst celle, anche se la presenza di tale dispositivo è molto utile;

Il dispositivo che risente meno della temperatura del sistema è sicuramente il supercondensatore, il cui range di lavoro è indipendente sia dalla fase operativa, sia dal livello di carica in cui si trova il dispositivo.

Per concludere l'analisi relativa alle prestazioni di ogni singolo dispositivo, sono raggruppati in tabella 5.7 i vantaggi, gli svantaggi e la direzione verso la quale i settori di ricerca e sviluppo stanno svolgendo le proprie ricerche:

parametro	lead acid [VLA/VRLA]	lion	supercondensatore	volani
vantaggi	economica, tecnologicamente matura, materiale abbondante	alta energia e potenza specifica, rendimento energetico molto elevato, prestazioni indipendenti dalla temperatura	manutenzione e peso ridotti, semplicità di gestione e manutenzione, costi relativamente contenuti	alta potenza specifica, sicurezza ed affidabilità, alto rendimento energetico, lunga vita del sistema
svantaggi	vita attesa breve, bassa potenza ed energia specifica, produzione di idrogeno, prestazioni fortemente dipendenti dal regime di lavoro e dalla temperatura, rendimento energetico basso, difficoltà di misurare lo stato di carica	necessità di un BMS per gestire la batteria in sicurezza, con aumento dei costi, la maggior parte delle tipologie non possono essere caricate a bassa temperatura	autonomia ridotta, SC con elettroliti organici sono infiammabili irritanti e corrosivi	bassa modularità, bassa energia specifica
R & S	nuovi drogaggi che permettono un miglioramento delle prestazioni	materiali elettrodici ed elettrodi meno costosi e più sicuri	nuovi materiali per elettrodi, riduzione dei costi per elettroliti solidi	Sviluppo di nuovi materiali per la composizione del volano

Tabella 5.6 – sintesi dei vantaggi, svantaggi e direzioni di ricerca relative ai dispositivi studiati.

Tra i vantaggi che emergono per ogni tipologia, sicuramente il fatto che per le batterie al piombo la tecnologia sia considerata matura le rende particolarmente congeniali ed è questo sicuramente il motivo della loro larga diffusione, oltre alla loro economicità dovuta alla larga presenza di piombo in natura; di contro il loro peggior difetto è la breve durata di vita e prestazioni limitate.

Le batterie al litio rappresentano oggi giorno la migliore alternativa alle batterie al piombo, poiché le performance sono di gran lunga migliori, e la vita attesa è più alta; di contro il prezzo è sicuramente meno accessibile, poiché i materiali che compongono gli elettrodi sono decisamente costosi.

Per quanto riguarda i supercondensatori, il più grosso vantaggio è la compattezza e il limitato ingombro in relazione alle alte prestazioni del dispositivo, ma soprattutto ad una limitata attività manutentiva; di contro il dispositivo ha un'autonomia ridotta ed è composto da materiali pericolosi.

Il volano infine, adatto per applicazioni di alta potenza come i supercondensatori, ha il vantaggio di avere un rendimento elevatissimo ed una vita utile teoricamente infinita; di contro ha il difetto della bassa modularità e difficoltà ad integrazioni per problemi di ingombro.

CONCLUSIONI

Da quanto emerso dalla mia ricerca, volta allo studio dei principi di funzionamento, caratteristiche costruttive e performance dei dispositivi di accumulo, è possibile sicuramente affermare come ognuno di questi possieda le caratteristiche ideali per svolgere una funzione di accumulo energetico; ma è altrettanto vero come la vastità dei campi applicativi in cui è possibile l'impiego di questi dispositivi, compie una prima selezione in sede di progettazione.

Riassumendo quanto analizzato, possiamo affermare come i volani, per le loro caratteristiche di performance in merito all'alta potenza che sono in grado di erogare e alla loro discreta quantità di energia accumulabile/erogabile, alla loro efficienza energetica e alla loro durata di vita, (ricordo che quest'ultima è indipendente dal numero di cicli di lavoro, ma è garantita per 20 anni) siano il dispositivo di accumulo con prospettive future migliori, su cui si è focalizzata la lente di ingrandimento dei più importanti istituti di ricerca soprattutto per quanto riguarda le applicazioni stazionarie ed alcune applicazioni mobili di alta potenza, come quelle spaziali.

Per le medesime applicazioni sono adatti anche i supercondensatori, i quali offrendo come punti di forza semplicità, peso e volume ridotti, con ridotti costi manutentivi, offrono una valida alternativa all'impiego dei volani e, soprattutto per le applicazioni non stazionarie, come la frenatura a recupero di autobus, automobili ibride ed elettrotreni, sono considerati il dispositivo più adatto.

Per le applicazioni stazionarie, invece, una valida alternativa ai volani e ancor di più alle tradizionali batterie al piombo (il cui punto di forza è rappresentato sostanzialmente dalla maturità della tecnologia e dal costo contenuto), è rappresentata dalle batterie LI/ion, le quali possiedono delle caratteristiche di alta potenza specifica e alta energia, rendimento energetico molto elevato e prestazioni indipendenti dalla temperatura. Le batterie al Litio offrono, quindi, una caratteristica potenza energia intermedia tra quella dei volani e quella delle batterie, rappresentando un ottimo compromesso tra le due, risultando una soluzione validissima sia per applicazioni stazionarie che non.

Concludendo, in molti casi, a seconda dell'applicazione a cui è finalizzato il nostro sistema, al fine di sopperire a richieste di potenza, di energia, di flessibilità e modularità del sistema nel rispetto di una politica di contenimento dei costi, è consigliato anche l'utilizzo simultaneo di più dispositivi, diversi tra loro, di modo da non dover sovradimensionare il sistema per sopperire alle richieste dell'utenza.

Riferimenti:

- [1] “Kinetic electricity storage”; autori Hardi Hoimoja, Madis Lehtla, Tallin univervity of technology; pubblicazione di IEEE.
- [2] “Uninterruptible power supplies and active filters flywheels for UPS application”, CRC Press LLC.
- [3] “A review of technology developments in flywheel attitude control and energy trasmission systems”; autori Vit Babuska, Scott Beatty, Jerry Fausz, Brett deBlonk; pubblicazione di IEEE.
- [4] “past, present and 21st century projections”; autore Jack G. Bitterly, U.S. Flywheel systems.
- [5] “the latest development of the M/G for the flywheel energy storage system”; autore Sun Feng, Yu yali.
- [6] “Understanding batteries”; autore R. M. Dell, D.A.J. Rand.
- [7] “Valve regulated lead acid batteries”; autore D.A.J. Rand.
- [8] “Lithium ion batteries: fundamentals and performance”; autore M. Wakihara, O. Yamamoto.
- [9] “EPRI storage report rastler”; pubblicato da ESA.
- [10] “Battery reference book”; autore T.R. Crompton.
- [11] “Understanding batteries”; autori R. M. Dell, D.A.J. Rand.
- [12] “promozione delle elettrotecnologie innovative per usi finali”; pubblicato da RSE-ENEA.
- [13] “Nanotubi economici per ultracondensatori”; edizione Technology review Italia, pubblicato da MIT.
- [14] “Energy storage for power systems”; autore A.G. Ter-Gazarian