POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Elettrica

STATO DELL'ARTE DEGLI ACCUMULATORI ELETTROCHIMICI E DELLA LORO MODELLIZZAZIONE

Tesi di Laurea Specialistica di:

Lipreri Luca Matr.: 750539

Relatore: Prof. Enrico Tironi

Anno Accademico: 2011/2012

STATO DELL'ARTE DEGLI ACCUMULATORI ELETTROCHIMICI E DELLA LORO MODELLIZZAZIONE

di

Luca Lipreri

Ringrazio il Dipartimento di Elettrotecnica del Politecnico di Milano per la formazione che mi è stata offerta e le nozioni acquisite in questa mia crescita professionale.

Un particolare e doveroso ringraziamento và al Professor Enrico Tironi per avermi permesso di svolgere questo lavoro, ed avermi affiancato con disponibilità nella sua realizzazione a compimento del mio percorso di studi.

Sommario

1 Introduzione 7

1.1 Metodologie di accumulo 13

1.1.1 Accumulo idraulico 13

1.1.2 Accumulo di aria compressa 14

1.1.3 Accumulo di energia cinetica 16

1.1.4 Accumulo in campi magnetici 17

1.1.5 Accumuli in campi elettrici 18

1.1.6 Accumulo in celle elettrochimiche 20

2 Funzionamento di una pila chimica 23

2.1 La pila Daniel 25

3 Tipologie di pile 27

3.1 Piombo acido 28

3.1.1 La chimica della pila al piombo acido 29

3.1.2 Caratteristiche 30

3.1.3 VRLA 30

3.2 Ioni di litio 31

3.2.1 Materiali per la costruzione del'anodo 33

3.2.2 Materiali per la costruzione del catodo 34

3.2.3 Materiali per l'elettrolita 35

3.2.4 Chimica della pila agli ioni di litio 36

3.2.5 Caratteristiche 37

3.3 Nichel cadmio 37

3.3.1 Chimica delle celle al nichel cadmio 38

3.3.2 Caratteristiche 39

3.4 Nichel metallo idruro 39

3.4.1 Chimica delle celle nichel metallo idruro 40

3.4.2 Caratteristiche 41

3.5 Z.E.B.R.A. 41

3.5.1 Chimica della cella $Na - NiCl2$ 43

3.5.2 Caratteristiche della cella Z.E.B.R.A. 44

3.6 Celle a combustibile 45

3.6.1 La chimica della cella a combustibile 46

3.6.2 Caratteristiche della cella a combustibile (17) 47

3.7 Confronto tra le celle commerciali 47

3.7.1 Energia specifica 48

3.7.2 Densità di energia 49

3.7.3 Inquinamento da gas serra 51

3.7.4 Efficienza 51

3.7.5 Conclusioni 55

3.8 Possibili sviluppi futuri 57

3.8.1 Redox Flow battery 59

3.9 Diagramma di Ragone 64

4 Impedance spectroscopy 67

4.1.1 Vantaggi e svantaggi 72

4.2 Descrizione dello strumento 74

4.2.1 Parte di potenza 74

4.2.2 Parte di misura 75

4.2.3 Taratura del regolatore 75

4.3 Risultati 76

5 Modellizzazione della cella in esame 79

5.1 Elementi 79

5.1.1 Resistenza 80

5.1.2 Capacità 81

5.1.3 Induttanza 84

5.1.4 Warburg Element 85

5.1.5 CPE 90
5.1.6 Bounded Warburg Element 92
5.1.7 Bounded CPE Element 94
5.2 Modelli investigativi 95
5.2.1 RC serie 96
5.2.2 RQ serie Zark Element 97
5.2.3 Rs (ZF C) 98
5.2.4 Rs (ZF Q) 99
5.2.5 Cella di Randles 100
5.2.6 Voigt 102
5.2.7 Maxwell 103
5.2.8 Ladder 103
6 Stato di carica 104
6.1 Metodi per investigare lo stato di carica 105
6.1.1 Test di scarica 106
6.1.2 Conteggio degli ampere ora 106
6.1.3 Misura delle proprietà fisiche dell'elettrolita 108
6.1.4 Tensione a vuoto 109
6.1.5 Filtro di Kalman 109
6.1.6 Elecrtochemica Impedance Spectroscopy 110
6.2 EIS per la determinazione dello stato di carica 111
7 Conclusioni 114
8 Bibliografia 116

Questa tesi si pone come scopo lo studio degli accumulatori elettrochimici, e della loro modellizzazione.

In particolare i capitoli dal primo al terzo hanno lo scopo di analizzare la storia e approfondire la chimica e le caratteristiche prestazionali degli accumulatori elettrochimici attualmente disponibili sul mercato, ma soprattutto la curiosità è rivolta a quelli ipotizzati sulle nuove e più innovative tecnologie e soluzioni ad oggi ancora allo studio ma con un grosso potenziale in un imminente futuro.

I capitoli dal quarto al sesto sviluppano la modellizzazione degli accumulatori elettrochimici al fine di conoscerne in dettaglio le caratteristiche , prestazioni e le capacità ottimizzandone la gestione dei parametri di carica e scarica, studiando elementi e circuiti che permettono il passaggio dalla fisica della cella alla modellizzazione tramite la risposta in frequenza.

1 Introduzione

L'energia elettrica ad oggi è capillarmente distribuita sul nostro territorio, ogni cosa attorno a noi utilizza, principalmente o marginalmente, energia elettrica, lo stesso motore a combustione interna senza la scarica elettrica attraverso le candele di accensione non funzionerebbe. Il motivo per cui l'energia elettrica si è diffusa così tanto e così rapidamente è la sua versatilità. È un'energia che è facile da trasportare[1], pensiamo ad esempio ad una lavatrice, sarebbe improponibile metterla in rotazione tramite giunti cardanici provenienti da centri di produzione di energia cinetica. L'energia elettrica è un'energia versatile, facilmente trasformabile in altre forme energetiche. Queste due proprietà sono strettamente correlate. L'avanzamento tecnologico nel trasporto ha forzato un avanzamento tecnologico nella ricerca di macchine per la trasformazione.

Durante la prima rivoluzione industriale (1760-1830) in Inghilterra fu il vapore il mezzo di trasporto dell'energia, che veniva creata in locali appositi e trasportata nella fabbrica nei punti in cui l'energia era richiesta; l'energia prevalentemente richiesta era in forma meccanica, all'illuminazione erano dedicate lampade ad olio o a gas che sfruttavano l'effetto visivo della combustione. La svolta si ebbe con Thomas Edison che nel 1880 convertì l'energia cinetica, proveniente ad una macchina a vapore, in energia elettrica a corrente continua, impiegata per l'illuminazione pubblica di New York. Sulla scia di questa invenzione comparirono le prime applicazioni in Europa, prima in Inghilterra, con l'illuminazione dell'Holborn Viaduct nel 1882, successivamente in Italia(1) con la famosa centrale di Santa Radegonda (1883) che provvedeva ad illuminare la zona del Duomo, della Galleria e di Pizza della Scala utilizzando 4800 lampade e una potenza di 350kW. A differenza di quanto avvenuto in Inghilterra, nell'applicazione italiana, vi furono le prime richieste da clienti privati: i locali che si affacciano sui portici e il Teatro alla Scala.

[1] Presenta ottimi rendimenti.

Da quel momento iniziò in Italia l'espansione e la crescita del sistema elettrico, con la realizzazione delle prime centrali idroelettriche e i conseguenti gruppi di conversione per interfacciare i due sistemi, visto che la potenza delle centrali idroelettriche era generata in corrente alternata.

Prima dell'istituzione di ENEL il settore elettrico italiano era caotico, più sistemi privati a diverse frequenze e tensioni. con l'istituzione di ENEL avvenne l'unificazione e l'uniformazione del settore. La principale fonte energetica, allora, era l'energia idroelettrica, si sfruttavano i salti d'acqua presenti sul nostro territorio. Mentre la domanda energetica del paese saliva i salti d'acqua economicamente sfruttabili decrescevano: questo impose la costruzione di centrali termoelettriche alimentate con combustibili fossili. Nella prossima sezione vedremo dei grafici che ci mostreranno come il mondo elettrico si modificò e a quali valori siamo giunti.

I grafici che mostreremo in questa sezione hanno tutti come data d'inizio il 1963 primo anno in cui ENEL, allora unico fornitore e distributore di energia elettrica, iniziò il suo operato dopo la sua istituzione il 6 dicembre 1962.

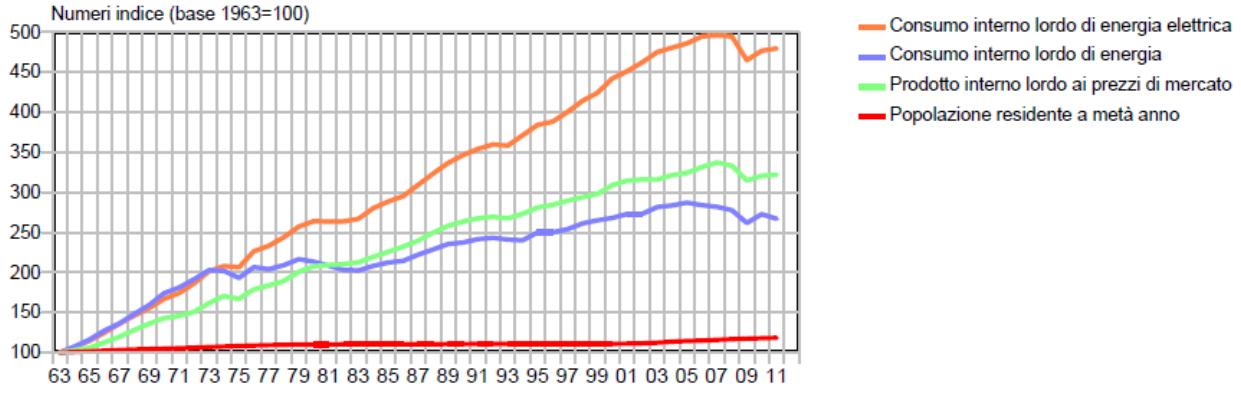


Figura 1-1 Consumo lordo di energia

La prima cosa che possiamo vedere dal grafico in Figura 1-1 è la flessione avvenuta negli anni compresi tra 2008 e 2010 , sintomo della crisi economica che il nostro paese stava

subendo. Va evidenziato che il consumo di energia elettrica nel nostro Paese, oltre all'esempio appena citato, poche volte ha subito delle flessioni, ma al contrario è sempre cresciuto in modo proporzionale al P.I.L.. Le principali eccezioni alla crescita del consumo di energia elettrica le possiamo identificare nelle crisi energetiche del 1973 e 1979, dovute principalmente al petrolio, fonte di energia fondamentale per il nostro paese.

Il consumo interno lordo di energia, è pari a 348.302 GWh(2), con una crescita del 0.6% rispetto all'anno precedente (2010) pari a 346.223 GWh.

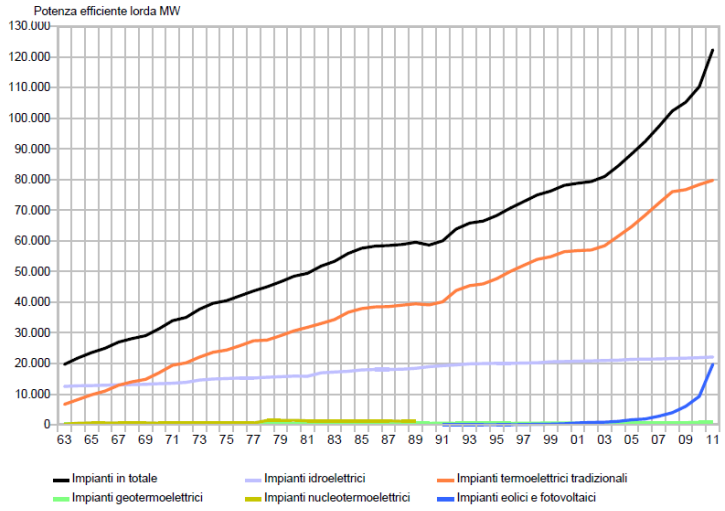


Figura 1-2 potenza installata nel tempo, suddivisa per combustibile

Come mostra la Figura 1-2 l'energia in Italia deriva prevalentemente da fonti non rinnovabili; questo ci fa capire quanto il nostro sistema energetico sia dipendente dal prezzo e dalla presenza di combustibili fossili, che come sappiamo, hanno una disponibilità limitata sul pianeta e di cui, tra l'altro, il nostro paese non ne possiede di significativi.

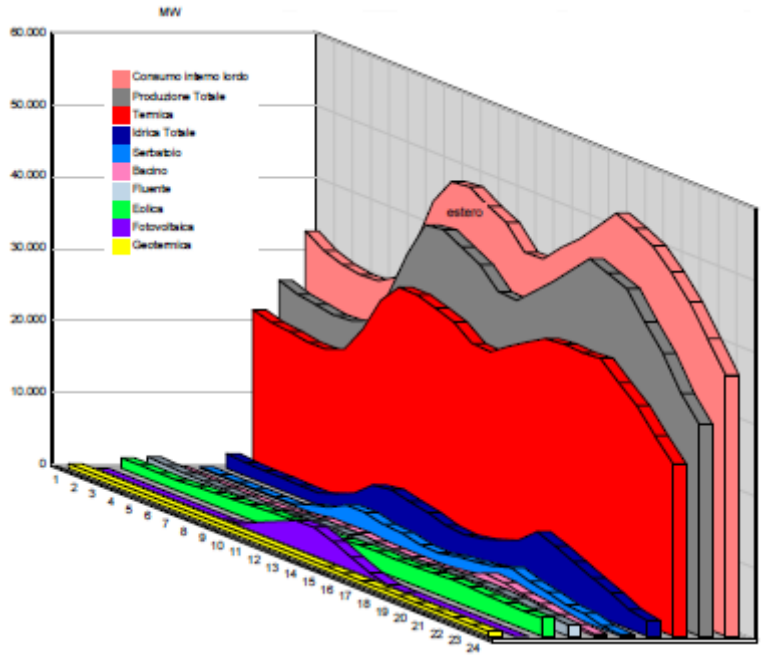


Figura 1-3 Potenza richiesta su base giornaliera

Il grafico in Figura 1-3 pone invece l'attenzione su un altro aspetto, per la prima volta in questa sezione appare il concetto di regolazione, cioè la capacità del sistema di produzione di adattarsi al carico, cioè alla richiesta. In Italia la regolazione può essere effettuata tramite due tipi di centrali principalmente: quelle idrauliche, a bacino e a serbatoio, e quelle termoelettriche. Altri tipi di centrali invece non permettono questa possibilità. Pensiamo ad esempio alle centrali eoliche o fotovoltaiche e a quelle ad acqua fluente, dove l'energia prodotta da questi impianti è preziosa, non tanto per il combustibile utilizzato, ma per il costo d'impianto sostenuto, quindi quando le condizioni di funzionamento saranno favorevoli dovranno produrre a massima potenza.

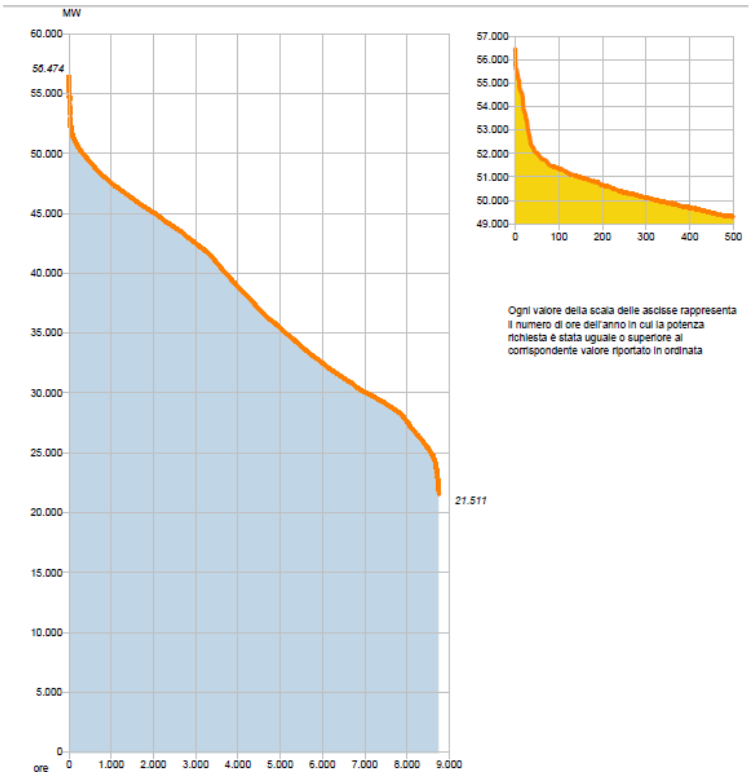


Figura 1-4 potenza richiesta su base annua

Il grafico in Figura 1-4 riporta in dettaglio l'aspetto della regolazione; la potenza media richiesta in Italia è di 39.000 MW (2); l'attenzione però và su due valori presenti nel grafico di Figura 1-4; la potenza minima, sempre richiesta, cioè per la totalità delle 8760 ore annue, che è pari a 21.511 MW; quella massima richiesta, idealmente per un tempo brevissimo, è di 56.474MW.

Da un punto di vista impiantistico questo significa che ci saranno centrali progettate e costruite per la produzione di base, e centrali per la produzione dei picchi. Ragionando al limite potremmo pensare che ci sia una centrale da 1 kW che debba lavorare un'ora all'anno, per coprire la richiesta.

La filosofia dell'accumulo energetico è quella di spianare la produzione, cioè che la regolazione sia nulla, o meglio, che la regolazione effettuata dalle centrali sia nulla e che la regolazione sia svolta totalmente dagli accumuli. L'assenza di regolazione permetterebbe di far lavorare le centrali vicino alle condizioni di massimo rendimento,

conseguendo un risparmio di combustibile. Nel nostro sistema elettrico nazionale sono già presenti degli accumuli che svolgono questo compito, cioè evitare lo spegnimento delle centrali termiche di notte, ed evitare l'accensione di un turbogas[2] di giorno coprendo la richiesta con l'energia accumulata durante la notte, sono le stazioni di pompaggio. A oggi però le centrali di pompaggio stanno lavorando molto poco, questo principalmente è dovuto allo sviluppo degli impianti fotovoltaici, che presentano i massimi picchi di produzione proprio nelle ore di massima domanda di energia elettrica. L'accumulo di energia tramite masse d'acqua (energia potenziale) è il metodo ancor oggi più diffuso.

Dopo aver introdotto il sistema elettrico Nazionale e il primo plausibile impiego degli accumuli di energia elettrica, possiamo valutarne almeno altri due in successione.

La potenza che irraggia il sole verso la terra è pari a $174 * 10^{15}\ MW$ (3), il 30% di questa è riflessa verso lo spazio. L'energia solare che arriva sulla terra si accumula in varie forme; surriscalda il terreno, surriscalda l'acqua degli oceani creando le piogge, surriscalda l'aria creando i venti, viene accumulata nelle biomasse, come il cibo.

Tabella 1-1 energia solare sulla terra

Energia fornita dal sole annualmente	$1.06 * 10^{11} GWh$ (4)
Accumulata nel Vento	$62.5 * 10^{6} GWh$ (5)
Accumulata nelle Biomasse	$83.3 * 10^{6} GWh$ (6)

Questa energia può essere sfruttata, basti pensare alle centrali ad acqua fluente, alle eoliche e alle fotovoltaiche che presentano però due inconvenienti:

- Sono fonti energetiche con basse densità di energia, quindi avremo bisogno di una maggior superficie per produrre la stessa quantità di energia rispetto ad altre fonti,

[2] Il Turbogas, è un impianto molto compatto, dal costo limitato, ma con un rendimento che si attesta attorno al 35%

- Sono aleatorie: il fotovoltaico è quello che presenta il maggior grado di aleatorietà, l'eolico e le bio masse, invece, lo sono meno.

L'aleatorietà di queste fonti è il secondo possibile impiego degli accumuli elettrici. Basti ragionare[3] sul fatto che l'energia primaria mondiale annua richiesta è di $12 * 10^9\ tep$ nel 2006 (7) pari a $12 * 10^{16} kcal$, mentre quella irradiata dal sole sulla terra è pari a $9116 * 10^{16} kcal$, per tanto ampiamente sufficiente a soddisfare il fabbisogno energetico mondiale.

Il terzo motivo è quello della mobilità sostenibile, cioè quello che associa un'auto elettrica a batterie ricaricata tramite energie rinnovabili. Ad oggi, le auto elettriche, non applicano l'idea di mobilità sostenibile, perché le metodologie di ricarica implicano l'utilizzo di energie non rinnovabili, giocando queste un ruolo predominante nella produzione di energia elettrica nel nostro paese.

1.1 *Metodologie di accumulo*

Valuteremo ora i principali metodi per accumulare energia elettrica. L'energia accumulata non sarà sempre di tipo elettrico, rendendo necessaria quindi un'ulteriore trasformazione con i conseguenti rendimenti. Da questo possiamo facilmente capire che è più conveniente accumulare direttamente l'energia elettrica rispetto ad altre forme di energia, evitando così trasformazioni energetiche che riducono il rendimento globale della trasformazione stessa.

1.1.1 Accumulo idraulico

$$W = m * g * h \qquad \textbf{1-1}$$

L'accumulo idraulico, o accumulo di energia potenziale, è uno dei primi metodi di accumulo utilizzati, favorito in Italia da una discreta disponibilità di bacini e dalla possibile

[3] 1kWh = 860 kcal= 3.6MJ; 1 tep = 10^7 kcal

reversibilità delle macchine elettro-idrauliche disponibili, idonee quindi a compiere anche il lavoro di pompaggio. Sono state analizzate anche soluzioni di accumulo ad acqua marina(8), al fine di ovviare al problema della scarsità di bacini montani economicamente sfruttabili. In linea di principio l'energia che si può accumulare nei bacini naturali presenti è pari al 60% di quella prodotta da eolico e fotovoltaico.

L'unico utilizzo di questa metodologia è per applicazioni stazionarie, ed in base al volume dell'invaso si potrà garantire regolazione annuale, mensile o giornaliera (time shift).

Figura 1-5 condotte forzate centrale idroelettrica di Edolo (BS)

1.1.2 Accumulo di aria compressa

L'accumulo in aria compressa, CAES, implica l'impiego di contenitori stagni in cui un fluido viene compresso e stipato. Durante la fase di compressione si genera calore, che deve essere estratto, può venire dissipato o accumulato e riutilizzato durante la fase di espansione. L'espansione senza le reintroduzione di calore porterebbe il fluido ad una

temperatura molto inferiore a quella a cui era stato processato, riducendone il suo contenuto energetico.

Questa metodologia trova impiego sia in applicazioni stazionarie, in cui in serbatoio può essere costituito da cavità sotterranee[4] adeguatamente preparate, nel campo del time shift, sia nel campo dell'automotive, dove l'auto sfrutta l'aria compressa, accumulata a bordo in bombole di fibra di vetro o kevlar, in motori ad aria. Il primo prototipo automobilistico alimentato ad aria compressa fu prodotto nel 1920, in queste applicazioni si parla di densità energetiche pari a 50Wh/l, questo valore può essere raddoppiato utilizzando come fluido anidride carbonica che, nella fase di espansione si riscalda, aumentando così l'energia del fluido.

Una variazione del metodo per applicazioni stazionarie è quello di utilizzare l'aria compressa come comburente in un ciclo a gas tradizionale. Separando il turbo compressore rispettivamente in turbina, alla quale è calettato un generatore, e compressore, al quale viene calettato un motore, per poter gestire la compressione senza dover trascinare la turbina nelle ore di low peak. Questo accorgimento permetterebbe di risparmiare la quota di gas necessaria a compiere il lavoro di compressione migliorando il rendimento del turbogas dal 30% al 60%, impianto di Huntorf (D)(9).

[4] Solitamente si utilizzano ex miniere di carbone o cavità calcaree

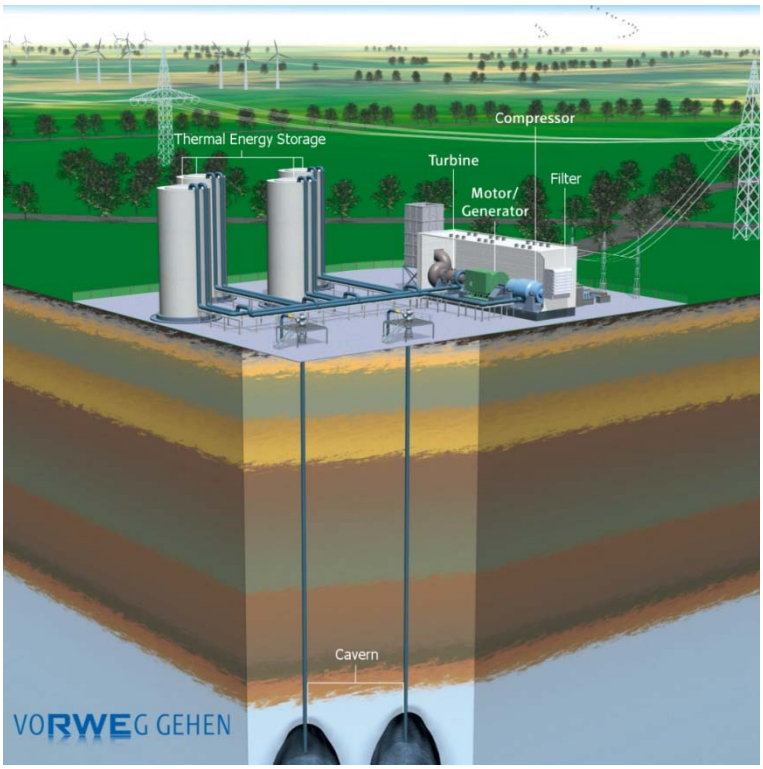


Figura 1-6 Schema di principio di un sistema CAES stazionario

1.1.3 Accumulo di energia cinetica

$$W = \frac{1}{2} * J * \omega^2 \qquad \textbf{1-2}$$

Si tratta di volani ad alta efficienza, si dividono in due categorie, la prima comprende quelli a massa elevata, la seconda quelli a massa ridotta ma a velocità supersonica. I sistemi più interessanti e con la risposta più veloce, sono quelli del secondo tipo; trovano applicazione nell'automotive, come start and stop e nelle applicazioni stazionarie, ancillary service, al fine di garantire la qualità della fornitura e il controllo della frequenza.

La seconda tipologia di volani può arrivare fino a 50000 rpm, solitamente disposti ad asse verticale. Queste elevate velocità introducono due problemi, il rumore e l'attrito. Il problema del rumore è stato risolto disponendo il volano in un contenitore sotto vuoto, impedendo così la trasmissione del rumore, mentre il problema degli attriti è stato brillantemente risolto con cuscinetti magnetici.

Figura 1-7 Volano ad alta efficienza installato su Porsche 911 GT3R

1.1.4 Accumulo in campi magnetici

$$W = \frac{1}{2} * L * I^2 \qquad \textbf{1-3}$$

L'idea è quella di 'lanciare' una corrente continua in una bobina per prelevarla successivamente. La bobina necessita di una bassa resistenza, idealmente nulla. i materiali che ci consentono di verificare questa ipotesi sono i superconduttori, che, se mantenuti ad una certa temperatura, presentano resistenza nulla, tale da garantire una costante di tempo infinita, come possiamo vedere dall'equazione 1-4, garantendo così un tempo di scarica infinito.

$$\tau = \frac{L}{R} \qquad \textbf{1-4}$$

I problemi connessi all'utilizzo di questa tecnologia sono essenzialmente due:

- La necessita di avere una struttura che riesca a contenere e resistere alle forze generate dal campo magnetico. La soluzione per impianti di grande potenza è di

posizionare la bobina in uno strato di roccia molto resistente, con l'onere dei relativi costi di trivellazione.

- L' elevato costo del materiale super conduttore e della refrigerazione coprono oltre l'85% del costo totale come evidenziato in Figura 1-8.

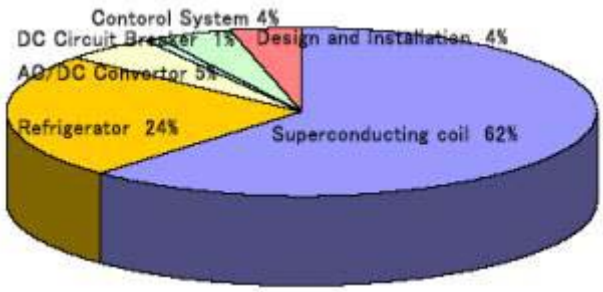


Figura 1-8 Distribuzione del costo in un progetto SMES

Questa tecnologia trova applicazioni nel campo stazionario con tempi di scarica molto variabili dipendenti dalle dimensioni della bobina, ma comunque nel range del ancillary service o del power balancing.

Figura 1-9 SEMS da 2MW per 3.6 secondi

1.1.5 Accumuli in campi elettrici

$$W = \frac{1}{2} * C * V^2 \qquad \textbf{1-5}$$

La svolta in questa metodologia di accumulo si è avuta con l'introduzione dei supercondensatori. Il super condensatore è un condensatore a tutti gli effetti, in cui gli elettrodi metallici sono stati sostituiti da elettrodi porosi che presentano una maggior area specifica per unità di volume. I materiali più utilizzati sono:

- Grafene: stessa composizione della grafite, ma con una struttura monodimensionale. Fino ad oggi disponibile solo nei laboratori. Si è misurata una capacità di 135 Wh/kg a 80°C.
- Nano tubi di carbonio: riescono ad incamerare la stessa quantità di carica del carbone ma con una struttura ordinata; questo favorisce una risposta molto più rapida, essendo tutte le strutture identiche.
- Carbon aerogel: non è nient'altro che carbonio gelificato e sottoposto ad un essicazione ultrarapida, questo gli conferisce una ridotta densità e la formazione di strutture porose al suo interno, $1000\ m^2/g$.
- Carbonio amorfo consolidato: molto più economico del carbon aerogel, $2800\ m^2/g$.
- Carbonio a base minerale: è un carbone non attivato, sintetizzato da carburi metallici o metalloidi, $2000\ m^2/g$.

Tabella 1-2 Caratteristiche supercondensatori

Densità di Energia	7 Wh/L
Energia specifica	5 Wh/kg
Potenza specifica	6000 W/Kg (10)
Costo	28 $/Wh (11)

Il supercondensatore è composto da:

- Due elettrodi porosi: costituiti come detto prima da materiali carboniosi e depositati su un materiale metallico che funge da supporto oltre che da collettore di corrente.
- Un separatore: che si frappone tra i due elettrodi e che presenta un'elevata conduttività ionica ma non elettronica.
- Un'elettrolita: che riempie gli interstizi dei due elettrodi mettendo così in comunicazione (ionica) gli elettrodi e permettendo la richiusura del circuito.

La costituzione del super condensatore sarà più chiara dopo aver letto l'introduzione alle celle elettrochimiche del capitolo 2. Il super condensatore presenza una costruzione più simile ad una cella elettrochimica, ma con processo di carica identico a quello di un condensatore, cioè, implica la polarizzazione di un materiale, nel caso del super condensatore, l'elettrolita.

Figura 1-10 Modulo Maxwell da 48VDC per autotrazione

1.1.6 Accumulo in celle elettrochimiche

Prima di introdurre le celle elettrochimiche è doveroso introdurre due termini che nel paralare quotidiano vengono resi sinonimi, ma che rappresentano due oggetti diversi nel mondo degli accumuli elettrochimici.

Le due parole sono 'pila' e 'batteria'.

- Pila = cella = cell (eng):è l'unità base che compie la conversione diretta dell'energia chimica in energia elettrica.
- batteria = battery (eng): è il prodotto completo, costituito da 1 o più celle, collegate in serie o parallelo, comprensivo di terminali per la connessione, apparecchiature di sicurezza come fusibili, monitor e controller, atti al monitoraggi e al funzionamento in piena sicurezza della stessa e di tutte le celle elettrochimiche che la compongono.

In questo caso l'energia immagazzinata è di tipo chimico, ma a differenza di quella immagazzinata negli idrocarburi o nel gas naturale, nella cella elettrochimica viene trasformata direttamente in energia elettrica senza l'ìonerosa trasformazione in energia meccanica. In questo ambito applicativo si parla normalmente di pile e batterie, intendendo tecnologie ricaricabili.

Le celle elettrochimiche sono una delle metodologie di accumulo energetico più interessanti, per l'alto rendimento del processo, ma purtroppo non esenti da inconvenienti.

- Densità di energia: è espressa in wattora al litro [Wh/L], è un indice di quanto denso di energia sia il nostro accumulo. in Tabella 1-3 sono riportate le densità energetiche di alcuni materiali di uso comune e non.

Tabella 1-3 densità energetiche di alcuni materiali

Metano	Densità energetica [MJ/l]	Densità energetica [kWh/l]	Energia specifica [MJ/kg]	Energia specifica [kWh/kg]
Metano (Pa,Ta)	55.6	15.44	0.0378	0.0105
Benzina	46.9	13.02	34.6	9.611
Bio diesel	42.2	11.6	33	9.16

Diesel	45.8	12.7	42.3	11.75
Carbone	32.5	9	72.4	20.11
Etanolo	30	8.33	24	6.6
Legno	6-17	1.6-4.7		
Fissione nucleare	$88.25*10^6$	$24.5*10^6$	$1.5 * 10^9$	$4.1**10^8$

- Potenza specifica: è un indicatore della potenza istantanea che noi possiamo estrarre dall'accumulo ed è espressa in chilowatt al chilogrammo [kW/kg].

  Questo valore prende importanza quando parliamo di prestazioni rapide, dove è necessaria molta potenza in breve tempo,
- Vita media: Per una cella elettrochimica è espressa nel numero di cicli di carica e scarica completi. Per vari motivi la vita della celle elettrochimiche non è infinita. Le principali cause di riduzione della vita della batteria, sono:
  - l'elevata temperatura di lavoro;
  - le reazioni collaterali tra i componenti interni, elettrodo ed elettrolita[5];
  - scariche molto gravose che stressano i materiali della cella;
  - mantenere lo stato di carica lontano da parametri ottimali.

[5] Questo concetto sarà maggiormente chiaro dopo aver letto i prossimi capitoli

2 Funzionamento di una pila chimica

Per pila chimica si intende un dispositivo elettrochimico capace di trasformare direttamente l'energia chimica in energia elettrica.

Le pile si suddividono principalmente in tre categorie:

- Pile primarie
- Pile secondarie
- Celle a combustibile

Le *pile primarie* sono quelle pile che non sono ricaricabili in modo sicuro ed efficace; in altre parole una volta che la pila è scaricata la sua vita è finita. Le prestazioni di queste pile sono ottime e il loro prezzo è basso.

Le *pile secondarie* sono invece pile che ammettono la ricarica; cioè la reazione può essere condotta in entrambi i sensi applicando una corrente elettrica in senso opposto. Esistono poi batterie, in particolar modo quelle con anodo metallico[6], che possono essere ricaricate inserendo un nuovo anodo, questa denominata ricaricabile meccanicamente.

Le celle a combustibile potrebbero essere accomunate alle pile primarie visto l'unidirezionalità della reazione, con la differenza che, in queste pile, tutti i materiali reagenti vengono iniettati dall'esterno quindi la pila sarà in grado di fornire energia fin tanto che questi materiali saranno iniettati.

La pila si compone principalmente di 5 parti:

- Collettore Anodico;
- Anodo;
- Elettrolita;

[6] l'anodo è l'elettrodo che subisce l'ossidazione

- Catodo;
- Collettore Catodico.

Anodo e catodo sono immersi in soluzioni; che in funzione al tipo di pila possono essere soluzione di sali dello stesso metallo di cui è composto l'elettrodo o diversi. L'unione tra l'elettrodo e la soluzione nel quale è immerso prende il nome di semi cella.

L'anodo è quell'elettrodo che, durante la scarica, è sede della reazione di ossidazione, cioè all'elemento vengono sottratti elettroni, il che si traduce in un aumento del suo numero di ossidazione. Durante questa reazione potremo osservare il deterioramento di questo elettrodo, che passerà dallo stato solido di metallo alla sua forma ionica.

Il catodo invece, nelle medesime condizioni, è l'elettrodo supporto della reazione di riduzione, cioè all'elemento vengono forniti elettroni: ne segue che il suo numero di ossidazione diminuisce. Su questo elettrodo potremo osservare un deposito di materiale, infatti il materiale prima in forma ionica diverrà solido depositandosi sull'elettrodo.

Il compito dell'elettrolita è quello di riportare l'elettroneutralità della soluzione; fondamentalmente è un conduttore ionico che permette il passaggio di ioni ma non di elettroni. Possono esserci pile in cui sia presente un elettrolita diverso per anodo e catodo; quindi per completare il trasporto ionico quest'ultimi saranno messi in comunicazione tramite un ponte salino, che permette il passaggio di ioni e impedisce alle due soluzioni di mescolarsi.

I collettori, sia anodico che catodico, hanno lo scopo di convogliare l'elettrone rispettivamente dalla zona di reazione verso il terminale di connessione della cella e viceversa; se l'elettrodo è metallico esso stesso può fungere da collettore.

2.1 *La pila Daniel*

Chiariremo ora quanto esposto sopra con l'esempio della pila Daniell. Inventata da John Frederic Daniell (1790-1845) nel 1836 sfruttando il prototipo inventato da Alessandro Volta.

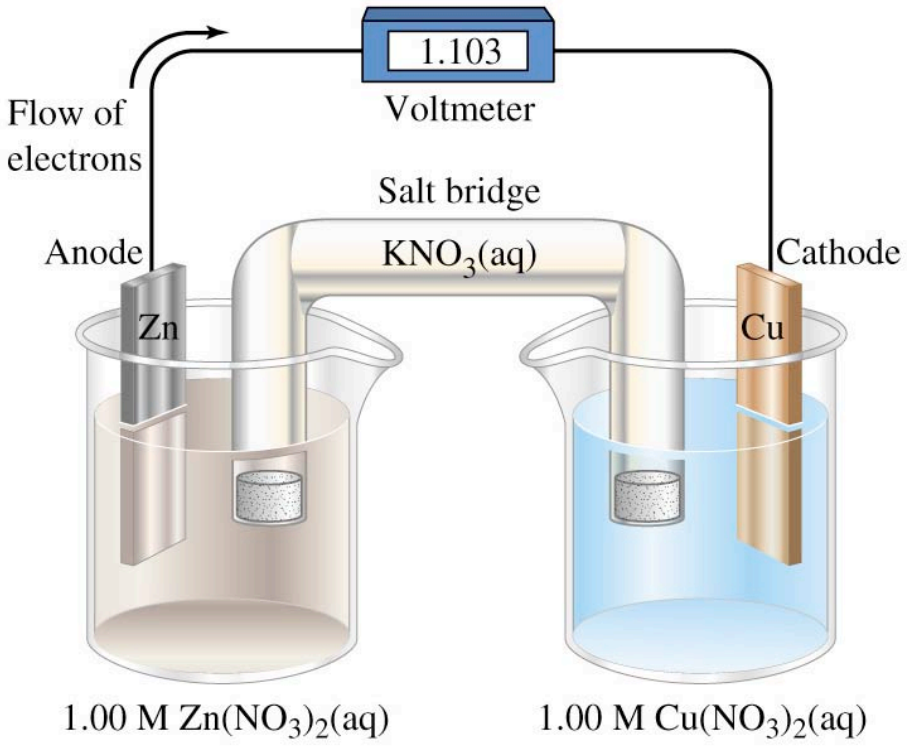


Figura 2-1 rappresentazione schematica della Pila Daniell.

La pila Daniell (Fig 2-1) è costituita da due semicelle: quella anodica costituida da una barretta di zinco immersa in una soluzione di solfato di zinco ($ZnSO_4$ 1M); mentre quella catodica composta da una barretta di rame immersa in una soluzione di solfato di rame ($CuSO_4$1M). Le due semicelle sono unite da un ponte salino costituito da nitrato di potassio (KNO_3).

Essendo il rame più elettronegativo dello zinco, sarà il rame a ridursi, essendo l'elettronegatività la capacità di attrarre elettroni. Avremo quindi due semi reazioni:

- Al comparto anodico un'ossidazione

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E^0_{anodo} = -0{,}76\ [V];$$

- Al comparto catodico una riduzione

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \; E^{0}_{catodo} = \; +0{,}3 \; [V].$$

Gli E^0 sono detti potenziali standard di riduzione.

La lamina di zinco funzionerà da anodo, da qui migreranno gli elettroni verso il carico ipotetico a cui è connessa la nostra pila dando origine all'ossidazione dello zinco, mentre nella soluzione di solfato di zinco si creeranno ioni Zn^{2+}. La barretta di rame, invece, sarà il catodo, riceverà gli elettroni e si ridurrà cioè il rame contenuto nella soluzione di solfato di rame si depositerà sull'elettrodo di rame. In questo caso la soluzione di solfato di rame si arricchirà di ioni SO_4^{2-}. Fin qui la corrente non ha potuto circolare perché si è creato unicamente un eccesso di carica positiva nella semicella anodica e allo stesso tempo si è creata una carenza di carica negativa nella semicella catodica. A questo punto, il ponte salino, garantendo l'elettroneutralità delle due soluzione, permette alla corrente di poter scorrere nel nostro ipotetico carico.

3 Tipologie di pile

Prima di vedere le tipologie di pile maggiormente usate, affrontiamo brevemente come si stà evolvendo negli ultimi anni il mercato(12).

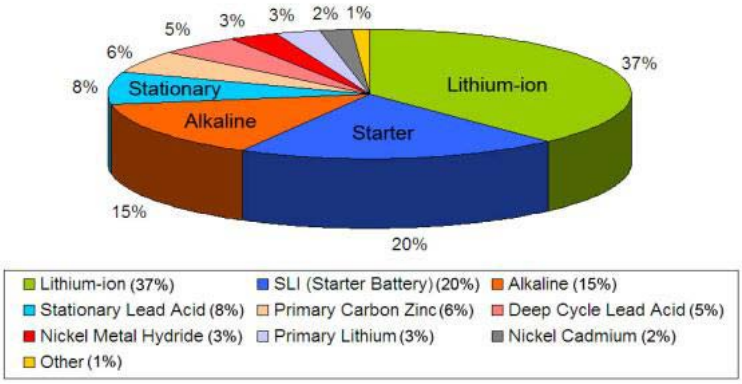


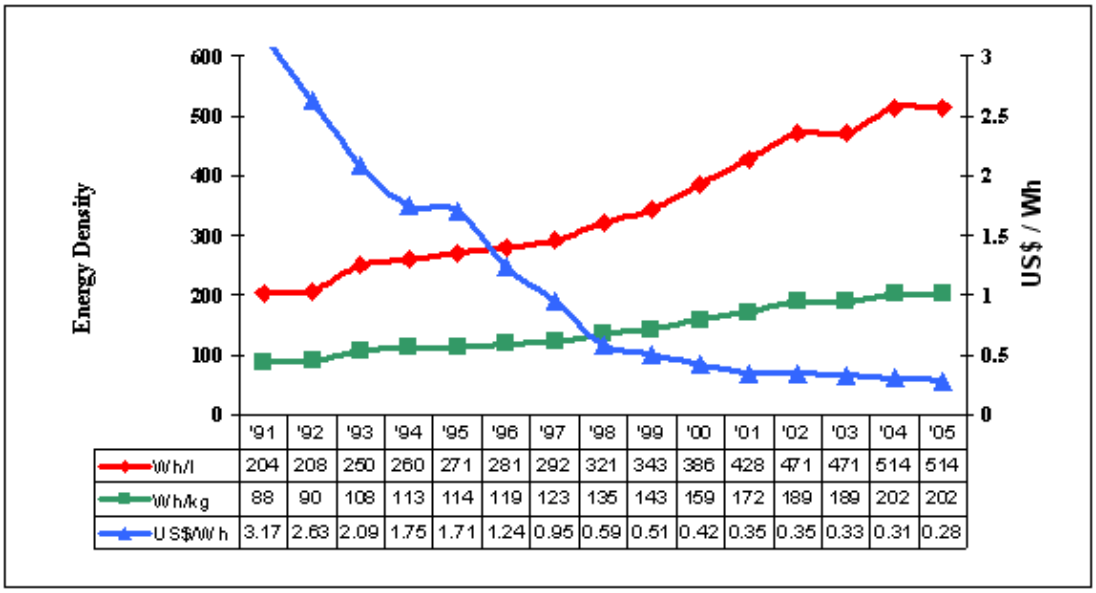
Figura 3-1 Suddivisione del marcato tra i diversi tipi di tecnologie

Le tecnologie che a oggi occupano maggiormente il mercato sono piombo acido e litio ioni come mostra il grafico in Figura 3-1.

La domanda di batterie secondarie mostra chiaramente un incremento di quantità delle batterie al piombo acido e di quelle agli ioni di litio; la prima a causa del costo relativamente basso e della maturità tecnologica raggiunta, la seconda per le elevate prestazioni raggiunte e potenzialmente raggiungibili.

Il Giappone detiene il primato di aziende leader nel campo, anche se paesi dell'est asiatico come Korea e Cina stanno velocemente accrescendo la loro quota di mercato.

Da recenti studi Giapponesi si ipotizza un incremento di 20 volte il valore del mercato di questo tipo di accumulatori nei prossimi 10 anni.



	'91	'92	'93	'94	'95	'96	'97	'98	'99	'00	'01	'02	'03	'04	'05
Wh/l	204	208	250	260	271	281	292	321	343	386	428	471	471	514	514
Wh/kg	88	90	108	113	114	119	123	135	143	159	172	189	189	202	202
US$/Wh	3.17	2.63	2.09	1.75	1.71	1.24	0.95	0.59	0.51	0.42	0.35	0.35	0.33	0.31	0.28

Figura 3-2 andamento del prezzo e della densità delle batterie secondarie al litio

Per quanto riguarda i prezzi delle batterie negli ultimi anni abbiamo visto una discesa molto rapida, dal 20 al 50%; questo fondamentalmente per due motivi: primo perché la domanda è aumentata diventando un'economia di scala il prezzo decresce notevolmente, secondo grazie all'arrivo sul mercato dei paesi emergenti, sopra elencati, che riescono a fornire batterie dalle prestazioni simili a prezzi molto più bassi.

Tra le pile secondarie più comuni e maggiormente utilizzate troviamo:

- piombo acido
- ioni di litio
- Ni-Cd
- Ni-MH
- Z.E.B.R.A.
- Celle a combustibile

3.1 *Piombo acido*

Questo tipo di batteria fu inventata nel 1859 dal francese Gaston Plantè, è la pila secondaria più vecchia, ma ad oggi ancora la più funzionale; il 45 % delle vendite mondiali

riguarda questo tipo di batterie. L'economicità di queste pile, sicuramente, è il motivo per cui occupano una parte così ampia di mercato, oltre al fatto che è una tecnologia già consolidata e sono disponibili sul mercato in un ampio range di capacità (da 1Ah a 10 kAh).

Un aspetto da non sottovalutare, oltre a quelli già elencati, è la facilità con cui queste batterie possono essere riciclate; il piombo è un metallo che fonde a temperature relativamente basse e quindi richiede lavorazioni meno dispendiose energeticamente. Negli Stati Uniti il 95% delle batterie vendute è stato riciclato.

Tra i suoi principali utilizzi possiamo includere applicazioni statiche di peak-shaving. Un esempio su tutti l'installazione nel 1988 presso la sottostazione di Chino, California, con una potenza installata di 10 MW capace di erogare 40 MWh è l'applicazione più grande al mondo. Da non dimenticare sono anche applicazioni automotive, tra cui muletti, golf car e SLI (start light igniton) per motori a combustione interna.

3.1.1 La chimica della pila al piombo acido

Come anodo, cioè l'elettrodo negativo dal quale sono prelevati gli elettroni, è impiegato piombo metallico in forme che massimizzano l'area; mentre al catodo troviamo biossido di piombo (PbO_2). L'elettrolita è acido solforico (H_2SO_4). Le prestazioni e la vita della pila sono influenzate maggiormente dell'elettrodo positivo, per questo motivo si aggiunge antimonio, al fine di migliorare le prestazioni durante la produzione del materiale attivo. L'elettrodo negativo ha influenza solo sul funzionamento da freddo, come ad esempio l'accensione di un motore a combustione interna.

Le due reazioni che avvengono, durante la scarica, sono rispettivamente:

- Al comparto anodico un'ossidazione

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \quad E^0_{anodo} = -0{,}13\ [V];$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4;$$

- Al comparto catodico una riduzione

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \; E^0_{catodo} = +1{,}460 \; [V];$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4.$$

3.1.2 Caratteristiche

Densità di Energia	70 Wh/L
Energia specifica	35 Wh/kg
Potenza specifica	180 W/Kg
Costo	0.17 $/Wh

3.1.3 VRLA

V.R.L.A. è l'acronimo di valve regulated lead acid; la tecnologia è la stessa delle celle al piombo acido, ma in questo caso sono sigillate, ermetiche. In queste celle non ci sono valvole atte al funzionamento, ma c'è una valvola che scarica il gas creato nel caso questo non riesca più a ricombinarsi

Ne esistono di due tipi:

- AGM: absorbed glass mat battery l' elettrolita è contenuto in fibre di vetro, quindi vi è una minor concentrazione di questo materiale; non potendo ripristinare l'elettrolita le fibbre di vetro devono essere in grado di mantenere tutto l'elettrolita necessario alla vita della batteria al loro interno, bisogna quindi massimizzare la superficie.

- Gel battery, in questo caso l'elettrolita, acido solforico(H_2SO_4), è in forma di gel, e questo si ottiene aggiungendo microsilice. Un'ulteriore differenza è la presenza di calcio al posto dell'antimonio sul elettrodo di piombo (anodo).

Le batterie V.R.L.A., rispetto a quelle al piombo acido usuali, introducono diversi benefici:

- Possono essere installate in qualsiasi posizione (quelle tradizionali no l'elettrolita è liquido);
- Non emettono gas durante il funzionamento (non è richiesta una ventilazione specifica);
- Manutenzione nulla, non c'è la possibilità di ripristinare ne valutare il livello di elettrolita
- La loro ricarica è più veloce, grazie alla presenza del calcio che evita la perdita di acqua.

Come svantaggi hanno:

- Maggior sensibilità alla temperatura
- Maggior sensibilità alle cariche non convenzionali
- Non può essere testata la bontà dell'elettrolita
- Maggior costo

3.2 *Ioni di litio*

Con il termine di pila agli ioni di litio, si intendono tutte quelle pile in cui lo ione Li^+ , durante la scarica migra, dall'elettrodo negativo dove si è ossidato a quello positivo, dove si ridurrà. Và precisato, inoltre, che della tecnologia agli ioni di litio fanno parte sia pile primarie che pile secondarie. Questo concetto sembrerà nuovo perché effettivamente in Italia come nel resto dell'Europa la tecnologia della pila primaria al litio non si è diffusa nel consumo su larga scala, ma solo in applicazione particolari quali apparecchi per l'udito e

pacemaker. Nel mercato italiano e più in generale in quello europeo, le pile primarie per definizione restano le alcaline, mentre le pile primarie con tecnologia agli ioni di litio ricoprono solo 1% delle pile primarie vendute. Nel mercato nipponico le pile primarie con tecnologia agli ioni di litio ricoprono invece il 28% della totalità di pile primarie vendute. La storia delle celle secondarie agli ioni di litio è molto recente; basti pensare che la prima comparsa sul mercato di questa tecnologia avvenne grazie al Professor Michael Stanley Whittingham negli anni settanta. Lui giocò un ruolo chiave nella scoperta dell'intercalazione, cioè l'inserimento di una molecola o di un gruppo in una molecola o in un gruppo diverso, concetto fondamentale per la costruzione degli elettrodi delle pile al litio. Il litio però fu già sperimentato, per merito delle sue caratteristiche; è il metallo con il minor peso, ha elevato potenziale standard di riduzione ed ha un ottima densità di energia. Presenta però l'inconveniente di non essere stabile come litio metallico. Fondamentalmente quelle pile secondarie, come del resto ancora qualche cella primaria, presentarono problemi di sicurezza a causa dell'elettrodo negativo, anodo, costituito da litio metallico. In particolare il litio brucia quando entra in contatto con l'acqua, che si sia dissociata dall'elettrolita, o presente nell'aria sottoforma di umidità. Si capisce quindi l'importanza degli studi del professor Whittingham che hanno reso possibile l'utilizzo sicuro del litio, passaggio obbilgato per ottenere batterie con elevate prestazioni grazie alle sue peculiari caratteristiche.

Le pile agli ioni di litio si possono suddividere in 5 categorie in base alla natura dei materiali di cui sono composti i suoi elementi costruttivi; in Tabella 3-1 è riportato uno specchietto riassuntivo.

Tabella 3-1 Categorie delle celle agli ioni di litio

	Anodo (elettrodo negativo)	Elettrolita	Catodo (elettrodo positivo)
	Litio metallico	Liquido organico	Catodo ad intercalazione
	Litio metallico	Polimerico	Catodo ad intercalazione
li-ion cell	Anodo ad intercalazione	Liquido o polimerico	Catodo ad intercalazione
	Litio metallico	Inorganico	Solvente elettrolitico o coppia solida redox
Piccole celle a bottone	Litio-alluminio	Liquido o polimerico	Polimerico e altri

3.2.1 Materiali per la costruzione del'anodo

Tabella 3-2 confronto tra materiali anodici per pila al litio ioni

Characteristics	*Li metal*	*LiC_6*
Theoretical specific capacity, Ah/kg	*3862*	*372*
Theoretical capacity density, Ah/L	*2061**	*837*
Practical specific capacity, Ah/kg		
Fourfold excess of lithium	*965*	*372*
95% active material in carbon electrode	*965*	*353*
Practical capacity density, Ah/L		
Fourfold excess of lithium	*515*	*837*
Porosity of carbon electrode (50%)	*515*	*418*
** Density of lithium _ 0.534 g /cm3.*		

Guardando la Tabella 3-2 risulta evidente come il litio metallico garantisca prestazioni migliori utilizzato come materiale anodico; purtroppo il suo utilizzo è limitato solo a celle di piccole dimensioni.

Il carbonio utilizzato come materiale anodico si trova in forma di carbone o di grafite, ovviamente i due materiali non sono identici. Il carbone si presenta in strutture disordinate a differenza della grafite che presenta una struttura a livelli ben definita, inoltre ha un maggior rapporto area peso, indice di quanta carica può contenere.

3.2.2 Materiali per la costruzione del catodo

I materiali per la costruzione del catodo sono molteplici, in alcuni però le reazioni non sono reversibili, quindi confinati al solo uso in celle primarie. Le caratteristiche principali che deve avere il materiale catodico sono:

- la bassa energia di legame;
- le minime modifiche nella struttura durante i processi di carica e scarica;
- buona conduttività elettronica;
- la non solubilità nell'elettrolita;
- basso costo e facilità di produzione;
- elevato potenziale di cella.

Diversi materiali hanno queste caratteristiche ma con layout diversi:

- *Materiali ad intercalazione*: sono quei materiali in cui il litio ione, durante la scarica, si inserisce negli interstizi con una minima se non nulla modifica della struttura del materiale accettore; questi ricoprono la maggior parte della casistica. Fondamentale per questi materiali è la scelta dell'elemento accettore.

- *Polimeri: v*engono resi conduttivi tramite il drogaggio con anioni, possiedono una bassa densità di energia, un'elevata instabilità e un elevato costo; questi materiali trovano impiego solo per celle a bottone.
- *Elettrolita inorganico: è* un catodo solo se viene accoppiato ad un elettrodo di carbone, su cui la reazione possa avvenire. Si compone di un elettrolita liquido a base di SO_2, con l'aggiunta di litio tetracloroalluminato ($LiAlCl_4$) e la superficie carboniosa su cui possa avvenire la reazione.
- *Solido:* usato sempre con elettroliti liquidi a base di SO_2, il più utilizzato il cloruro di rame $CuCl_2$, a causa del potenziale di riduzione del SO_2.

3.2.3 Materiali per l'elettrolita

Le principali caratteristiche che deve avere sono:

- Buona conduttività ionica;
- Compatibilità con gli altri componenti costituenti;
- Stabilità termica almeno fino a 70°C;
- Bassa concentrazione necessaria per la conduzione dello ione; questo e fondamentale per ridurre le perdite di polarizzazione

Esistono elettroliti:

- *Aprotici:* sono dei liquidi organici in cui non è possibile avere idrogeni idrolizzabili. Tra i più comuni elettroliti liquidi utilizzati per le celle al litio ricaricabili troviamo il propilene carbonato e l'etilene carbonato; questi presentano una conduttività ionica dell'ordine del mS/cm.
- *Polimerici:* sono polimeri solidi nella cui matrice polimerica vengono incorporati sali contenenti litio. Sono meno prestazionali degli elettroliti liquidi,in particolare hanno una peggiore conduttività ionica e un basso numero di trasportatori del litio ione.

Tra i vantaggi che l'elettrolita solido apporta nella costruzione della cella ricordiamo la maggior flessibilità nella forma costruttiva, uno spessore molto inferiore (tablet pc battery) e temperature di lavoro superiori. Per migliorarne le prestazioni si è pensato ad elettroliti in gel, tramite il deposito e la gelificazione di molecole liquide, in questo caso le prestazioni sono molto simili a quelle degli elettroliti liquidi, ma la reattività col litio è aumentata rispetto agli elettroliti solidi polimerici.

- *Solidi:* impiegati per la costruzione di batterie sottili, studiato soprattutto per la sua non-reattività con il litio metallico; il più interessante è il litio fosforo ossinitruro($LiPON$). Si possono costruire celle con lo spessore di 15 μm in cui sono già compresi i 6μm di spessore della protezione dall'aria esterna e dall'umidità (13).
- *Inorganici* questi elettroliti sono molto interessanti perché presentano la conduttività ionica più alta, si tratta di composti a base di SO_2. Questi elettroliti non sono esenti da problematiche legate alla sicurezza, in particolar modo connesse alla pressione di vapore, che con l'aggiunta di sali la si può portare fino a quella ambiente a 20°C.

Tra i principali usi ad oggi troviamo automotive, oggetti portatili e gruppi di continuità.

3.2.4 Chimica della pila agli ioni di litio

Le due semireazioni che avvengono durante la scarica sono:

- Comparto anodico $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

  Nel caso di anodo in litio metallico
- Comparto catodico $Li^+ + e^- + Li_x(accettore) \rightarrow Li_{x+1}(accettore)$

  In un generico caso di catodo interstiziale

3.2.5 Caratteristiche

Densità di Energia	400 Wh/L
Energia specifica	150 Wh/kg
Potenza specifica	250-300 W/Kg
Costo	0.47 $/Wh

3.3 *Nichel cadmio*

La loro invenzione risale al 1899 ed è dovuta allo svedese Waldemar Jungner (1869-1924), all'epoca erano le uniche competitrici delle batterie al piombo acido. La loro produzione iniziò negli Stati uniti d'America nel 1946. Le pile che noi comunemente chiamiamo nichel cadmio più precisamente dovrebbero essere chiamate nichel cadmio stagne, perché ne esiste una variante, per applicazione con scariche gravose che invece si chiamano ventilate. La ventilazione consiste in una valvola che permette la fuoriuscita, nel caso di rapida scarica o carica, dei prodotti derivanti dalla reazione come ossigeno e idrogeno che ne comprometterebbero la vita se fossero stagne. Queste celle hanno una vita stimata che, a seconda del tipo, può arrivare a vent'anni e richiedono una bassa manutenzione.

Le celle al nichel cadmio, purtroppo, soffrono dell'effetto memoria, sembra che la batteria 'ricordi' il punto[7] in cui si è interrotta la scarica ed è ripresa la carica. In corrispondenza di quel punto la cella avrà un significativo calo di tensione, tale da scendere al di sotto della minima tensione di funzionamento dell'apparecchiatura su cui è installata: risultando praticamente scarica . Sono celle che soffrono le scariche parziali, quindi il ciclo di scarica deve essere completo per ottimizzarne la durata.

[7] Definito dallo stato di carica in cui la cella si trova.

Queste celle presentano un problema di carattere ambientale poichè il cadmio contenuto in esse (6% in quelle industriali e 18% in quelle civili) è un metallo pesante e tossico. Nel costo di acquisto di queste batterie è compresa una quota per lo smaltimento. Anche in Italia l'uso delle batterie al nichel cadmio è stato vietato(14), ad eccezione dell'utilizzo nell'illuminazione di sicurezza e per utensili portatili.

3.3.1 Chimica delle celle al nichel cadmio

L'anodo della cella al nichel cadmio è costituito da cadmio metallico, quando la cella è completamente carica, al catodo troviamo invece ossidrossido di nichel. L'elettrolita, di tipo alcalino, solitamente idrossido di potassio (KOH). L'elettrolita durante la vita della cella non si deteriora.

Le due semireazioni saranno quindi durante la scarica:

- Al comparto anodico un'ossidazione

$$Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^- \ ;$$

- Al comparto catodico una riduzione

$$2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-.$$

In questo tipo di celle l'elettrodo positivo ha una capacità effettiva maggiore di quello negativo, questo implica che l'elettrodo negativo sarà completamente carico prima di quello positivo. Questo accorgimento è necessario per evitare che, una volta completamente carico, l'elettrodo positivo rilasci ossigeno (O_2) che, superata la membrana di separazione, si possa ricombinare con il cadmio dell'elettrodo negativo, formando idrossido di cadmio $Cd(OH)_2$, prodotto identico a quello che si ottiene durante la fase di scarica. Questa modalità costruttiva serve sostanzialmente per evitare problemi dovuti alla gassificazione dell'ossigeno ed evita che la pressione interna aumenti durante la sovraccarica.

3.3.2 Caratteristiche

Densità di Energia	120 Wh/L
Energia specifica	50 Wh/kg
Potenza specifica	170-70W/Kg
Costo	0.25 $/Wh

3.4 *Nichel metallo idruro*

La storia di queste celle è giovane, la prima comparsa sul mercato fu nel 1989, dopo circa vent'anni di ricerca. Inizialmente la ricerca fu finanziata da due gruppi automobilistici tedeschi. L'interesse verso queste celle crebbe negli anni 70 quando furono utilizzate per applicazioni spaziali. La differenza fondamentale con le celle al nichel cadmio, alle quali sono subentrate, è l'assenza del anodo di cadmio, sostituito con un elettrodo in lega metallica, capace di trattenere l'idrogeno. L'utilizzo dell'elettrodo in lega di metalli comporta un incremento di densità di energia, permette inoltre di utilizzare una minor quantità di materiale per realizzare l'elettrodo negativo, rimanendo comunque in un rapporto minore ad uno rispetto al materiale utilizzato per l'elettrodo positivo. A differenza delle celle al nichel cadmio le celle al nichel metallo idruro non sopportano la sovraccarica, quindi il caricatore deve implementare una funzione di controllo dello stato di carica, funzione che nei caricatori per celle al nichel cadmio non era necessaria. La capacità di scarica dalle celle al nichel metallo idruro è inferiore a quella delle celle al nichel cadmio.

A oggi anche i campi di applicazione prevalentemente dominati delle celle al nichel metallo idruro stanno abbandonando questa tecnologia a favore dalle celle agli ioni di litio attratti delle maggiori prestazioni che queste già offrono.

Gli utilizzi sono tra i più vari: utensili portatili, illuminazione di sicurezza, autotrazione; questo ci fa capire la versatilità di questo tipo di celle. Alcuni modelli della Toyota Prius utilizzano celle al nichel metallo idruri ($NiMH$); in particolare la seconda generazione dal 2003 al 2009 monta un pacco batterie ermetico da 38 moduli (da 7,2V) per un totale di 6,5 Ah a 273,6V e di 53,3 kg.

3.4.1 Chimica delle celle nichel metallo idruro

La cella è sostanzialmente costituita, come la cella al nichel cadmio, da un catodo al ossidrossido di nichel, come elettrolita idrossido di potassio (KOH) e come catodo una lega metallica; in pratica è una lega di due o più metalli, capace di scambiare reversibilmente idrogeno ione, solitamente si usano terre rare come lantanio e titanio.

Le leghe per la costruzione del catodo si dividono in due gruppi:

- AB_5leghe con terre rare basate su $LaNi_5$;
- AB_2basate su titanio e zirconio.

Per migliorarne le caratteristiche si aggiungono, a queste leghe, altri elementi che principalmente influenzano la capacità di immagazzinare idrogeno e incrementano vita delle celle stesse. Le leghe del tipo AB_2 presentano una densità di energia ed energia specifica maggiori, mentre quelle AB_5 hanno maggior capacità di scarica e sono stabili in un range più vario di temperature quindi permettono impieghi tra i più disparati. Costruttivamente si preferiscono le AB_5.

Le due semireazioni, durante la scarica, saranno quindi:

- Al comparto anodico un'ossidazione

$$MH + OH^- \rightarrow M + H_2O + e^- \quad ;$$

- Al comparto catodico una riduzione

$$NiO(OH) + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-.$$

Anche in questo tipo di celle, come in quelle al nichel cadmio stagne, si usa un processo di ricombinazione dell'ossigeno per prevenire la crescita della pressione durante la carica o la sovraccarica. L'elettrodo positivo presenta una capacità effettiva superiore, quindi l'elettrodo negativo si caricherà completamente mentre quello positivo non si caricherà mai completamente al fine, come già accennato, di evitare la produzione di idrogeno gassoso. Quello positivo produrrà ossigeno, che passando tramite la membrana separatrice andrà nel comparto anodico dove si ricombinerà a creare acqua. La corrente và comunque controllata durante la carica al fine di minimizzare la produzione di ossigeno evitando così problemi di aumento di pressione.

3.4.2 Caratteristiche

Densità di Energia	250 Wh/L
Energia specifica	100 Wh/kg
Potenza specifica	250- 600 W/Kg
Costo	0.7 $/Wh

3.5 Z.E.B.R.A

La batteria Z.E.B.R.A. prende il nome dal progetto in cui è stata studiata, Zeolite Battery Research Africa Project, dal gruppo condotto dal Dottor Johan Coetzer nel 1985, è anche nota come $Na - NiCl_2$. È una tipo di batteria a sale fuso o detta anche a sodio liquido. Solitamente si usano sali di sodio come elettrolita, questo perché il sodio liquido ha un ottima conduttività ionica.

Storicamente le batterie termiche, di tipo primario, erano utilizzate per guidare i missili terra aria fin dalla seconda Guerra Mondiale. Prima dell'innesco del missile l'elettrolita si trovava in forma solida e quindi la batteria non poteva scaricarsi. Una volta innescata, la batteria termica primaria, non si può spegnere fin tanto che la cella non è scarica, cioè fino al completo utilizzo di tutti i reagenti. Furono inventate dal Dr. Ing. Georg Otto Erb durante il secondo conflitto Mondiale. A conflitto terminato, il Dr. Erb, venne interrogato dai servizi segreti britannici circa le celle da lui costruite; ne nacque un report dal titolo "The Theory and Practice of Thermal Cells", che fu poi acquisito dal governo degli Stati Uniti d'America.

In America gli studi proseguirono dal 1946, come primo intervento dopo l'acquisizione della tecnologia, furono subito sostituite ai problematici sistemi di accumulo liquidi sulle spolette fino ad allora utilizzati.

Sono fonte primaria di energia anche sulle armi nucleari e su missili tutt'ora in utilizzo tipo MIM-104 Patriot, BGM-71 TOW e BGM-109 Tomahawk.

Le celle di tipo secondario, invece, iniziarono a creare interesse verso la metà degli anni sessanta, l'interesse era scaturito principalmente per i seguenti motivi:

- dall'elevato potenziale di riduzione del sodio, -2,71V;
- dal peso ridotto;
- dalla sua caratteristica di non essere un materiale inquinante;
- dal facile reperimento;
- dal basso costo.

L'unico inconveniente è che il punto di fusione del sodio, 98°C, quindi queste celle dovranno lavorare ad alta temperatura, e pertanto richiedendo un sistema di monitoraggio e regolazione della temperatura.

Tra gli utilizzi di questo tipo di celle, oltre a quelli già elencati e discussi c'è l'automotive, un esempio su tutti è l'Iveco Daily equipaggiato con un motore elettrico da 30kW alimentato da 3 batterie $Na - NiCl_2$ da 76 Ah e 21.2 kWh. In Figura 3-3 è riportata l'architettura del Daily total electric. Si stanno valutando altre celle a bassa temperatura per autotrazione e per applicazioni stazionarie(15).

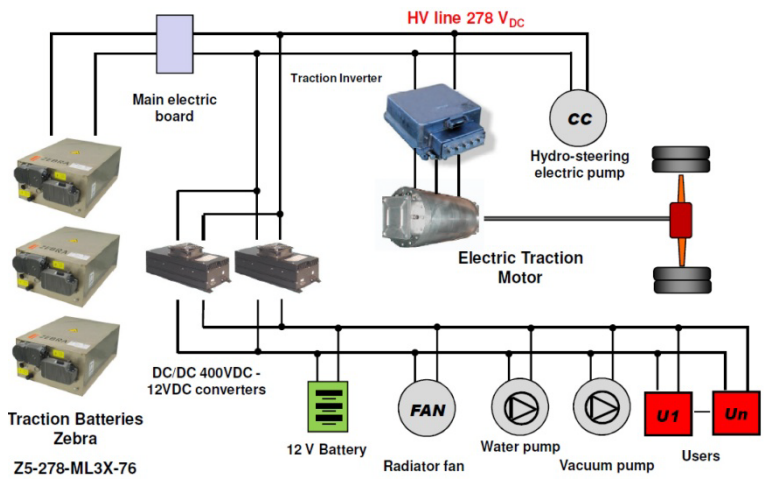


Figura 3-3 Architettura dell'Iveco Daily total electric

3.5.1 Chimica della cella $Na - NiCl_2$

Valutiamo com'è costituita la cella $Na - NiCl_2$ (16), che per molti aspetti è simile alla cella $Na - S$ da cui deriva:

- Anodo, sodio liquido al comparto anodico
- Elettrolita, β_allumina ($\beta - Al_2O_3$) che si presenta in forma solida, come una ceramica policristallina, la quale permette il passaggio dello ioni Na^+ e interdice il passaggio a liquidi, compie inoltre la funzione di separatore.
- Catodo, qui si evidenzia la differenza con le celle $Na - S$ poichè al posto dell'elettrodo di zolfo, troviamo un sale fuso (un secondo elettrolita), cloruro di metallo, ad esempio nichel ($NiCl_2$) (come materiale attivo) e un elettrodo di carbonio sul quale si deposita il metallo. Solitamente il sale fuso in questa sezione è

sodio tetracloroallumino ($Na(AlCl_4)$) che permette allo ione sodio (Na^+) di giungere fino al materiale attivo e di ridursi a cloruro di sodio ($NaCl$), permettendo al metallo di depositarsi sul supporto carbonioso del catodo.

Sia la cella $Na - S$ che la cella $Na - NiCl_2$ fanno parte della categoria più ampia delle *sodium-beta batteries*, che utilizzano sodio liquido, come materiale attivo per l'anodo e β_allumina come elettrolita.

Le due semireazioni saranno quindi durante la scarica:

- Al comparto anodico un'ossidazione

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-;$$

- Al comparto catodico una riduzione

$$2Na^+ + NiCl_2 + 2e^- \rightarrow Ni + 2NaCl.$$

Quanto scritto vale fino a quando il cloruro di nichel è presente e quindi può dissociarsi e metallizzarsi sul catodo; se la scarica dovesse continuare, sottoscarica, sarebbe chiamato a reagire l'elettrolita (il secondo) come riportato in formula:

$$3Na + NaAlCl_4 \rightarrow Al + 4NaCl.$$

La sottoscarica comporta la formazione di alluminio metallico sul supporto catodico carbonioso, questo però non influisce sulla conduttività della cella essendo l'alluminio un ottimo conduttore, però essendo la reazione di ossidoriduzione diversa avremo una diversa tensione di cella; questo può essere indicato per attuare una valida protezione dalla sottoscarica.

3.5.2 Caratteristiche della cella Z.E.B.R.A.

Densità di Energia	90 Wh/L

Energia specifica	160 Wh/kg
Potenza specifica	155- 300 W/Kg
Costo	0.3 $/Wh

3.6 *Celle a combustibile*

Le celle a combustibile, pur non avendo tutte le caratteristiche delle celle secondarie, meritano comunque posto nella descrizione dei principali sistemi di accumulo.

La principale differenza è che sono sistemi aperti, cioè i reagenti non fanno parte della cella, come nelle celle secondarie, me vengono forniti dall'esterno. Un'altra differenza è che nel normale funzionamento gli elettrodi non si consumano, ma sono solo supporti alla reazione e collettori per gli elettroni. Questo aspetto però non è preponderante alla distinzione tra celle a combustibile e celle secondarie, visto che alcune tecnologie utilizzano catodi come solo supporto alla reazione.

Una precisazione và fatta sul combustibile, in queste celle si può usare direttamente idrogeno, combustibili carboniosi, combustibili fossili (anche in forma gassosa) e alcooli; ma la cella più prestazionale resta sempre quella che utilizza idrogeno come combustibile. Le celle che invece non sono alimentate ad idrogeno possono possono funzionare in due modi:

- ossidano direttamente il combustibile;
- separano l'idrogeno, presente nel combustibile e facendolo reagire come se fosse una cella alimentata direttamente a idrogeno.

Da oltre 150 anni la cella a combustibile è vista come un possibile sostituto poco inquinante del motore a combustione interna. Il rendimento di una cella a combustibile non integrata in cogenerazione, ma per la sola produzione elettrica, si attesta attorno al

50%, un valore ben superiore di degli usuali rendimenti dei motori a combustione interna (30%). È utile ricordare inoltre che, su un'auto elettrica (EV) non ci sarebbe più necessità di una trasmissione meccanica, soggetta ad elevate perdite di potenza, ma un trasmissione elettrica, ad esempio con motori direttamente nella ruota, active wheel.

La prima cella a combustibile risale al 1838 dall'idea del tedesco Christian Friedrich Schönbein, questa cella utilizzava gli stessi materiali delle celle ad acido fosforico impiegate tutt'ora per usi stazionari.

Nel 1955 Thomas Grubb utilizzò una membrana di polistirene solfonato come elettrolita, mentre nel 1958 Leonard Niedrach, riuscì a placcare la membrana con il platino, catalizzatore necessario per l'ossidazione dell'idrogeno e per la riduzione dell'ossigeno. Entrambi lavoravano alla General Electric Company che diventò assieme alla NASA e alla McDonnell Aircraft, sviluppatrice di questa tecnologia che vide il suo primo utilizzo nel progetto Gemini.

3.6.1 La chimica della cella a combustibile

Come le pile anche la cella a combustibile presenta un anodo, un elettrolita e un catodo.

L'anodo necessita di un catalizzatore che permetta la separazione del carburante in ioni ed elettroni, il più usato è il platino. Come elettrolita, solitamente si usa una membrana polimerica che permetta allo ione idrogeno di passare e raggiungere il catodo e interdica il passaggio all'elettrone, in alcuni casi sono impiegati anche elettroliti solidi. L'elettrolita influisce sulla temperatura di funzionamento della cella. Come catalizzatore, al catodo, trova impiego il nichel, ma esistono applicazioni anche con altri materiali.

Le due semireazioni saranno per una cella idrogeno-aria.

- Al comparto anodico un'ossidazione

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-;$$

- Al comparto catodico una riduzione

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O.$$

3.6.2 Caratteristiche della cella a combustibile (17)

Densità di Energia	350 Wh/L
Energia specifica	500 Wh/kg
Potenza specifica	940 W/kg
Costo	49 $/kW (18)

I dati di densità di energia ed energia specifica sono relativi, allo stoccaggio del combustibile, in questo caso idrogeno, necessario alla reazione.

3.7 *Confronto tra le celle commerciali*

Il campo applicativo dove sono richieste le prestazioni maggiori per le celle secondarie è sicuramente l'automotive, capacità di scarica e di carica, energia specifica, potenza specifica, stabilità alle elevate temperature, vita media. Ovviamente il confronto(19) fatto per questa tipologia di applicazioni, può, con alcune modifiche, essere applicato ad altri campi come le applicazioni stazionarie.

Ora confronteremo le celle investigando alcune problematiche che hanno, forse, fino ad oggi screditato l'uso di EV rispetto ai veicoli 'convenzionali' alimentati con motori a combustione interna.

3.7.1 Energia specifica

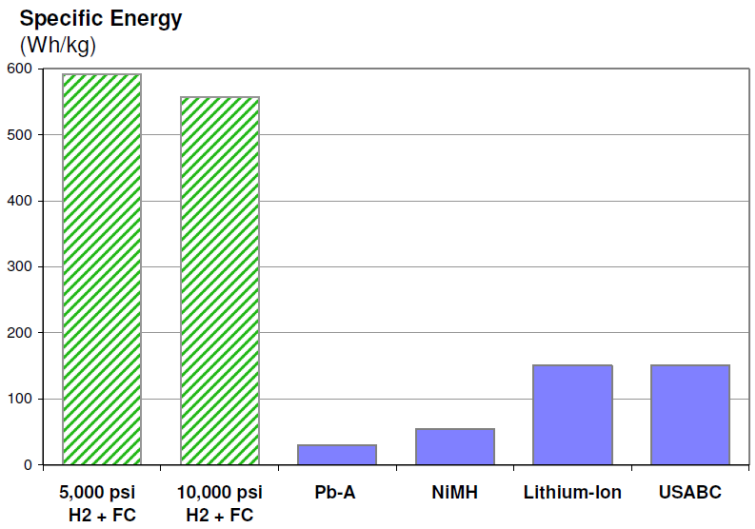


Figura 3-4 confronto tra energie specifiche di vari metodi di accumulo

Il grafico in Figura 3-4 mostra come varia l'energia specifica di diversi sistemi d'accumulo. È facile quindi capire che un sistema totalmente elettrico a batteria, sarà più pesante rispetto ad un sistema a cella combustibile per una determinata percorrenza. Un po' meno immediato è invece il fatto che in un FCEV il peso totale è composto da due contributi: uno fisso che è quello della cella a combustibile, funzione della sola potenza installata, e uno variabile, che è quello del combustibile imbarcato al fine di garantire la percorrenza desiderata;concorre a questo anche quello del serbatoio. Solitamente l'idrogeno viene stoccato liquido o gassoso, altri metodi di stoccaggio prevedono l'intercalazione i membrane polimeriche dell'idrogeno, ma ad oggi sono solo allo studio.

3.7.2 Densità di energia

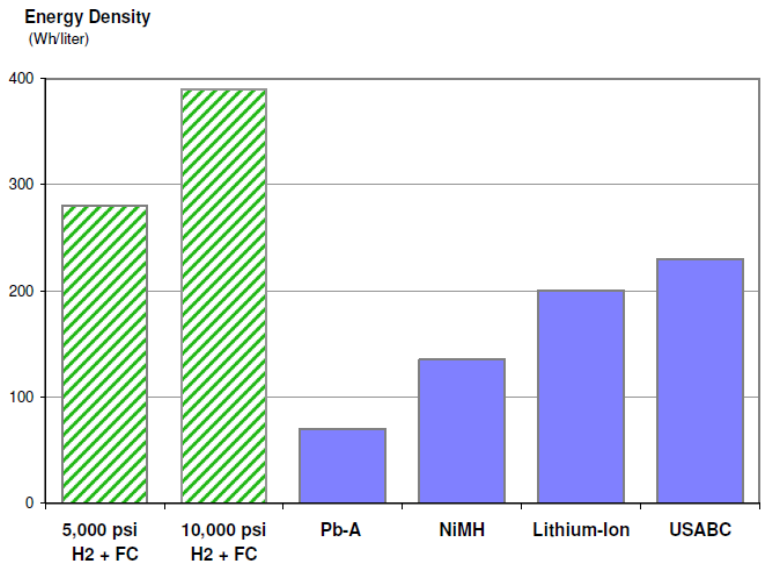


Figura 3-5 energia specifica di varie tipologie di accumulo

Il grafico in Figura 3-5 evidenzia come la densità energetica sia maggiore nei sistemi ad idrogeno rispetto agli accumuli nelle batterie.

Questi dato però sono da valutare, in quanto se confrontiamo gli attuali sistemi di trazione con motori a combustione interna, questi sarebbero più performanti, presentano valori maggiori, delle celle a combustibile, il valore andrebbe ad attestarsi su $14 * 10^3\ Wh/kg$. ma sapendo essere 18% in rendimento medio di un'auto a combustione interna su un percorso misto, è come se la densità utile al nostro scopo[8], fosse di $2.52 * 10^3\ Wh/kg$.

[8] La restante parte è dissipata in calore e attriti.

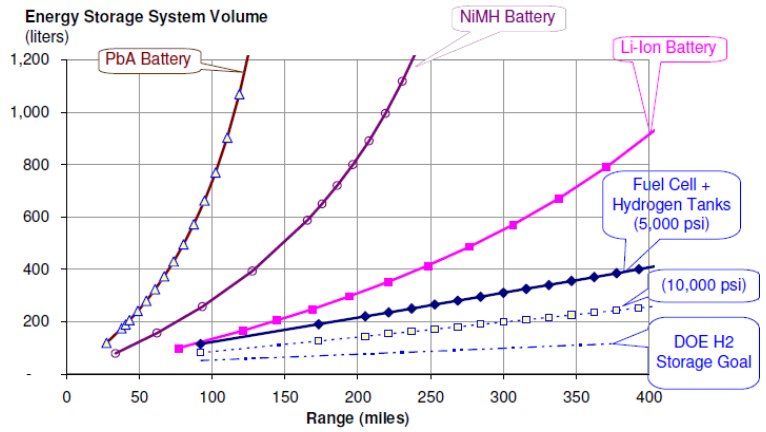


Figura 3-6 volume stoccaggio in funzione dell'autonomia

Il grafico in Figura 3-6 mette in relazione i litri di volume e la corrispondente percorrenza in miglia. Nel grafico di Figura 3-6 purtroppo appare però trascurato un altro aspetto; se ci riferiamo alle celle a combustibile, ad esempio, il primo dato è formato dalla coppia 90mi/110l; il grafico parte da questo valore poichè per percorrenze inferiori, il volume della cella a combustibile, la quota parete fissa[9], diventa predominante. È quindi ragionevole ipotizzare che diventi costante al decrescere della percorrenza desiderata, cioè la curva nel primo tratto diventi una retta parallela all'asse delle ascisse, diventando così più competitive le batterie rispetto alle celle a combustibile. Questo passaggio merita una maggiore attenzione, l'obbiettivo della trazione elettrica non è massimizzare la percorrenza ma creare una mobilità sostenibile e con il minor impatto ambientale possibile. Un esempio potrebbe essere quello della mobilità interna di una grande azienda, o di un isola, o ancora di un centro cittadino. In questi casi il mezzo avrebbe il peso fisso della cella a combustibile da muovere oltre alla merce o alle persone, consumando più energia rispetto ad un mezzo con le sole batterie dimensionate per la percorrenza giornaliera.

[9] Dovuta al volume della cella a combustibile, indipendente dall'autonomia richiesta, correlato unicamente alla potenza della cella equipaggiata in base al tipo di veicolo (trasporto persone o cose), e costante con essa.

3.7.3 Inquinamento da gas serra

Questa problematica, ai più potrebbe non sembrare connessa alle batterie o alle celle a combustibile, così non è. L'energia che oggi utilizziamo per ricaricarle o per produrre l'idrogeno, con i sistemi elettrici odierni, implica anche l'utilizzo di centrali a carbone o cicli combinati, che come sappiamo creano gas nocivi per l'effetto serra. A questo punto è d'obbligo però una precisazione, se noi dovessimo ricaricare le batterie[10], tramite fonti rinnovabili, o energia nucleare, questo problema sarebbe nullo: solo in questo caso si potrebbe parlare di mobilità sostenibile a zero emissioni

3.7.4 Efficienza

In questo paragrafo intendiamo l'efficienza dell'intero sistema, dalla ricarica all'utilizzo, e non l'efficienza della singola cella o del powertrain. Questo confronto sembrerebbe difficilmente plasmabile ad applicazioni non automotive, ma introducendo certi ragionamenti è possibile rapportare le miglia ai kWh rendendo così possibile il confronto .

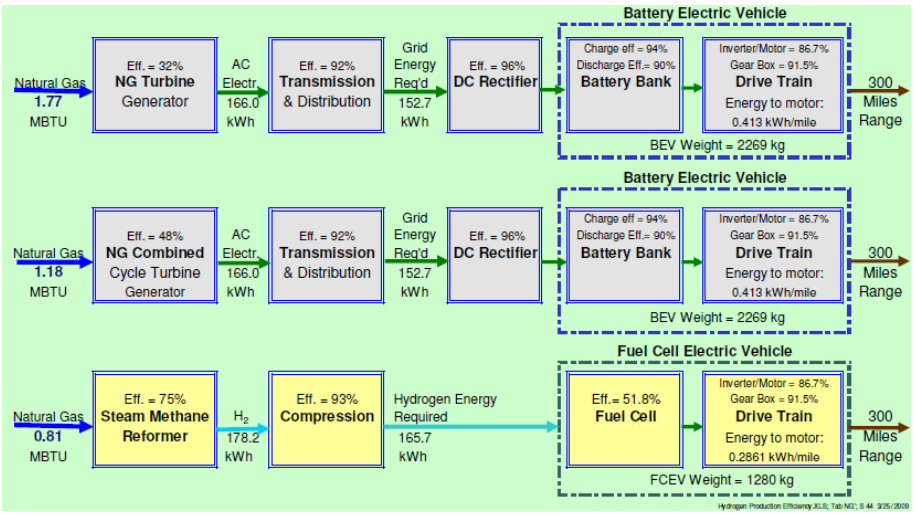


Figura 3-7 confronto tra metodi di ricarica del EV

[10] anche il processo di produzione dell'idrogeno può essere visto come una ricarica della cella a combustibile

Prima di iniziare la vera e propria interpretazione della Figura 3-7 dobbiamo fare una dovuta considerazione circa i processi di produzione dell'idrogeno. Partiremo dal metodo più efficiente arrivando a quello meno efficiente, che ad oggi corrisponde alla rispettiva diffusione, troviamo:

- Produzione da idrocarburi, steam reforming : partendo dal metano ad elevate temperature (700-1000°C), ed elevate pressioni (20 atm), aggiungendo un eccesso di vapor d'acqua, si ottiene il cosi detto syngas. Il syngas è composto da metano e da monossido di carbonio e idrogeno; ulteriore idrogeno può essere formato facendo reagire il monossido di carbonio con del vapor d'acqua ottenendo biossido di carbonio e idrogeno. L'utilizzo di questa tecnica però, come abbiamo capito, sprigiona gas serra, assimilando quindi la cella a combustibile che utilizzerà poi l'idrogeno, ad un motore a combustione interna, ma con un rendimento maggiore. Sono allo studio tecniche di stoccaggio di questi gas, responsabili dell'effetto serra in cavità naturali terrestri o marine; solo la StatoilHydro azienda petrolifera norvegese ha avviato un progetto nel mare del nord.
- Elettrolisi; è un processo nel quale partendo dall'acqua si ottiene idrogeno gassoso e ossigeno gassoso,facendo scorrere una corrente all'interno della cella elettrolitica necessaria alla trasformazione; sfrutta lo stesso processo della cella a combustibile. Di particolare interesse è una variante di questa tecnica, l'elettrolisi ad alta temperatura; il principio di funzionamento è lo stesso, ma con una peculiarità, l'energia non è fornita totalmente sotto forma di elettricità, ma anche in parte sotto forma di calore (nucleare, solare, cogenerazione), aumentando così l'efficienza del processo a circa il 50% che, accoppiato ad una centrale nucleare, rende questo metodo competitivo con l'ormai assodato steam refoarming.

- Termolisi; sfruttando il calore proveniente dal sole, ad esempio, esistono cicli in grado di produrre idrogeno ed ossigeno dall'acqua. I cicli maggiormente conosciuti sono il ciclo zolfo sodio e il ciclo rame cloro. Nel 2006 un gruppo di ricercatori giapponesi (20) hanno studiato un metodo per la produzione diretta di idrogeno dal sole; utilizzando una molecola metallo organica e di una soluzione di EDTA.
- Bioidrogeno; consiste nella produzione di idrogeno da alghe che, se private dello zolfo tramite la fotosintesi, cessano di produrre ossigeno ed iniziano a produrre idrogeno. Il suo utilizzo è partito negli anni novanta, ad oggi si è arrivati a rendimenti globali compresi tra il 7% e il 10%; partendo dalla luce solare ed arrivando all'idrogeno.

In Figura 3-7 sono illustrati i passaggi, con i rispettivi rendimenti, che intercorrono tra il metano, e l'utilizzo dell'energia ricavata da un power train. Le motivazioni fondamentali che ci portano a confrontare il metano e non altre fonti di energia primaria, sono due: la prima è perché ad oggi è la tecnologia più assodata e con i maggiori rendimenti, sia per la produzione di energia elettrica sia per la produzione di idrogeno. La seconda motivazione stà nel fatto che, impiegando il medesimo materiale di partenza, potremmo anche fare un confronto economico. Dalla Figura 3-7 è chiaro che l'utilizzo del metano tramite steam-reforming, a pari percorrenza, garantisce un consumo inferiore di metano. I veicoli dell'esempio sono veicoli con identiche caratteristiche tecniche, coefficiente di penetrazione, peso a vuoto (senza il power train), stesso numero di passeggeri, stessi pneumatici. Il confronto è stato fatto installando due diversi power train, uno con celle al litio di ultima generazione, il secondo con celle a combustibile alimentata ad idrogeno. I due mezzi così configurati presentano pesi diversi e pari rispettivamente a 2269 kg per il BEV e 1280 kg per il FCEV: il che porterà a due consumi diversi rispettivamente di 0.413 kWh/mi per il BEV e 0.2861 kWh/mi per il FCEV.

Proviamo ora ad applicare questo tipo di ragionamento ad un sistema stazionario; in Tabella 3-3 sono mostrati i passaggi alla base del ragionamento.

Tabella 3-3 efficienza vista in ottica di applicazioni stazionarie

Tecnologia	Ciclo combinato con BEV	Steam-reforming con FCEV
Percorrenza [mi]	300	300
Consumo [kWh/mi]	0.413	0.286
Energia necessaria in uscita dal power train[kWh]	123.9	85.83
Energia necessaria in ingresso al processo [MBTU]	1.18	0.81
$1kWh = \frac{1\ BTU}{0.293 * 10^{-3}}$	345.7	237
$\eta_{globale}$	$\frac{123.9}{345.7} = 0{,}3584$	$\frac{85.83}{237} = 0{,}3621$

I calcoli seguiti in Tabella 3-3 si possono così riassumere:

- Equivalenza percorrenza-energia; il valore del consumo, ci permette di valutare le applicazioni stazionaria partendo dal'esempio automotive. Il FCEV consuma meno a grazie al suo peso minore, a pari autonomia, rispetto al BEV. In un BEV il peso è direttamente proporzionale all'autonomia mentre in un FCEV, il peso è solo proporzionale alla potenza della cella a combustibile installata, con un contributo dei serbatoi per lo stoccaggio dell'idrogeno.
- armonizzazione delle unità di misura e calcolo del rendimento globale: è il rapporto tra l'energia finale alle ruote, che può essere vista come quella resa alla rete, se il

nostro power train fosse solo un convertitore di interfaccia[11] verso la rete e quella posseduta dal fluido in ingresso del nostro processo.

La cella a combustibile mostra tramite il rendimento che è idealmente un mezzo di accumulo più efficiente delle celle al litio. Un'ulteriore attenzione va posta sul fatto che l'energia necessaria, a garantire la percorrenza desiderata, fornita all'EV è circa simile tra i due mezzi ed è paria 145.92 kWh per il BEV e 165,7 kWh al FCEV, questo dato ci illumina circa il rendimento globale dell'EV, disponiamo i dati in Tabella 3-4 per un più facile confronto:

Tabella 3-4 confronto tra il rendimento del BEV e del FCEV

	energia necessaria per la percorrenza	Energia necessaria a ricaricare il mezzo	Rendimento del mezzo
BEV	123.9	145.92	84.9%
FCEV	85.83	165.7	51.8%

Dalla Tabella 3-4 è evidente che il mezzo in cui è stato installato il power train alimentato a cella a combustibile ha un rendimento minore rispetto a quello alimentato tramite celle al litio pur pesando di più.

3.7.5 Conclusioni

Nell'ultimo paragrafo è stato svolto in modo approfondito un confronto tecnico circa l'utilizzo di celle a combustibile rispetto a batterie come fonte energetica a bordo di mezzi di trazione.

[11] Nel ragionamento abbiamo ipotizzato il rendimento del power train uguale a quello del convertitore di interfaccia, anche se sappiamo che questa ipotesi non è verificata, essendo il rendimento del solo convertitore molto maggiore di quello del power train. In definitiva avremmo solamente più energia disponibile da rendere alla rete, con un conseguente aumento del rendimento globale.

Come avevamo già anticipato nel sottoparagrafo 3.7.1 vi è una stretta correlazione tra l'autonomia e la tecnologia più adeguata.

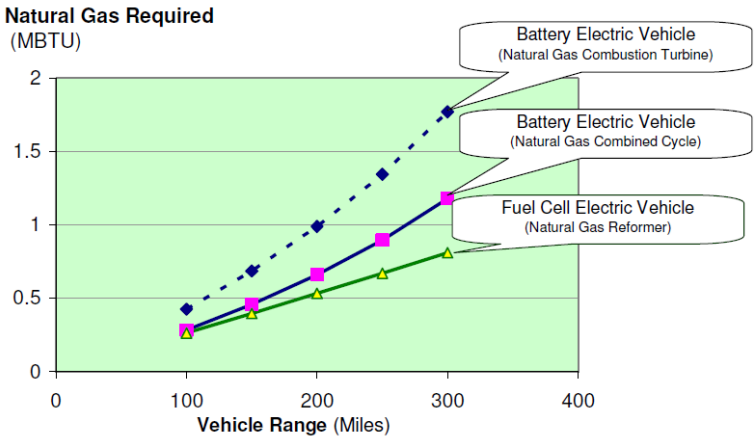


Figura 3-8 gas naturale in funzione dell'autonomia desiderata

In Figura 3-8 è riportato nel grafico un confronto tra autonomia e quantità di metano richiesta; questo dato è interessante perché per un'autonomia pari a 100 miglia la quantità di gas metano è identica. Purtroppo il grafico non prosegue per autonomie inferiori, ma è lecito pensare che la quantità di metano necessaria ad un BEV sia inferiore rispetto a quella necessaria ad un FCEV; fondamentalmente questo è dovuto al peso del mezzo, la cella a combustibile è diventata più pesante delle celle al litio a cui viene paragonata a pari autonomia. Un fattore chè forse non è stato molto evidenziato è quello che il BEV è in grado di ricaricarsi autonomamente durante le decelerazioni, mentre il FCEV non è in grado, senza complicati artifici, di risintetizzare l'idrogeno. L' FCEV richiede un tempo di ricarica che va da 5 ai 10 minuti garantendo la piena ricarica del serbatoio, il che coincide con la piena autonomia, mentre il BEV richiede come minimo 20 minuti garantendo però autonomie ridotte a meno della metà.

3.8 *Possibili sviluppi futuri*

Le tecnologie di accumulo dell'energia elettrica a mezzo di accumulatori elettrochimici sono recenti, come scoperta del metodo, ma come sviluppo dello stesso al fine di migliorarne le caratteristiche e di renderlo fruibile su larga scala.

Nell'immediato futuro potremo assistere a miglioramenti di queste tecnologie, tra queste quelle più promettenti sono:

- Litio aria: fa parte della famiglia della batterie metallo-aria sfrutta l'ossidazione del litio metallico all'anodo e la riduzione dell'ossigeno al catodo. La tecnologia è molto recente e deve ancora essere concretizzata, ma si prevedono densità di energia pari a quelle di un motore a combustione interna. Come già si è potuto capire il principale campo è l'automotive. Il limite principale è quello dell'utilizzo del litio metallico con tutte le problematiche che esso introduce. Si pensa che le celle litio aria possano arrivare a una densità di energia dalle 5 alle 15 volte rispetto alle attuali celle litio ioni, imponendosi in svariati campi d'impiego.
- Litio Zolfo: fanno parte delle celle litio-ione, ma, grazie ai pesi atomici in gioco, sono molto più leggere di quelle fin'ora studiate. Per queste celle si prevedono energie specifiche paria a 600 Wh/kg, per ora il dato certificato è attorno ai 350 Wh/kg. Un esempio di pratica applicazione di queste celle lo troviamo a bordo dello Zephyr-6 (21). Il velivolo in questione, un UAV (Unmanned Aerial Vehicles) per il supporto delle truppe a terra, costruito in Gran Bretagna, ha compiuto un volo dimostrativo per l'U.S. Army della durata di 82 ore e 37 minuti continuativamente, stabilendo il record mondiale di durata di volo per un UAV. Lo Zephir-6 durante il giorno sfrutta l'energia solare, tramite un sistema di collettori fotovoltaici installato sulle ali, per il volo e per caricare le batterie litio zolfo di cui è equipaggiato, che provvederanno a fornirgli l'energia per il volo notturno. Il problema principale è dato dal

degradamento dell'elettrolita. Mentre Li_2S e S sono relativamente poco solubili nell'elettrolita, i polisolfuri intermedi (LiS_n) no, che ricombinandosi con l'elettrolita causano perdite irreversibili di materiale attivo (zolfo).

- Sodio beta a bassa temperatura: come abbiamo già visto per la cella Z.E.B.R.A il managment termico richiede grosse quantità di energia, abbassando il rendimento totale (carica e scarica) della cella. Al Lawrence Livermore National Laboratory di Livermore CA è allo studio questa tecnologia, si prevedono energie specifiche superiori ai 400 Wh/kg una vita di circa 4500 cicli completi di scarica e carica, il tutto lavorando a temperatura ambiente. Un'ulteriore caratteristica di queste celle è che, lavorando a temperatura ambiente, non avranno la necessità di essere incapsulate in contenitori termicamente basso emissivi, per evitare perdite energetiche sottoforma di calore, garantendo quindi densità energetiche maggiori.
- Zinco aria, sono maggiormente conosciute come celle primarie, vista la difficoltà di rendere efficiente la bidirezionalità di quelle secondarie. Ma in questo caso stiamo parlando più precisamente di celle a combustibile, in cui siamo noi a fornire il combustibile e il comburente alla cella. I termini commerciali con cui questa tecnologia è identificata sono Zn-Air FuelCell o Zn-Air Mechanically recargable; il primo termine rispecchia la fisica del funzionamento. Dovremo portare alla cella zinco metallo ed estrarne zinco ossido. Il secondo termine descrive meglio la tecnologia, che è identica a quella delle celle zinco aria primarie. Negli U.S.A. GMC svolse, nel 1970, studi su questo tipo di celle. Un ulteriore esempio applicativo è stato fornito da Gulf General Atomic che studiò un pacco batterie con una potenza totale di 20 kW. Nessuno dei due progetti però ebbe un effettivo sbocco sul mercato. Un rilevante ostacolo è dovuto alla difficoltà di maneggiare lo zinco metallico, in forma solida, rispetto ad un liquido. Il problema è stato risolto trasformando lo zionco metallo in pellets, facilmente trasportabili dal serbatoio alla

cella. Un'ulteriore difficoltà risiede nella gestione del prodotto di reazione. L'ossido di zinco che deve essere stoccato all'interno del mezzo durante il suo funzionamento e scaricato alla stazione di rifornimento, per consentirne il suo riciclaggio come nuovo combustibile. Questa operazione si può intendere come ricarica della batteria , ma non può essere effettuata a bordo del mezzo tramite frenatura a recupero a causa della necessità di una quantità i potenza molto maggiore di quella impiegata per la trazione elettrica.

3.8.1 Redox Flow battery

Questa tecnologia di accumulo merita un sottoparagrafo a se stante nel capitolo dei possibili sviluppi futuri per tre motivi:

- Ha già subito una commercializzazione di cui l'esempio più lampante è il progetto Yokohama in Giappone. Il progetto consiste nell'ampliare il proprio impianto, che già comprende un cogeneratore a turbina alimentato a metano, con un campo fotovoltaico a concentrazione della potenza di 200KWpp e l'accumulo tramite una redox flow battery prodotta da SEI (Sumitomo Electric Industries). L'accumulo di cui parliamo è in grado di fornire allo stabilimento una potenza di 1MW per 5 ore.

Figura 3-9 Vista del progetto Yokohama

- Questa è la tecnologia più promettente in termini di accumuli stazionari con potenze, energia e vita utile superiore a qualsiasi altro fino ad ora valutato;
- Ha ancora margini di sviluppo ed affinamento.

Una redox flow battery, in italiano batteria di flusso, è un misto tra una cella combustibile ed una cella secondaria. Possiamo accomunarla ad una cella a combustibile perché i reagenti vengono forniti alla cella, ma, al contrario delle celle a combustibile, il prodotto di reazione è continuamente riciclato nel sistema. La redox flow battery è inoltre accomunabile anche ad una cella secondaria poichè è capace di accumulare energia e di ricaricarsi autonomamente, semplicemente invertendo la corrente.

Come già abbiamo avuto modo di intuire e di valutare in Figura 3-9, la sua forma non sarà sicuramente quella di un'usuale cella secondaria, in Figura 3-10 è riportato lo schema della nostra cella.

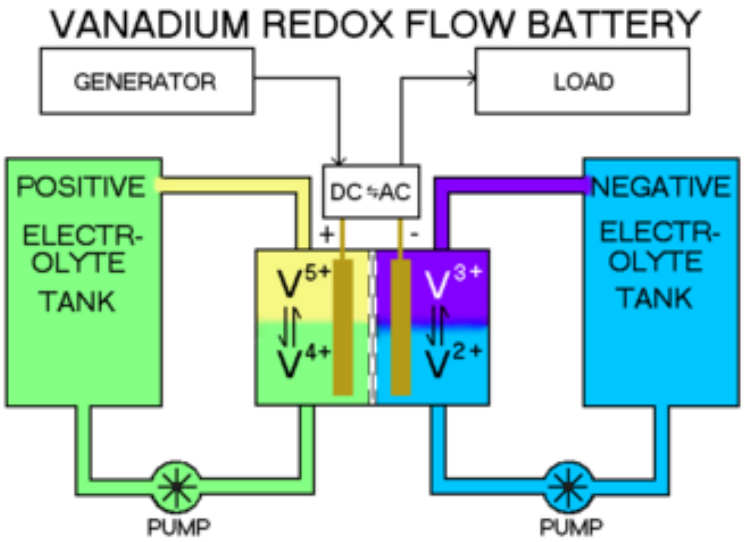


Figura 3-10 Architettura di una redox flow battery

Gli elementi che compongono una redox flow battery sono:

- Un supporto per la reazione: questo è la parte che le accomuna alle celle a combustibile. Si tratta di un struttura a sua volta composta da connessioni in serie

e in parallelo[12] di celle elementari, formate da due elettrodi porosi separati da una membrana permeabile agli ioni, ma non agli elettroni. I materiali usati sono solitamente derivati carboniosi per gli elettrodi e materiali polimerici per la membrana separatrice. Ovviamente questa parte comprenderà anche i collettori di corrente che, tramite la connessione con gli elettrodi porosi, permetteranno di inviare la corrente all'utilizzatore.

- Due contenitori contenenti l'elettrolita carico: questo primo concetto, probabilmente, risulta complicato: in sostanza avremo una soluzione che solvata gli ioni, rendendoli più facilmente trasportabili. Un secondo concetto di non facile comprensione risiede nel ricircolo dell'elettrolita, cioè l'elettrolita appena scaricato degli elettroni, ritorna nel contenitore con quello carico. Il paragone con una cella secondaria semplifica la comprensione: è come vedere una cella parzialmente scarica in cui la specie carica coesiste spazialmente con la specie scarica, anche in questo caso vi sarà la possibilità di interazione tra le spècie. È facile comprendere che lo stato di carica sarà funzione della concentrazione di elettrolita carico presente nel contenitore.
- Due pompe: queste provvederanno alla circolazione degli elettrolita, avranno un funzionamento diverso a seconda dello stato di carica della cella, oltre che in relazione alla potenza richiesta. Dovranno supplire al fatto che non tutto l'elettrolita che forniranno alla cella sarà in grado di reagire perché con l'elettrolita carico coesiste anche quello scarico. Un aspetto molto interessante è che questa circolazione, oltre a conferire alla cella l'elettrolita carico, è in grado di estrarre il calore interno alla cella, problematica che limita le potenza di scarica nella celle secondarie. L'accorgimento impiantistico è quello di posizionare uno scambiatore di

[12] Al fine di garantire, tramite l'aumento di tensione, una densità di corrente massima sopportabile dal supporto alla reazione in base alla potenza progettuale richiesta.

calore sul ritorno dalla cella. In un'ottica di cogenerazione questo calore potrebbe essere sfruttato o accumulato per utilizzi civili o industriali.

Questo tipo di accumulo si presta senza eccessive complicazioni impiantistiche, ad essere ampliato successivamente all'installazione. Si può incrementare sia la potenza che energia, come nella maggior parte degli accumuli:

- Incremento di potenza: lo si ottiene aggiungendo altre celle (supporti alla reazione) in parallelo, di modo che la corrente che le attraversa sia ripartita tra i supporti, con il necessario adeguamento del convertitore di interfaccia.
- Incremento di energia, lo si ottiene aumentando il volume di accumulo e sostituendo le pompe.

Dal punto di vista dell'integrazione di diverse fonti energetiche, questo tipo di accumulo si presta in modo eccellente allo scopo. Pensiamo ad un impianto base, cioè con il solo impiego dell'accumulo per il time shifting, nel quale si accumula l'energia durante la notte per utilizzarla di giorno. L'impianto base sarà composto dal convertitore, dalla cella (supporto di reazione) dimensionati per il carico massimo e dai serbatoi degli elettrolita dimensionati per l'energia totale da accumulare. Se volessimo integrare una generazione fotovoltaica questo tipo di accumulo ci dà la possibilità di connettere il generatore fotovoltaico direttamente ad una cella(supporto di reazione) dimensionata ad hoc e come elettrolita, invece, far capo ancora ai due elettrolita dell'impianto esistente. Concettuale creeremmo un black box a cui farebbero capo tutti i transiti di energia. Certamente questa configurazione comporta rendimenti di conversione minori rispetto alla costruzione di un DC-link in cui i flussi di energia vengono trattati come potenze elettriche. La semplificazione che potrebbe introdurre questa tecnologia non sarebbe tanto in termini impiantistici, ma di controllo, evitando la comunicazione tra i convertitori, rendendoli quindi ciechi a ciò che avviene al di fuori dell'accumulo. Quanto detto acquisisce ancora più

valore se dovessimo pensare alla presenza di molte più fonti energetiche nel nostro quadro impiantistico.

Tabella 3-5 Caratteristiche delle Redox Flow Cell

Densità di Energia	25 Wh/L [13]
Energia specifica	30 100 Wh/kg [14]
Potenza specifica	50[15] W/l (22)
Costo	250 $/kW (23)

Quando si parla di redox flow cell si intende una tecnologia, che però non identifica univocamente i materiali, che occupano un altro campo di studio nelle redox flow cell; in Tabella 3-6 riportiamo i materiali più utilizzati in queste applicazioni.

Tabella 3-6 Chimiche utilizzate nelle Redox Flow Cell(24)

System	**Reactions** top: negative; bottom: positive electrode charge: <== ; discharge: ==>	**E^o_{cell}**	**Electrolyte** -/+ electrode
Redox			
All vanadium	V^{2+} <==> V^{3+} + e^- VO_2^+ + e^- <==> VO^{2+}	1.4 V	H_2SO_4/H_2SO_4
Vanadium-polyhalide	V^{2+} <==> V^{3+} + e^- ½Br_2 + e^- <==> Br^-	1.3 V	VCl_3-HCl/NaBr-HCl

[13] Solo per l'accumulo di elettrolita
[14] Intesa come massima ottenibile da questa tecnologia
[15] Escluso il volume della cella supporto alla reazione

Bromine-polysulfide	$2S_2^{2-} \Longleftrightarrow S_4^{2-} + 2e^-$ $Br_2 + 2e^- \Longleftrightarrow 2Br^-$	1.5 V	$NaS_2/NaBr$
Iron-chromium	$Fe^{2+} \Longleftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ $Cr^{3+} + e^- \Longleftrightarrow Cr^{2+}$	1.2 V	$HCl\text{-}FeCl_2\text{-}CrCl_3$ (both sides)
Hydrogen-bromine	$H_2 \Longleftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ $Br_2 + 2e^- \Longleftrightarrow 2Br^-$	1.1 V	HBr-PEM*
Hybrid			
Zinc-bromine	$Zn \Longleftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $Br_2 + 2e^- \Longleftrightarrow 2Br^-$	1.8 V	$ZnBr_2/ZnBr_2$
Zinc-cerium	$Zn \Longleftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $2Ce^{4+} + 2e^- \Longleftrightarrow 2Ce^{3+}$	2.4 V	CH_3SO_3H (both sides)
* Proton exchange membrane			

La previsione è che queste celle, per le loro caratteristiche, giocheranno ruolo forza negli accumuli di energie rinnovabili (23) (25) (24) (26)

In letteratura ci sono esempi di applicazioni auto motive principalmente legate alla velocità di ricarica che queste celle possono presentare sostituendo gli elettrolita consumati, scarichi, con quelli carichi (22).

3.9 *Diagramma di Ragone*

Il diagramma di Ragone mette in relazione densità energetica e densità di potenza della stessa tecnologia di accumulo; in letteratura è difficile trovarne uno che contenga tutti i

metodi da noi menzionati, quindi ne inseriremo due per garantire che tutte le tecnologie siano mostrate in almeno un grafico

Figra 3-11 Ragone plot (27)

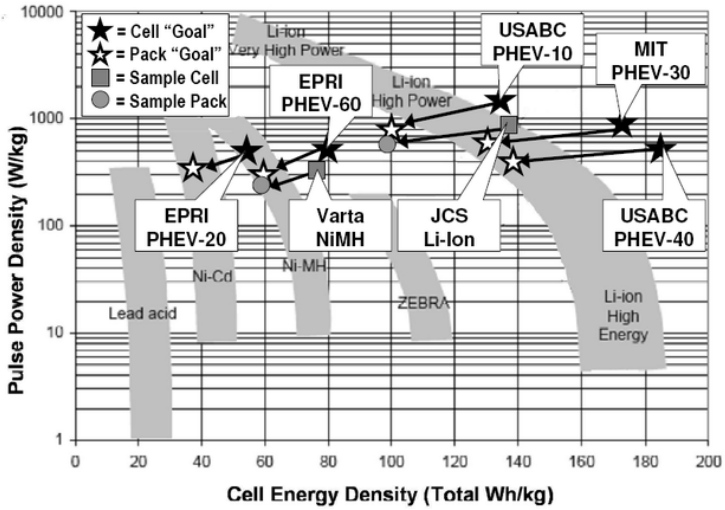


Figura 3-12 Ragone Plot (28)

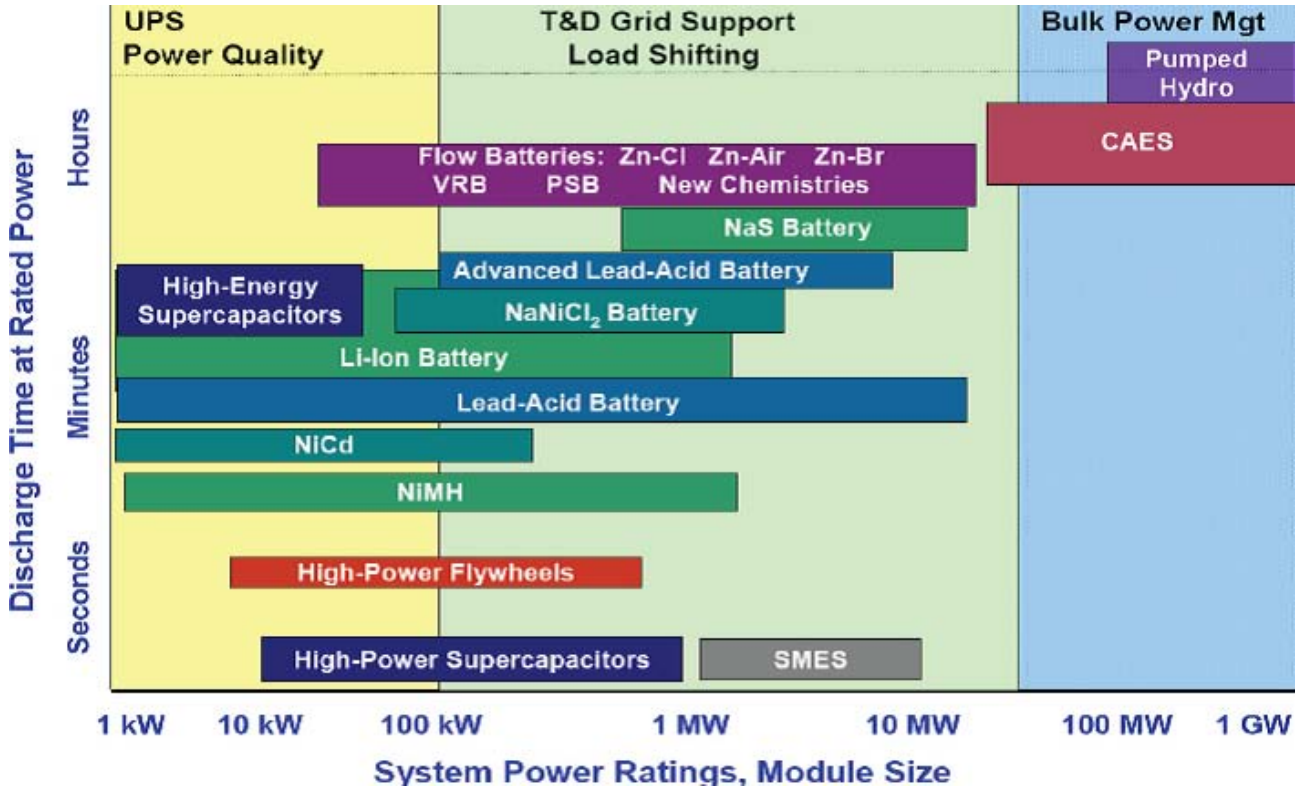


Figura 3-13 Diagramma potenza-ìdurata della scarica

Il grafico di Figura 3-13 non è un vero e proprio diagramma di Ragone, ma mette comunque in evidenza le stesse informazioni. Per prima cosa è possibile distinguere gli

accumuli di potenza da quelli di energia; in aggiunta questo diagramma riesce a farci capire quali tecnologie sono più adatte a seconda dell'utilizzo cui le destineremo.

4 Impedance spectroscopy

Generalmente per *impedance spectroscopy* (IS) si intende una tecnica con la quale, tramite segnali di ampiezza limitata investigano le proprietà fisico-chimiche dei materiali partendo dall'analisi dei risultati(29).

L'IS in base al fenomeno investigato prende un nome diverso, si parlerà di IS quando il fenomeno predominate nel materiale, quindi quello investigato, sarà la conduttività elettronica. Alcuni esempi applicativi li possiamo trovare nell'analisi di dielettrici, solidi o liquidi. Vanno sotto il nome di Electrochemical IS (EIS) quelle pratiche che investigano materiali dove, viceversa, è la conduttività ionica a giocare il ruolo predominante. Rientrano in questa categoria elettroliti solidi liquidi e polimerici, sali fusi. Potrebbero presentarsi situazioni dove il materiale in esame presenti simultaneamente entrambe le conduttività.

I campi di utilizzo dell'IS sono tra i più vari; alcuni esempi:

- Studio di fenomeni elettrochimici, ossidazione, protezione catodica, electroplating, electropolish, celle secondarie, celle a combustibile; sia nella fase di ricerca e sviluppo, che nella fase in-line di controllo qualità.
- Biochimica, doppia membrana lipidica
- Biofisica, caratterizzazione dello strato epiteliale ed endoteliale delle cellule
- Industria farmaceutica, per valutare le caratteristiche al fine di conoscere la conformità del prodotto, sia grezzo che finito
- Bioimpedenziometria, studio della salute umana tramite i valori di impedenza che il corpo umano presenta

Nel caso particolare delle celle secondarie, l'EIS, viene utilizzata per investigare:

- Il design del catodo al fine di renderlo più performante

- I materiali più adatti allo scopo
- Lo stato di carica SOC

L'IS nacque durante la seconda guerra mondiale, dove le prime celle, soprattutto primarie ma anche secondarie vennero impiegate sugli armamenti.

L'IS fa parte della più ampia categoria della frequency response analysis (FRA) che studia la risposta in frequenza dei sistemi tramite la cosi detta funzione di trasferimento.

Il calcolo della funzione di trasferimento può essere eseguito solo per sistemi con certe caratteristiche. Riassumiamo ora le caratteristiche e cosa queste comportano:

- Sistema lineare; se perturbo il sistema con un ingresso di tipo sinusoidale
$$x(t) = A_1 sen(wt + \theta_1);$$
la sua risposta sarà sempre una sinusoide
$$y(t) = A_2 sen(wt + \theta_2),$$
isofrequenziale con quella d'ingresso, in cui potremo trovare mutate solo ampiezza e fase.
- Tempo invariante, cioè il ritardo nell'applicazione del ingresso non modifica l'uscita, ovviamente tenendo costante l'ingresso. In inglese si parla di shift invariant system. Sia $y(t)$ la risposta del sistema all'ingresso $x(t)$ allora $y(t + t_0)$ sarà la risposta a $x(t + t_0)$
- Causalità; lo stato del sistema dipende solo dagli ingessi presenti e passati; vedremo che il caso passati non sarà contemplato nella nostra trattazione visto che cerchiamo un sistema che non sia sequenziale.

Solo nel caso in cui queste ipotesi siano verificate possiamo parlare di funzione di trasferimento visto come il rapporto tra l'uscita e l'ingresso del sistema:

$$k(t) = \frac{y(t)}{x(t)} \qquad \textbf{4-1}$$

Sappiamo inoltre che le grandezze in ingresso sono sinusoidi, possiamo esprimere la 4-1 sostituendo la forma fasoriale

$$A_1 * sen(wt + \theta_1) = A_1 * e^{j\theta_2} * e^{jwt}$$

Ottenendo

$$h(jw) = \frac{A_2 * e^{j\theta_2}}{A_1 * e^{e^{j\theta_1}}} = \frac{A_2}{A_1} * e^{j(\theta_2 - \theta_1)} \qquad \textbf{4-2}$$

Nella 4-2 possiamo riconoscere un'impedenza o un'ammettenza a seconda del ruolo che tensione e corrente svolgono.

Le celle elettrochimiche però non presentano caratteristiche adeguate al calcolo della funzione di trasferimento; per applicare l'IS e quindi analizzare la risposta in frequenza della cella dobbiamo fare alcune ipotesi, sia per quanto riguarda l'analisi del sistema, sia dal punto di vista elettrochimico.

Dal punto di vista della teoria dell'analisi dei sistemi dobbiamo compiere alcune ipotesi semplificative per poter calcolare la funzione di trasferimento:

- Ipotizziamo che il sistema sia lineare, questa ipotesi è verificata se l'ampiezza del segnale è tale da mantenere invariato lo stato al sistema. L'ampiezza del segnale varia a seconda della tipologia di cella elettrochimica che stiamo investigando; solitamente varia da 3-5 mV a 50-100 μV.
- Ipotizziamo che il sistema sia causale, tutti i cambiamenti nel sistema in esame sono dovuti alla perturbazione fornita. Da un differente punto di vista potremmo vederla in questo modo: se non c'è perturbazione il sistema non deve cambiare i valori dei suoi parametri

- Ipotizziamo che il sistema sia SISO (singol input singol output); equivale ad ipotizzare che l'unica causa dell'uscita sia l'ingresso; questo comporta però che altri ingressi del sistema, come umidità temperature pressione, siano mantenute costanti
- Ipotizziamo che sia osservabile, cioè il fenomeno che stiamo investigando sia osservabile, nell'impedenza, nel range di frequenze investigato.
- Ipotizziamo che il sistema sia privo di memoria; in altre parole il sistema non deve essere sequenziale cioè l'uscita non dipende dallo stato precedente del sistema, ma solamente dall'ingresso applicato in quel momento.

Da un punto di vista elettrochimico la discordanza tra teoria, che vogliamo applicare per rendere possibile lo studio della funzione di trasferimento, e la fisica reale del modello sta nella spazialità del fenomeno. Le assunzioni da fare sono quindi:

- Ipotizziamo la sommabilità delle corrente Faradica e di quella di carica; la corrente Faradica non è altro che la corrente derivante dalla reazione che avviene nella cella, mentre quella di carica è quella che utilizziamo per stimolare la cella.
- Ipotizziamo l'elettroneutralità dell'elettrolita; questa ipotesi ha senso perché nel caso di elettrodi porosi potrebbero rimanere della cariche nell'elettrolita non riuscendo a reagire con l'elettrodo.
- Ipotizziamo la mancanza di convezione e migrazione; esempio dell'applicazione di questa ipotesi è l'assunzione che la concentrazione di elettrolita sia costante ed uguale in tutta la cella.
- Ipotizziamo l'assenza di flusso di massa e di carica laterale; il flusso di massa e di carica sono i fenomeni che in una cella vengono investigati dall'EIS, ipotizzare l'assenza di quelli laterali consiste nell'imporre che la reazione avvenga in una sola direzione spaziale. Questo concetto, anche se non è molto intuitivo, può essere

semplicemente spiegato assimilando i pori degli elettrodi a cilindri cavi in cui lo ione liberato, potendo percorrere solo l'elettrolita, può giungere all'altro elettrodo compiendo una traiettoria rettilinea. Pensiamo ad esempio una cella prismatica, con due elettrodi piatti affacciati sull'elettrolita; visualizziamo ora l'asse della cella, perpendicolare ai piani identificati dagli elettrodi: l'unica via sarà perpendicolare agli elettrodi, e conseguentemente parallela all'asse della cella. Questa ipotesi e tanto più vera quanto più sottile è l'elettrodo; ma questo è in conflitto con l'idea di utilizzare elettrodi porosi per intercalare più materiale possibile. Le porosità permetterebbero anche movimenti laterali dello ione liberato.

L'analisi dell'impedenza consiste nell'eccitare la batteria con una tensione o una corrente sinusoidale; con una nota frequenza ed ampiezza, misurarla, e misurare la corrispondente corrente o tensione nella batteria. La strumentazione che compie questo lavoro compie l'analisi del sistema nel dominio del tempo, e poi tramite la trasformata di Fourier passa al dominio delle frequenze ottenendo così l'impedenza associata, che da un punto di vista più generale prende il nome di funzione di trasferimento. Questo procedimento viene svolto per ogni frequenza che vogliamo analizzare; è facile capire la quantità di tempo necessaria all'analisi di tutto lo spettro.

Altri strumenti in commercio applicano al sistema in esame un rumore bianco, casuale, lo misurano e misurano la conseguente variazione dell'altra grandezza sulla cella. Giunti a questo punto è necessaria una trasformata di Fourier sia per la causa che per l'effetto, solo ora si può calcolare la risposta in frequenza. Quest'ultima tecnica richiede molto meno tempo visto che è sufficiente un segnale per conoscere la risposta in frequenza su tutto lo spettro desiderato; la difficoltà sta nell'generare il rumore bianco casuale (random). Per ovviare a questo problema si è pensato di creare il rumore bianco come somma di

sinusoidi note, in questo modo si può evitare una trasformata di Fourier avendo ben noto lo spettro di frequenza del segnale in ingresso.

4.1.1 Vantaggi e svantaggi

Sicuramente l'IS è uno degli strumenti più all'avanguardia per lo studio dei materiali; le misure richieste sono abbastanza semplici e facilmente automatizzabili e i suoi risultati sono direttamente collegabili ai fenomeni fisici che avvengono all'interno; mostrando diverse costanti di tempo a seconda del fenomeno che a quelle frequenze interviene. I fenomeni, grazie alla loro diversa frequenza caratteristica possono essere separati ed investigati separatamente. L'IS, inoltre, ci può aiutare a predire prestazioni di certi materiali durante la loro costruzione anche con processi in-line nel ciclo di produzione, ottenendo così una caratterizzazione per ogni pezzo prodotto.

L'IS, al suo interno contiene tutti i fenomeni dell'elemento in esame qualunque esso sia; per riuscire a risalire ai valori ed ai fenomeni però, dobbiamo affidarci a modelli matematici, con tutte le difficoltà che ciò comporta (30). I fenomeni che avvengono all'interno di una cella si svolgono in uno spazio, se pur piccolo, caratteristica che rende i circuiti equivalenti ordinari a parametri concentrati non sufficientemente approfonditi per modellizzare il fenomeno. Questo primo problema è stato a lungo studiato e sviluppato e si trovano in letteratura elementi che rappresentano fenomeni con le suddette caratteristiche di spazialità.

I modelli introdotti però comportano ulteriori difficoltà di interpretazione. La prima tra tutte è insita nel fatto che più di un elemento o circuito può avere la medesima risposta in frequenza di un altro e quindi ai fini della bontà della modellizzazione essere equivalenti.

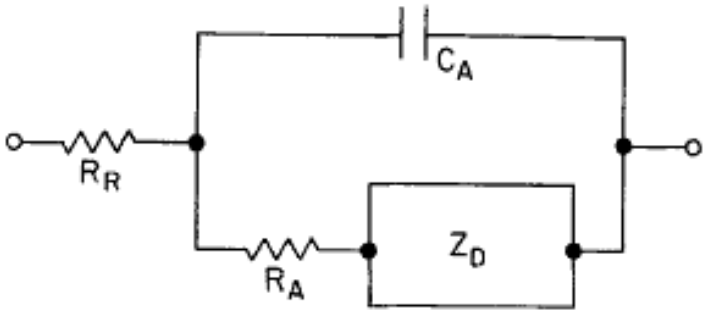


Figura 4-1 circuito in esame

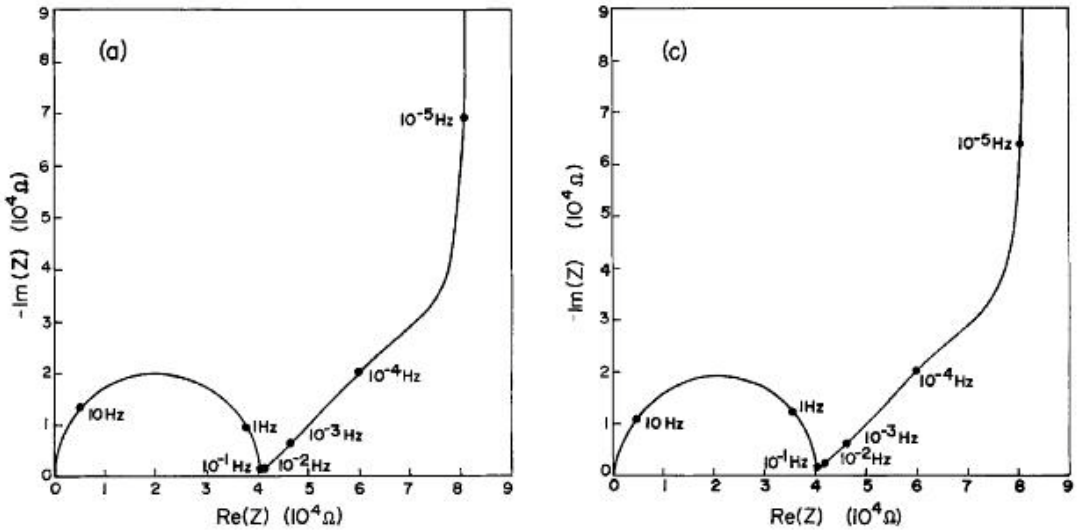


Figura 4-2 a) RA e CA nulle; c) RA*CA=RD*CD[16];

Come si vede in Figura 4-2 il diagramma di Nyquist mostra lo stesso grafico pur essendo riferito a due circuiti diversi. Questo ci permette di intuire che l'importanza non è da dare al modello inteso come rete elettrica, ma è da dare agli elementi, rappresentativi dei fenomeni fisici.

Addentrandosi nella modellizzazione si incorre in un'ulteriore difficoltà interpretativa questa volta rappresentata dal fatto che un diagramma di Nyquist, può non essere univocamente correlato ad un modello.

[16] L'uguaglianza espressa indica che le costanti di tempo dei due circuiti siano uguali.

Come vediamo in Figura 4-2 il fatto di imporre costanti di tempo simili (in questo caso uguali per definizione) ai fenomeni fa sì che le componenti siano presenti nello stesso range di frequenza e si sommino, annullando la possibilità di qualsiasi raffronto visivo.

Un aiuto alla soluzione di questi problemi è sicuramente dato dal metodo della distribuzione delle costanti di tempo DRT.

La DRT permette, partendo dai dati misurati, di ottenere le costanti di tempo del sistema, che siano esse proprio costanti o distribuzioni nel tempo, mostrando tutti i fenomeni che avvengono nel campo di frequenze misurato.

4.2 *Descrizione dello strumento*

Lo strumento utilizzato, possiamo vederlo composto principalmente da due parti, una di potenza, programmabile tramite pc, che si occupa di interfacciare l'alimentatore con la cella in esame, e una di misura, che tramite un pc e un programma in LabView acquisisce i dati.

4.2.1 Parte di potenza

La parte di potenza è un convertitore composto da un microcontrollore flash, un ramo d'inverter, un'induttanza e una accumulatore al piombo acido.

Il funzionamento è concettualmente semplice; possiamo riassumerlo in pochi passi:

- Il microcontrollore genera il comando per il ramo d'inverter tramite la funzione PWM. Il microcontrollore al suo interno contiene un regolatore che, in Real time, misura la tensione presente sulla cella in esame, in sostanza quella che lui ha generato, e, tramite una retroazione ne calcola la differenza in modo da attuare una strategia di controllo atta a far assumere alla tensione sulla cella l'andamento sinusoidale desiderato.

- Il ramo d'inverter convoglia il flusso di potenza dall'alimentatore alla cella in esame e dalla cella in esame verso l'accumulatore al piombo acido. L'accumulatore al piombo acido è necessario perché l'alimentatore stabilizzato non è in grado di assorbire potenza, ma solo di erogarla; quindi la batteria dovrà assorbire la potenza in uscita dalla cella durante la semionda negativa. Per ottenere il funzionamento appena descritto, la capacità della batteria al piombo acido dovrà essere almeno doppia rispetto a quella agli ioni di litio in esame.
- L'induttanza, connessa in serie alla cella, ha il compito di limitare le oscillazioni di corrente generate dallo switching delle valvole e quindi far 'vedere' alla cella in esame una corrente il più sinusoidale possibile.

Questo procedimento verrà ripetuto per ogni frequenza del nostro range.

4.2.2 Parte di misura

La parte di misura è composta, oltre alla cavetteria, da una scheda di acquisizione e da un software scritto in Labview. I segnali che la scheda dovrà acquisire saranno tre, la tensione, la corrente, e il segnale di trigger. Il segnale di trigger è il ponte tra le due parti, svolge l'effetto sincronizzante tra la parte di potenza è quella di misura. Questo segnale è generato dal convertitore nel momento in cui inizia a generare la sinusoide di perturbazione da fornire alla cella in esame, è captato della parte di misura che,dopo una pausa di un periodo, inizia la vera acquisizione dei segnali di tensione e corrente.

Il programma di LabView

4.2.3 Taratura del regolatore

La taratura del regolatore è una parte importante del setup della strumentazione; il principio è semplice, tramite il programma Mathematica di calcolo letterale, troviamo la

funzione di trasferimento dell’intero sistema e poi calcoliamo i parametri del regolatore. Il problema nasce a questo punto, quando inseriamo il modello del sistema, dovremo inserire oltre ai modelli del convertitore, del regolatore implementato anche quello della cella in esame, che è quello che noi stiamo cercando; quindi dovremo inseriremo un’approssimazione. Questa approssimazione potrà essere attendibile in certi range, e quindi portare a buon fine la regolazione, ma in altri potrebbe non essere sufficientemente buona e quindi non condurre ad una regolazione ottimale.

4.3 *Risultati*

Di seguito vengono riportati i grafici dell'impedance spectroscopy relativi ad una cella al litio. La cella in esame è prodotta da KOKAM, 31Ah; in particolare ci riferiamo al modello slpb78216216.

Le scansioni riportate sono a puro esempio.

Le scansioni sono state eseguite partendo da una frequenza di 1mHz per arrivare ad una frequenza di 316.23 Hz limite fisico della parte di potenza dello strumento.

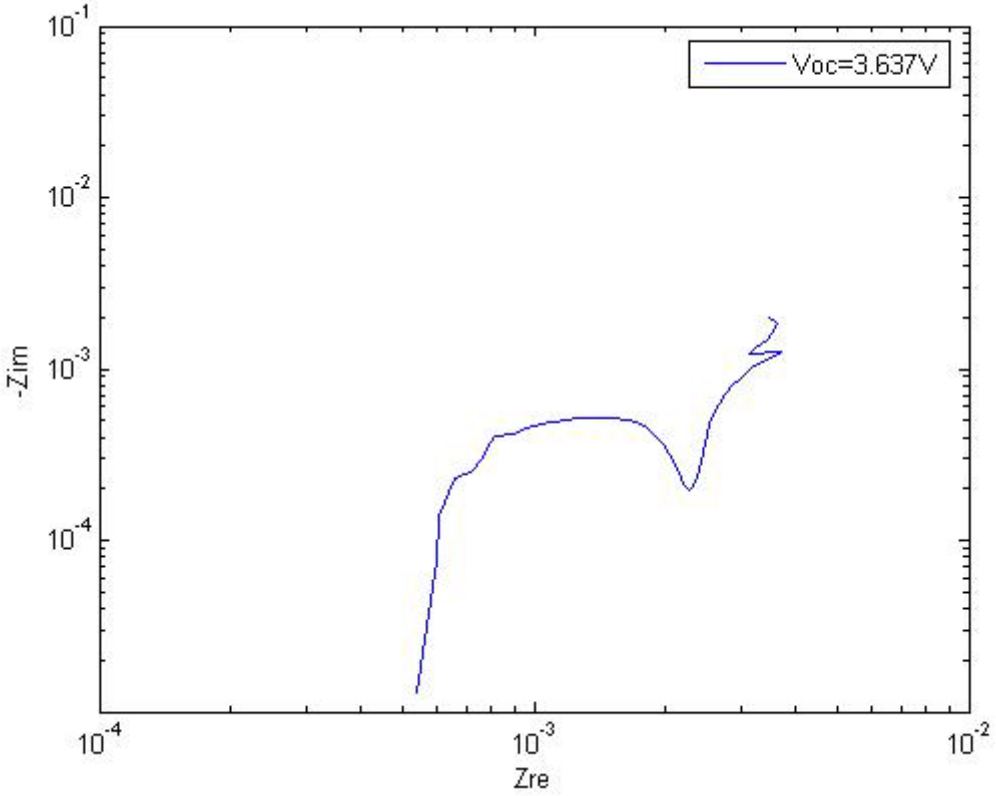


Figura 4-3 Scansione effettuata partendo da una tensione a circuito aperto della cella pari a 3.637V

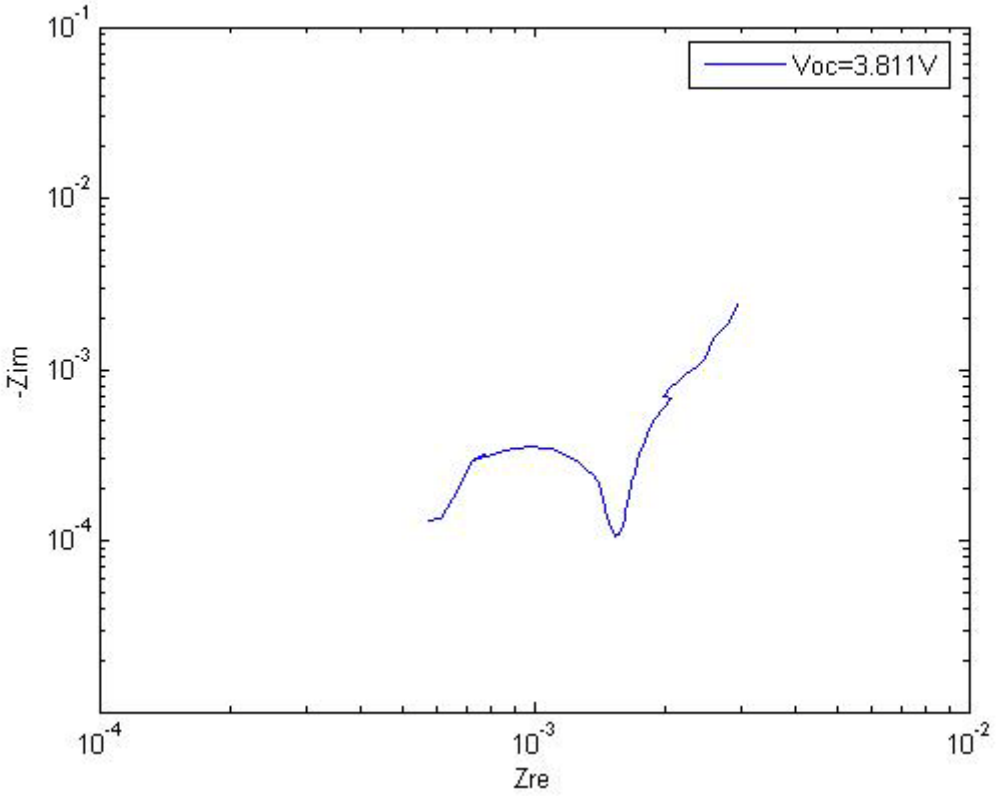


Figura 4-4 Scansione effettuata partendo da una tensione a circuito aperto della cella pari a 3.811V

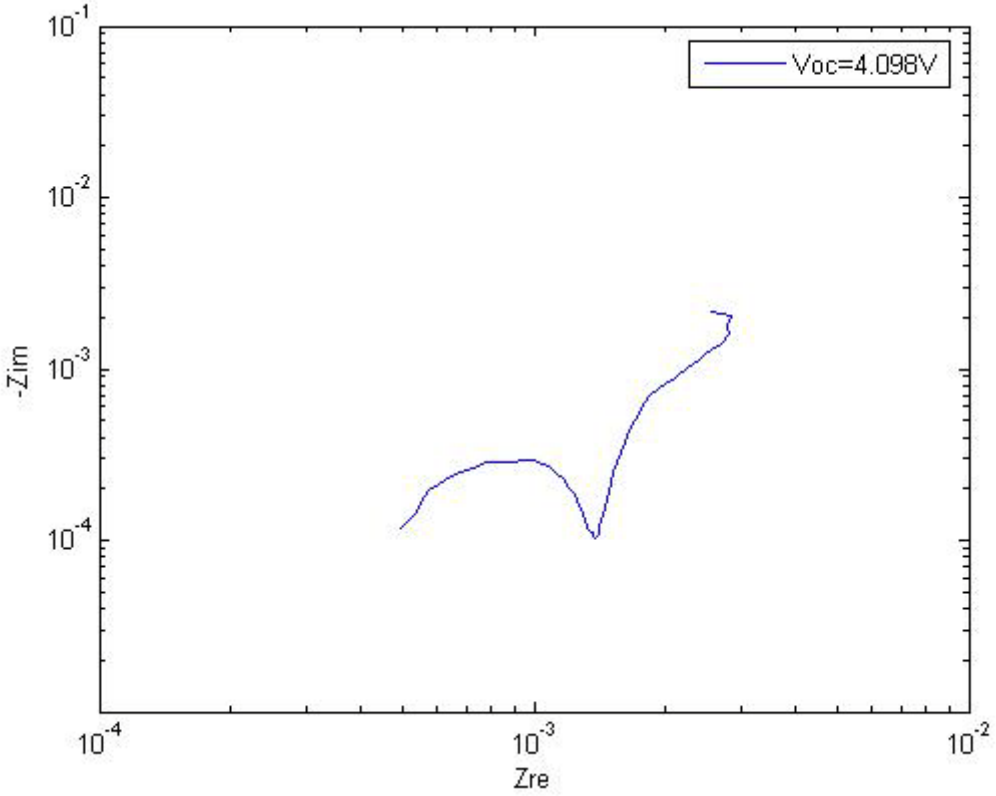


Figura 4-5 Scansione effettuata partendo da una tensione a circuito aperto della cella pari a 4.098V

5 Modellizzazione della cella in esame

Per poter modellizzare la cella, dobbiamo capire i fenomeni che avvengono al suo interno, e ad essi associare un elemento che andrà poi a comporre la rete elettrica che costituirà il modello. Quando la cella viene stimolata elettricamente, come abbiamo già capito, avvengono una moltitudine di fenomeni; dalla migrazione di elettroni dell'elettrodo, alla migrazione degli ioni nell'elettrolita. L'EIS riesce ad investigare questi fenomeni tramite il connubbio tra la chimica della reazione e l'elettrotecnica.

La letteratura (31)(32) a questo punto si addentra nella chimica della cella, per capire il fenomeno e modellizzarlo con un elemento elettrico, che ne descriva il legame tensione corrente al variare della frequenza.

La nostra modellizzazione utilizzerà reti elettriche, con annessi componenti; le motivazioni che ci portano a percorrere questa strada sono sostanzialmente tre:

- I risultati che otterremo dalle misurazioni saranno in forma di impedenza o ammettenza elettrica,
- Siamo già a conoscenza di elementi che relazionano fenomeni fisici e fenomeni elettrici
- Permetteranno una più veloce simulazione al calcolatore

5.1 *Elementi*

Gli elementi che utilizzeremo potranno essere concentrati o distribuiti, questo consegue direttamente dal fatto che il fenomeno che stiamo investigando non è spazialmente concentrato, ma anzi è distribuito. Questi ultimi sono ancora oggi oggetto di investigazione.

Passiamo ora ad introdurre gli elementi elettrici che potrebbero essere impiegati per la costruzione del modello della cella.

I grafici esplicativi degli elementi, di seguito riportati, sono stati eseguiti con frequenze che partono dalla frequenza di $10^{-4}Hz$ fino ad arrivare a $10^{7}Hz$. Il passo con cui la frequenza crescono è identico a quello implementato nella parte di potenza dello strumento:

$$f_n = f_{n-1} * 10^{0.1};$$

è facile capire che in questo modo otterremo una sequenza equispaziata di frequenze in scala logaritmica.

5.1.1 Resistenza

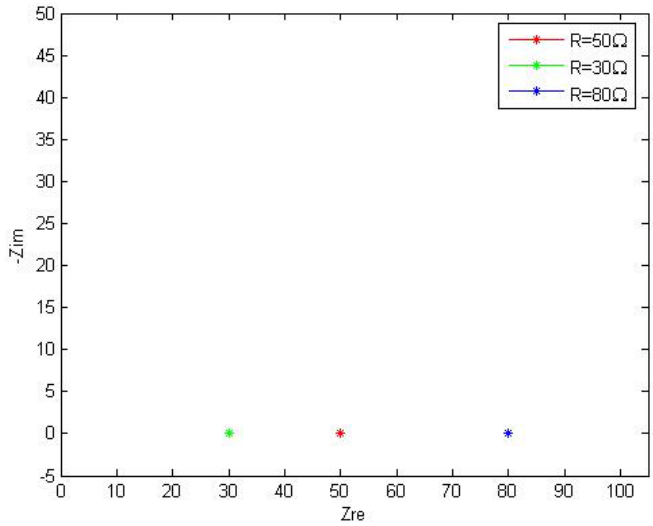


Figura 5-1 Diagramma di Nyquist di una resistenza R_1=30Ω R_2=50Ω R_3=90Ω

$$Z_R = R \qquad \textbf{5-1}$$

È utilizzato per rappresentare perdite di energia, elementi dissipativi, barriere di potenziale, conduttività elettronica e conduttività ionica.

Nella nostra cella potremmo utilizzarla per rappresentare:

- La resistenza dell'elettrolita, diretta funzione della concentrazione degli ioni presenti, della dimensione, della temperatura e della forma della cella;
- La resistenza di polarizzazione, quando ad una cella viene imposta una tensione, questo implica una circolazione di corrente, e una conseguente resistenza.
- La resistenza della reazione, quando ad un elettrodo avviene una reazione chimica di ossidoriduzione ne nasce una circolazione di elettroni, e di conseguenza una resistenza
- La resistenza degli elettrodi;
- La resistenza dei collettori di corrente degli elettrodi
- La resistenza delle connessioni e dei cavi

5.1.2 Capacità

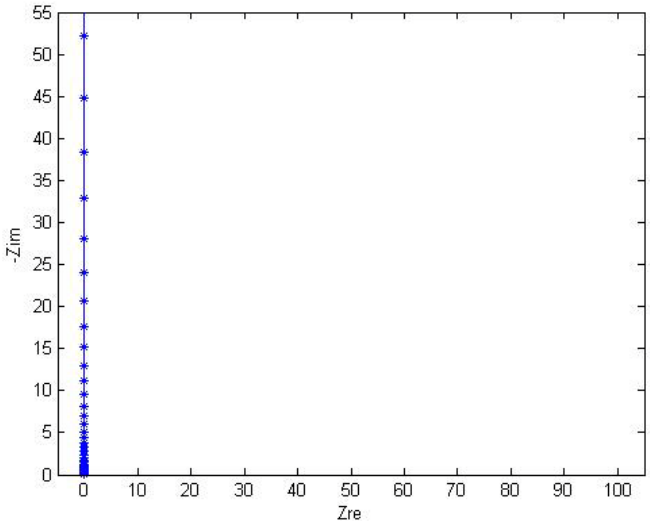


Figura 5-2 Diagramma di Nyquist di una a capacità pura; C=3F

$$Z_C = \frac{1}{j * w * C} \qquad \textbf{5-2}$$

È utilizzata per rappresentare accumuli di massa e di carica, relazioni integrali tra i parametri, polarizzazioni dielettriche.

Nella nostra cella potremmo utilizzarla per rappresentare:

- La double layer capacitance; è quella capacità che si instaura tra l'elettrodo e l'elettrolita. Dobbiamo a questo punto porre attenzione, perché di interfaccia elettrodo-elettrolita ne possiamo trovare una per ogni elettrodo
- La capacità dell'elettrolita se dovessero esserci due elettrolita a contatto, come ad esempio succede nelle celle $Na - NiCl_2$
- Le capacità parassite sia dei cavi e della strumentazione di misura, sia quelle interne alla cella nel caso dovesse avere involucro metallico.

Valutiamo ora cosa si intende per double layer capacitance; sia per la sua possibile descrizione tramite capacità, sia per il fatto che qui per la prima volta viene incontrata nella trattazione.

Il double layer capacitance è una struttura che si origina all'interfaccia solido-liquido nella quale si instaura una trasferimento di carica dovuto a reazioni di ossidoriduzione. Nel caso delle celle elettrochimiche, la fase solida è rappresentata dall'elettrodo, che sia esso poroso o metalico o fuso, mentre la fase liquida è l'elettrolita a contatto con l'elettrodo; anche in questo caso le forme possono essere diverse da quella liquida a quella solida degli elettroliti polimerici.

Nelle celle elettrochimiche solitamente si hanno due elettrodi, quindi le double layer capacitance sono due, ma a seconda del materiale queste avranno velocità di risposta maggiori o minori o addirittura uguali, e quindi nel EIS apparire come un unico fenomeno.

Diverso è ancora il caso in cui ci sia una membrana di separazione, conduttiva agli ioni ma non agli elettroni; anche in questo caso potremmo pensare ad una capacità localizzata a ridosso di questa membrana.

Come sappiamo dall'introduzione fatta sulle batterie nel paragrafo 3.2, gli elettrodi usati nelle celle di nuova concezione sono ruvidi, non uniformi (*roughness*) per aumentare la superficie a disposizione dello ione o del metallo per intercalarsi nella struttura portante al fine di aumentare la capacità delle batterie e quindi migliorarne le prestazioni. La modellizzazione di questo concetto quindi non troverà risposta in una semplice capacità ma richiederà altri elementi (33).

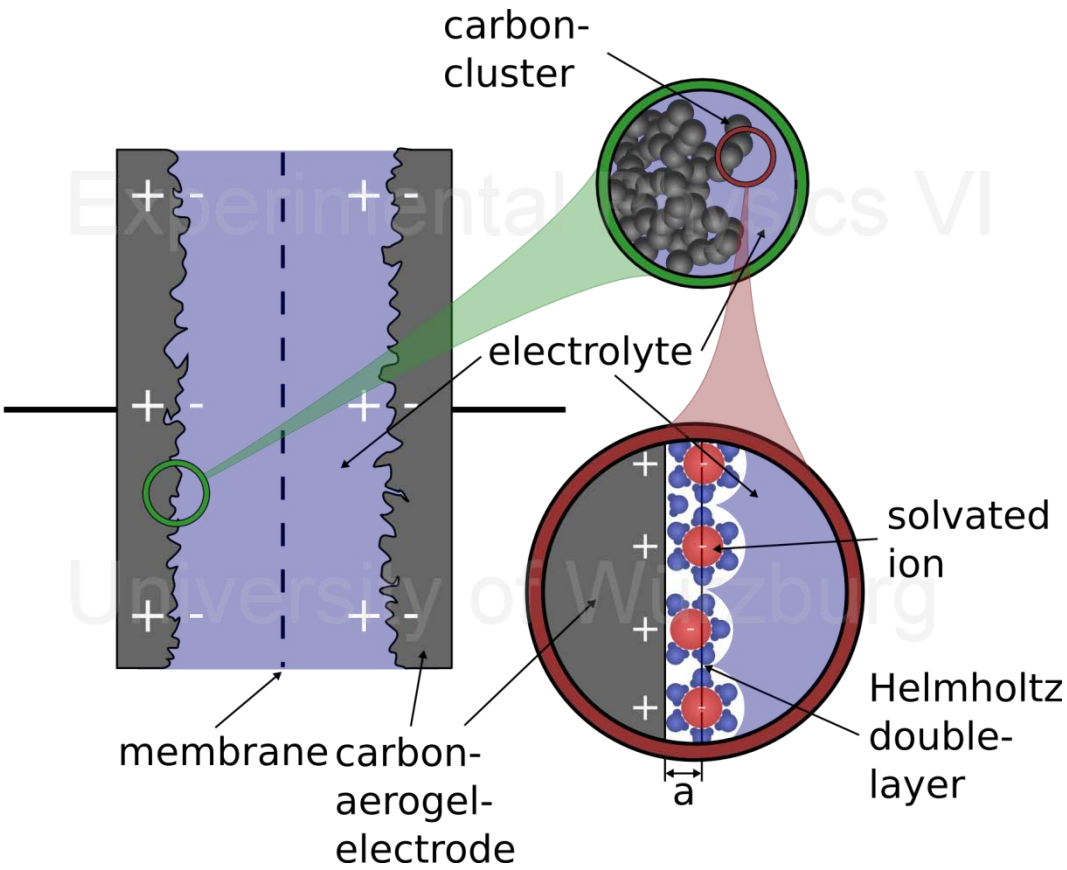


Figura 5-3 double layer capacitance in un elettrodo poroso

In Figura 5-3 possiamo vedere cosa si intende per double layer capcitance; i primi studi circa il double layer capacitance sono da attribuire a Helmholtz (34) nel 1879. Il fenomeno che si può osservare è che si creano due capacità; o per meglio dire due livelli di accumulo di carica:

- La prima formata dalla carica situata sull'elettrodo e dalla carica dello ione che la neutralizza;

- La seconda formata dalle carica dello ione, che in Figura 5-3 è negativa, e dalla carica del solvatante dello ione stesso.

Data la descrizione appena fatta potremmo pensare a due capacità piane parallele connesse in serie identificando un primo elettrodo nel materiale dell'elettrodo fisico della cella, ed un secondo elettrodo posizionato nell'asse delle cariche che neutralizzano la carica sull'elettrodo; guardando Figura 5-3 si identifica con l'asse distante a dall'elettrodo fisico. Per la seconda capacità il discorso è identico, questa volta il primo elettrodo lo troviamo posizionato sull'asse delle cariche distante a dall'elettrodo, il secondo lo troviamo affacciato su questo e coincide con l'elettrolita.

Superando il concetto di double layer capacitance, ma rimanendo sempre nell'ambito della modellizzazione dei fenomeni fisici che stiamo investigando, riferendoci sempre a Figura 5-3, dopo il doppio strato di accumulo di carica troviamo l'elettrolita. La modellizzazione dell'elettrolita, come abbiamo visto nel sottoparagrafo 5.1.1 possiamo rappresentarlo con una resistenza, e quindi, circuitalmente interpretarla connessa in serie alle serie della capacità rappresentanti il doppio strato di accumulo di carica.

5.1.3 Induttanza

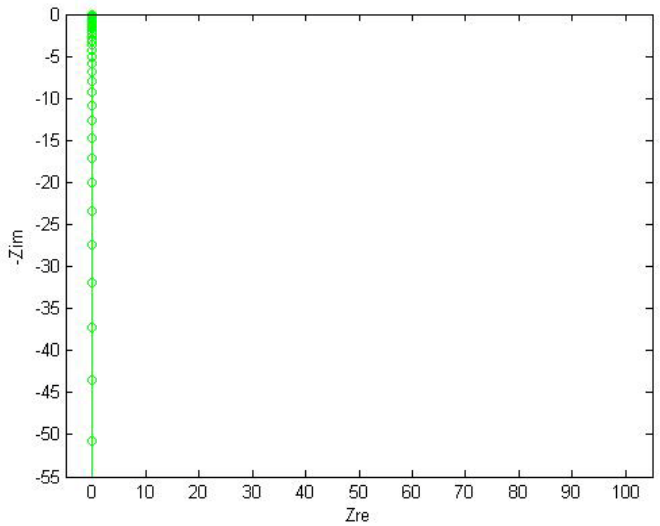


Figura 5-4 Diagramma di Nyquist di un'induttanza pura; L= 3H

$$Z_L = j * w * L \qquad \textbf{5-3}$$

È utilizzata per rappresentare accumuli di energia magnetica, induttanza di accoppiamento e di dispersione; i fenomeni di natura fisica induttiva per le celle elettrochimiche si presentano maggiormente ad elevate frequenze, detto ciò nessuno ci vieta di utilizzare l'elemento induttanza in un modello per rappresentare un certo effetto fisico.

Nella nostra cella potremmo utilizzarla per rappresentare:

- Induttanza dovuta agli elettrodi; la corrente non scorrendo nell'elettrodo potrebbe creare, a certe frequenze, un'induttanza dovuta alle porosità
- Induttanza di accoppiamento del sistema di alimentazione
- L'induttanza necessaria allo spianamento della corrente, nel nostro strumento, è a valle dell'apparecchio di misura della corrente quindi il suo effetto verrà misurato.

5.1.4 Warburg Element

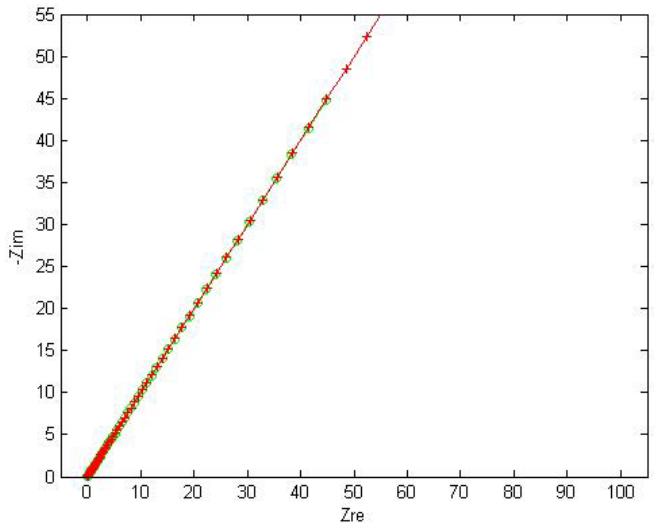


Figura 5-5 Diagramma di Nyquist di un Warburg Element; linea verde σ=2 linea rossa σ=30

$$Z_W = \frac{\sigma}{(jw)^{0.5}} \quad \textbf{5-4}$$

dove

$$\sigma = \frac{R * T}{n^2 * F^2 * \sqrt{2} * A} * \left[\frac{1}{\sqrt{D_O} * C_O(0)} + \frac{1}{\sqrt{D_R} * C_R(0)}\right];$$

dove:

- R è la costante dei gas perfetti
- T è la temperatura in gradi Kelvin
- n è la valenza
- F è la costante di Faraday
- A è l'area della superficie di scambio
- D_O è il coefficiente di diffusione della specie ossidata
- C_O è la concentrazione della specie ossidata
- D_R è il coefficiente di diffusione della specie ridotta
- C_R è la concentrazione della specie ridotta

L'elemento di Warburg, o impedenza di Warburg, è stata introdotta nel 1896; fu la prima impedenza creata e studiata per modellizzare fenomeni fisici.

L'impedenza di Warburg la possiamo utilizzare per rappresentare fenomeni di diffusione di massa e di carica negli elettrodi porosi delle celle elettrochimiche che obbediscono alla seconda legge di Fick. La seconda legge di Fick descrive come la diffusione possa cambiare la concentrazione spaziale nel tempo:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

Dove:

- ϕ è la concentrazione espressa in $[{}^{mol}/_{m^3}]$;
- t è il tempo espresso in $[s]$;
- D è il coefficiente di diffusione espresso in $[{}^{m^2}/_{s}]$;
- x è la coordinata spaziale espressa in $[m]$. La seconda legge di Fick descrive fenomeni diffusivi che avvengono nelle tre dimensioni$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$, in questo caso, coerenti con le ipotesi fatte per poter calcolare l'impedenza tramite la risposta in frequenza, abbiamo espresso la legge nella sua forma monodimensionale.

L'impedenza di Warburg è direttamente ricavabile dalla seconda legge di Fick applicata ad un'elettrodo di spessore infinito, condizione che però ci allontana dalla realtà.

L'impedenza di Warburg merita di essere spiegata con un approccio fisico più approfondito; non per l'importanza applicativa che l'elemento di Warburg ricopre, ma piuttosto per l'importanza teorica che ha avuto nella modellizzazione dei fenomeni chimici di una qualsiasi cella elettrochimica. L'elemento di Warburg come già detto fu il primo introdotto, che rese possibile compiere il passo tra chimica e impedenza associata; una volta assimilato appieno l'elemento di Warburg, la comprensione degli altri elementi risulterà molto più semplice.

Emil Warburg (1846-1931) fu un fisico Tedesco, gli ambiti di ricerca in cui ha operato sono stati la teoria cinetica dei gas, la conduttività elettrica, ferromagnetismo e fotochimica. Warburg incappò nelle strutture porose durante i suoi studi di teoria cinetica dei gas, ed in particolare mentre stava studiando la refrigerazione magnetica.

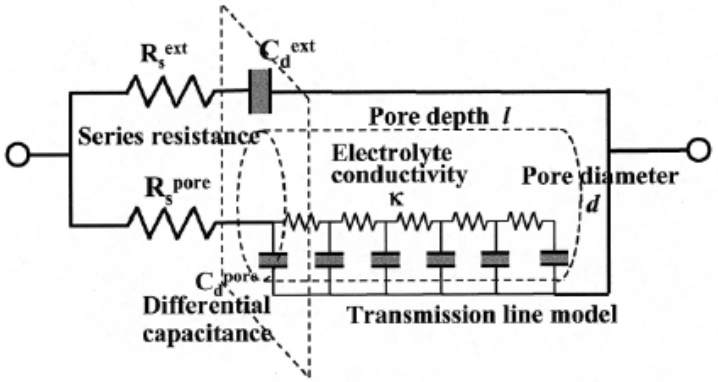


Figura 5-6 rappresentazione schematica di un poro di un elettrodo e degli elementi che ne rappresentano la dinamica

Come avevamo già anticipato, e come abbiamo appena ricordato, l'elemento di Warburg rappresenta i fenomeni che avvengono negli elettrodi porosi; per capire meglio il ragionamento immaginiamo un elettrodo poroso nei cui pori è stipato l'elettrolita. In Figura 5-6 è riportata l'immagine schematica della situazione appena descritta.

Avremo cariche accumulate ed elettrolita strettamente interconnessi con l'elettrodo; questa visione ci porta già ad un'interpretazione circuitale della situazione. Riportiamo in Tabella 5-1 gli oggetti fisici e gli elementi che questi rappresentano

Tabella 5-1inerpretazione della fisica del'elettrodo poroso

Oggetto fisico	Elemento
Elettrolita	Resistenza (Re)
Cariche accumulate	Capacità (C)
Elettrodo	Resistenza (R)

Portando ai limiti il ragionamento cioè considerando una porzione infinitesima di spazio, nel nostro caso a due sole dimensioni, per le ipotesi di lavoro fatte; possiamo immaginare e definire un quadripolo base per unità di lunghezza con la composizione riportata in Figura 5-7 .

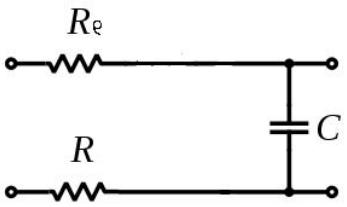


Figura 5-7 Quadripolo completo,

La semplificazione che possiamo a questo punto effettuare è quella di considerare la resistenza dell'elettrodo R, per unità di lunghezza, nulla rispetto alla resistenza dell'elettrolita Re per unità di lunghezza e semplificare in questo modo il quadripolo.

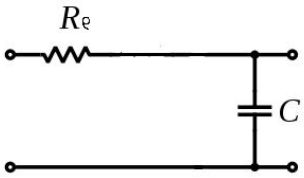


Figura 5-8 Quadripolo semplificato.

In Figura 5-8 è riportata la semplificazione appena effettua, in letteratura si possono trovare indicazioni su questo tipo di modellizzazione sotto il nome di porous electrode transmission line model, con un chiaro riferimento alla metodica di modellizzazione della linea.

Un'altra interpretazione di questa situazione fisica l'ha fornita de Levie (35) anche se in un campo applicativo diverso e molti anni dopo, ma i concetti sono gli stessi e molti studi recenti si richiamano questa trattazione piuttosto che quella di Warburg.

5.1.5 CPE

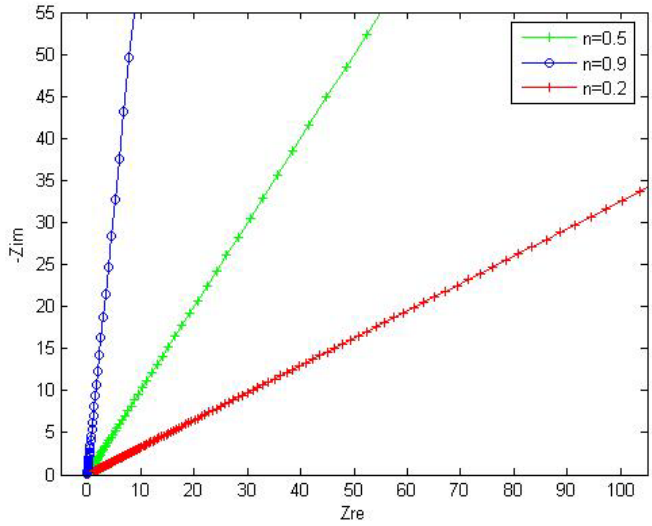


Figura 5-9 Diagramma di Nyquist di un Costant Phase Element; Q= 0.03

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q * (jw)^n}; \qquad \textbf{5-5}$$

Questo elemento, detto Costant Phase Element, è stato anch'esso introdotto per rappresentare fenomeni fisici reali, che sono quindi lontani dai fenomeni elettrici che gli elementi a parametri concentrati descrivono. In linea di principio rappresenta la rugosità, la porosità nonché la non uniformità degli elettrodi. Guardando la forma dell'espressione dell'impedenza possiamo notare una certa somiglianza con l'impedenza di Warburg, infatti per n=0.5 il CPE presenta la stessa risposta in frequenza dell'impedenza di Warburg. La denominazione costant phase elemet deriva dal fatto che il diagramma di Nyquist si presenta come una retta, che appunto presenta una fase costante. La considerazione appena fatta ci permette di poterla impiegare anche per rappresentare il trasferimento di massa e di carica.

Il valore di n ricopre una posizione fondamentale nell'impedenza, se moltiplicato per $\pi/2$ da ragione dell'angolo tra l'asse reale e la risposta in frequenza del elemento.

Proseguendo su questo ragionamento possiamo ricavare intervalli di valori e valori particolari che ci permetteranno di capire meglio cosa il CPE rappresenta.

Tabella 5-2 particolari valori di n e loro significato

Valore o intervallo di n	Comportamento
0.5	Impedenza di Warburg calcolata per un elettrodo con spessore infinito
0	Resistenza
1	Capacità
-1	Induttanza
0±ε	Resistenza deviata; se n>0 accumulo capacitivo, se n<0 accumulo induttivo.
1-ε	Capacità deviata, con componente dissipativa
-1+ε	Induttanza deviata, con componente dissipativa
0 - 0.2	Valori usuali per rappresentare resistenze con accumuli nella descrizione delle celle elettrochimiche
0.8 – 1	Capacità per descrivere l'accumulo degli elettrodi porosi o la densità di cariche libere
0.4 – 0.6	Impedenza di Warburg generalizzata che presenta una geometria non idealizzata , convezione o migrazione.

In Tabella 5-2 abbiamo riportato i valori di n con il loro significato; riferendoci agli intervalli, è giusto precisare che i valori sono puramente indicativi e nulla impedisce di ampliare questi intervalli tenendo però presente il significato elettro-fisico del valore. Dalla Tabella

5-2 possiamo dedurre che il CPE può modellizzare qualsiasi elemento circuitale, visto che il suo funzionamento, con il corretto valore di n può modellizzare tutti i fenomeni, sia in modo continuo che in modo discreto; ciò nonostante si è soliti usare il CPE per descrivere fenomeni di natura capacitiva o fenomeni ti trasferimento di massa o di carica. Nel caso del CPE ci stiamo riferendo a un elemento che modellizza un elettrodo di spessore infinito. Introducendo un altro concetto potremmo allo stesso modo dire che il CPE, come anche l'impedenza di Warburg, rappresenta elettrodi in cui lo spessore di penetrazione della forzante non riesce a raggiungere la fine dell'elettrodo, quindi non riesce ad eccitare tutto il materiale contenuto al suo interno.

5.1.6 Bounded Warburg Element

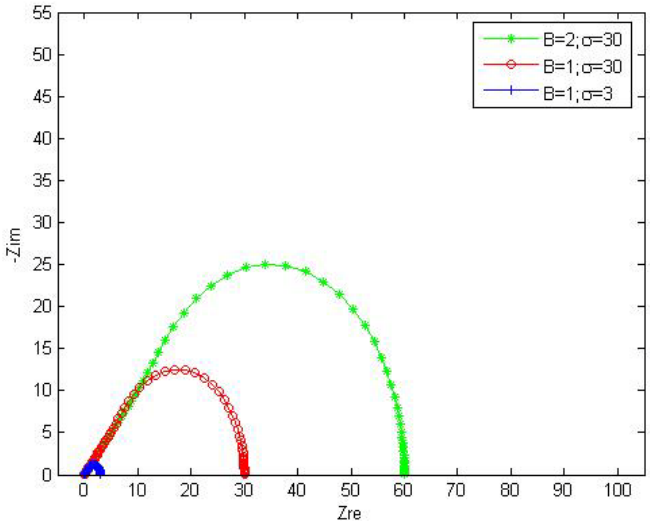


Figura 5-10 Diagramma di Nyquist di un O-elemet

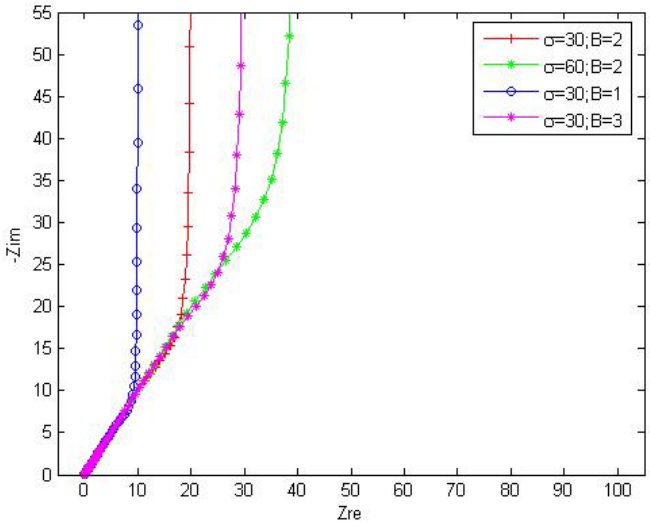


Figura 5-11 Diagramma di Nyquist di un T-elemet

Il nome descrive già che tipologia di elemento stiamo introducendo. L'ipotesi che, cadendo, ci impone di introdurre gli elementi limitati, bounded per l'appunto, stà nel fatto che certe frequenze riescono ad eccitare tutto il materiale attivo della cella. In altre parole lo spessore di penetrazione diventa maggiore dello spessore fisico della cella.

I fenomeni che può descrivere sono sempre relativi al trasporto di massa e di carica.

Come possiamo vedere in Figura 5-10 e in Figura 5-11 il Bounded warburg element mostra due comportamenti differenti; come abbiamo già detto gli elementi limitati entrano in gioco quando decade l'ipotesi di spessore infinito dell'elettrodo. Alle due diverse figure, e quindi elementi, si arriva imponendo come, il flusso generato all'interno della cella, si comporterà una volta superato lo spessore dell'elettrodo. Le condizioni sono due:

- La prima implica che il flusso, una volta superato l'elettrodo, sia identico al flusso dentro all'elettrodo stesso(36) (37); questo implica che il flusso di ioni o di cariche in generale create possa uscire da questo elettrodo, questo è sintomo di un elettrodo aperto, trasmissivo. L'elemento appena descritto, che possiamo vedere in Figura 5-10 prende il nome di transmissive boundary Warburg element conosciuto anche come O element.

$$Z_{OE} = \frac{\sigma}{(jw)^{0.5}} * coth[B * (jw)^{0.5}] \qquad \textbf{5-6}$$

L'equazione 5-6 mostra l'impedenza associata al O element.

- La seconda implica che il flusso sia invece nullo; questo comporta che l'elettrodo non possa diffondere questo flusso oltre la sua spazialità quindi si accumulerà al suo interno(36) (37). Questo comportamento, come la descrizione ha già anticipato, è propria delle batterie, in particolare delle celle secondarie, dove per l'appunto sia durante il processo di scarica che quello di carica, il flusso è confinato all'interno della cella. L'elemento così descritto, di cui possiamo visualizzare la sua grafcazione in Figura 5-11 prende il nome di reflective boundary Warburg element, altresì conosciuto come T element.

$$Z_{TE} = \frac{\sigma}{(jw)^{0.5}} * coth[B * (jw)^{0.5}] \qquad \textbf{5-7}$$

L'equazione 5-7 mostra l'impedenza associata al T element.

5.1.7 Bounded CPE Element

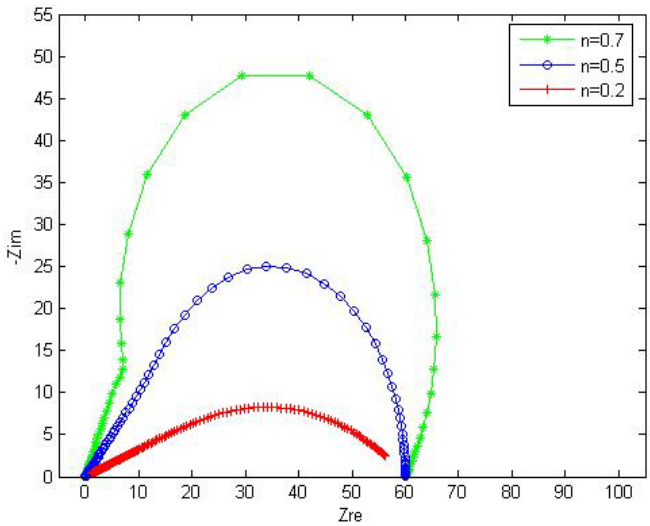


Figura 5-12 Diagramma di Nyquist di un O-elemet

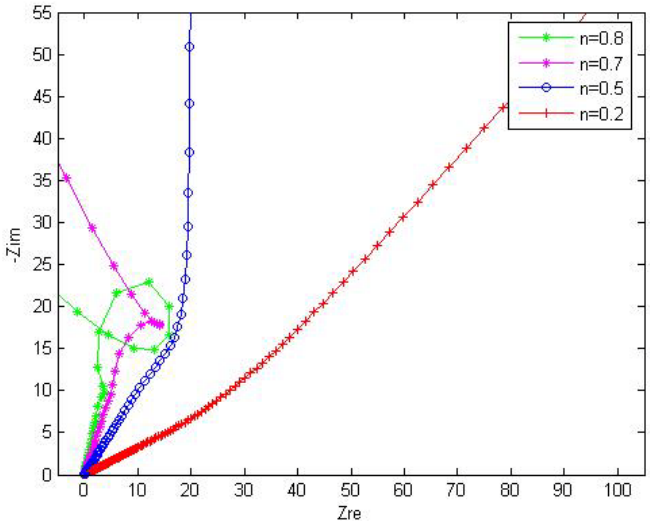


Figura 5-13 Diagramma di Nyquist di un T-elemet

Questo nuovo elemento segue gli stessi ragionamenti fatti per il Bounded Warburg element. I campi applicativi sono invece quelli del CPE, anche se in letteratura l'utilizzo del Bounded CPE per modellizzare il funzionamento delle capacità non è molto frequente.

Anche in questo caso il modello limitante avrà forme diverse a seconda delle condizioni che il flusso creato troverà al di fuori dell'elettrodo.

5.2 *Modelli investigativi*

Questo paragrafo spiegherà le principali connessioni degli elementi che abbiamo descritto nel paragrafo precedente; collegandole ai fenomeni della cella.

5.2.1 RC serie

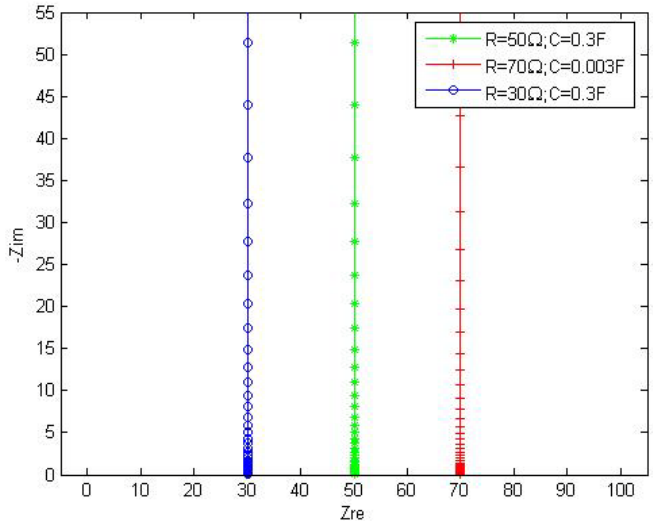


Figura 5-14 Diagramma di Nyquist di un circuito RC serie

$$Z = R - \frac{1}{j\omega C} \qquad \textbf{5-8}$$

L'elemento C rappresenta l'accumulo di carica nel doppio strato, mentre l'elemento R rappresenta la resistenza dell'elettrolita principalmente, ma anche dei collettori di corrente dei cavi e di tutto quello che limita, frena, oppone resistenza al passaggio di carica.

Questo modello può rappresentare un elettrodo a polarizzazione ideale, in cui nessun processo avviene sulla superficie.

5.2.2 RQ serie Zark Element

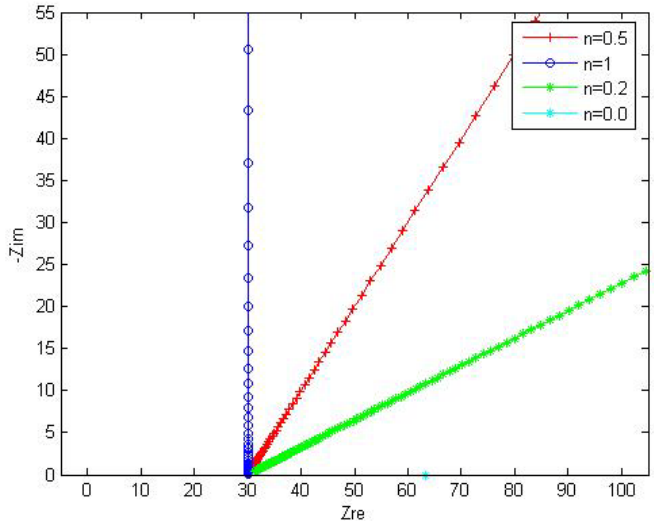


Figura 5-15 Diagramma di Nyquist di uno Zark elemet

$$Z = Rs + \frac{\sigma}{(jw)^n} \qquad \textbf{5-9}$$

È direttamente derivato dal modello descritto nel sottoparagrafo 5.2.1; che come già anticipato rappresenta un elettrodo ideale, sulla cui superficie non avvengono reazioni. In questo caso, conoscendo la cella sappiamo che la superficie della cella è sede di fenomeni diffusivi e quindi adegueremo il condensatore con un elemento che li modellizza. Questa particolare combinazione prende il nome di Zarc Element.

5.2.3 Rs (ZF C)

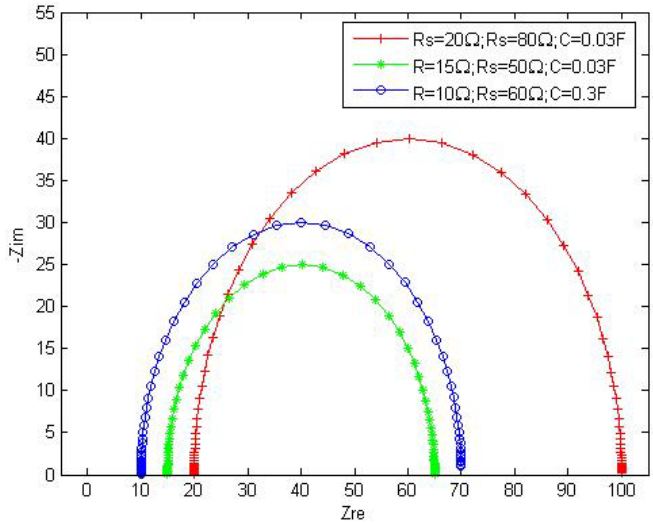


Figura 5-16 Diagramma di Nyquist di un R (R1 C)

$$Z = Rs + \left(\frac{ZF * \frac{1}{j\omega C}}{ZF + \frac{1}{j\omega C}}\right) \qquad \textbf{5-10}$$

In questo caso si ipotizza che sulla superficie della cella avvenga una reazione, ZF rappresenta l'impedenza faradica di questa reazione, è in parallelo al condensatore, il motivo è identificato nel fatto che anche questo fenomeno è limitato dall'elettrolita, in più la forzante che spinge la reazione è la stessa che carica il doppio strato. In assenza di fenomeni diffusivi, la ZF si può identificare con una resistenza che si oppone al trasferimento di carica. È facile capire che esisterà una frequenza sotto la quale l'impedenza del condensatore sarà minore di quella della resistenza a lui connessa in parallelo, questo comporta che a quella frequenza, la maggior parte della corrente caricherà il doppio strato. Al crescere della frequenza cresce la corrente che interesserà il doppio strato sarà minore, mentre sarà maggiore il contributo nel ramo resistivo del parallelo, ottenendo così maggiori perdite rispetto all'effetto utile.

5.2.4 Rs (ZF Q)

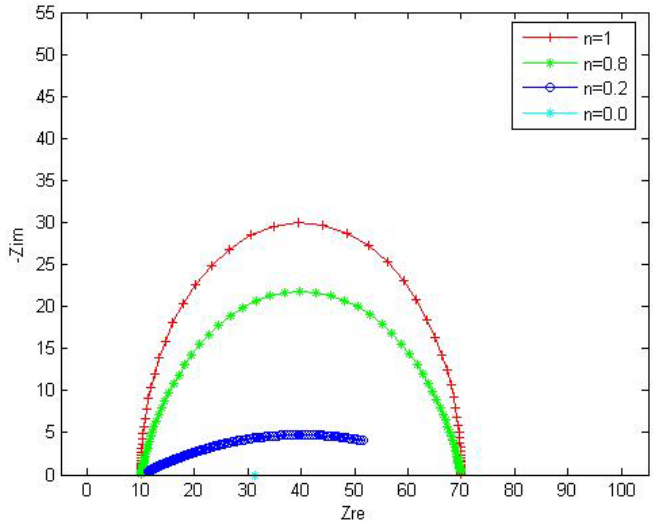


Figura 5-17 Diagramma di Nyquist di un R (R1 Q)

$$Z = Rs + \left(\frac{ZF * \frac{\sigma}{(jw)^n}}{ZF + \frac{\sigma}{(jw)^n}}\right) \qquad \textbf{5-11}$$

Come già ipotizzato al sottoparagrafo 5.2.3 in assenza di fenomeni diffusivi la ZF può essere rappresentata da una Rct con le motivazioni già elencate; come già introdotto nel sottoparagrafo 5.2.2 la non idealità della fisica interna all'elettrodo ci porta ad utilizzare un CPE al posto del condensatore.

5.2.5 Cella di Randles

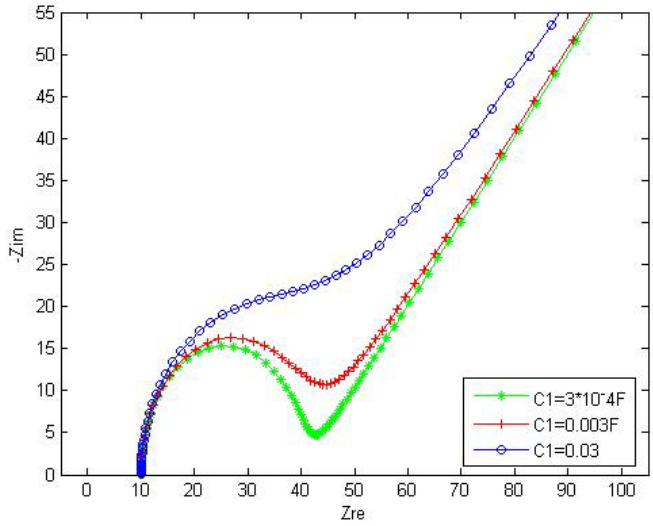


Figura 5-18 Diagramma di Nyquist del modello 5-12; C1 inteso come Cdl, Rs= 10 Ω, Rct=30 Ω, σ =1/50 Ω*s$^{-1/2}$

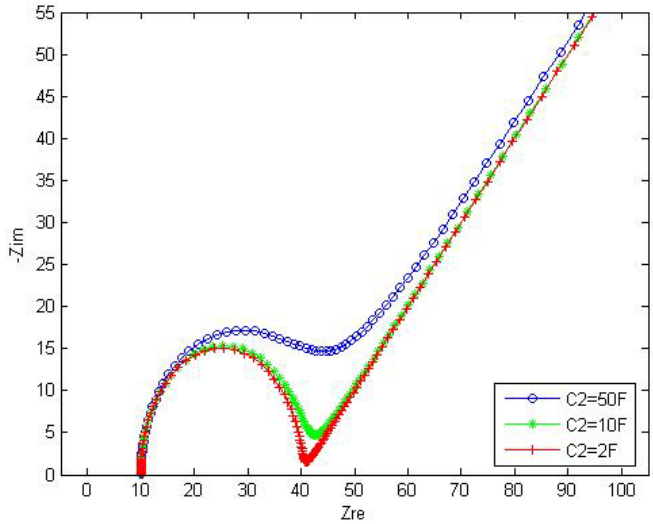


Figura 5-19 Diagramma di Nyquist del modello 5-12; C2 inteso come 1/ σ , Rs= 10 Ω, Rct=30 Ω, Cdl=50F

$$Z = Rs + \left(\frac{\frac{1}{jwCdl} * \left(Rct + \frac{\sigma}{(jw)^{0.5}}\right)}{\frac{1}{jwCdl} + \left(Rct + \frac{\sigma}{(jw)^{0.5}}\right)}\right) \qquad \textbf{5-12}$$

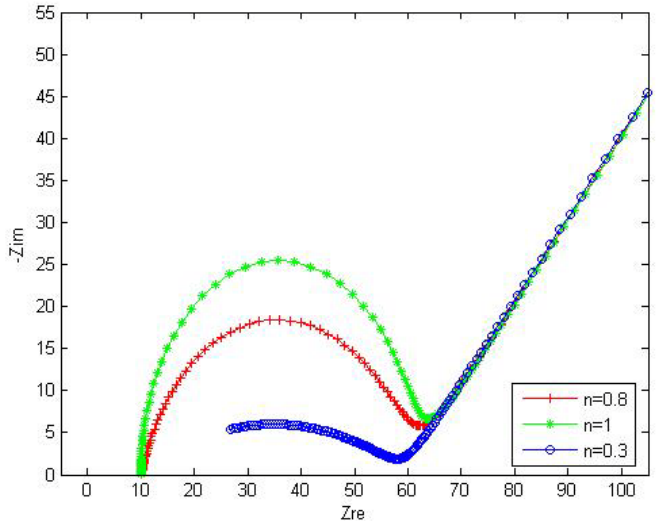


Figura 5-20 Diagramma di Nyquist del modello 5-13; Rs= 10 Ω, Rct=50 Ω, σ1=1/0.0003 Ω*s$^{-1/2}$, σ2= 0.1Ω*s$^{-1/2}$

$$Z = Rs + \left(\frac{\frac{\sigma 1}{(jw)^n} * \left(Rct + \frac{\sigma 2}{(jw)^{0.5}}\right)}{\frac{\sigma 1}{(jw)^n} + \left(Rct + \frac{\sigma 2}{(jw)^{0.5}}\right)}\right) \qquad \textbf{5-13}$$

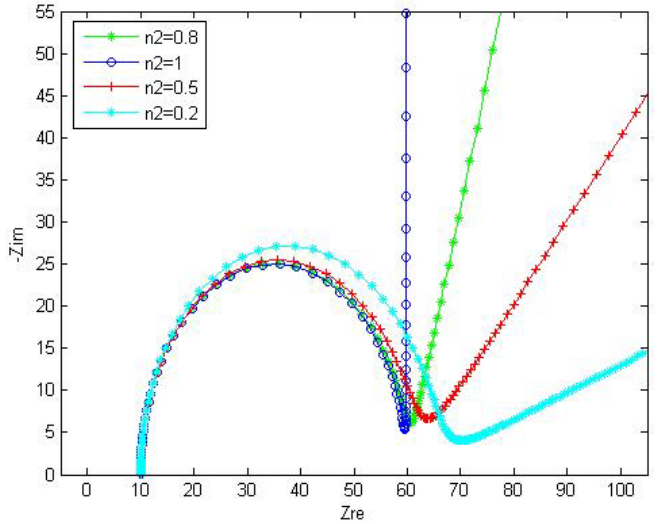


Figura 5-21 Diagramma di Nyquist del mod.5-14; C2 inteso come 1/σ, Rs= 30 Ω,Rct=10Ω,Cdl=0.003F, σ 0.1 Ω*s$^{-1/2}$

$$Z = Rs + \left(\frac{\frac{1}{jwCdl} * \left(Rct + \frac{\sigma}{(jw)^n}\right)}{\frac{1}{jwCdl} + \left(Rct + \frac{\sigma}{(jw)^n}\right)}\right) \qquad \textbf{5-14}$$

La cella di Randles presenta la possibilità, come tutti i modelli, di sostituire gli elementi al suo interno; deve rimanere chiaro però la funzione che rappresenta quel ramo, quindi il fenomeno che quel ramo vuol rappresentare.

La cella di Randles viene impiegata per modellizzazre un elettrodo sulla cui superficie avviene una reazione che,per certe frequenze basse, oltre a presentare una resistenza al trasferimento di carica, presenta anche un'impedenza che regola la diffusione della specie.

La cella di Randles base prevede una Rct in serie con un elemento di Warburg; questa serie, in parallelo ad un condensatore, sempre simbolo del doppio strato di accumulo, infine connessa in serie con la Rs con l'usuale significato.

Questa conformazione della cella di Randles è stata introdotta da Kovacs nel 1994.

5.2.6 Voigt

Questo circuito prevede la connessione in serie di semicelle costituite dal parallelo tra una resistenza ed una capacità; quest'ultima può essere sostituita con un costant phase element. Questo modello potrà rappresentare le porosità dell'elettrodo, e allo stesso tempo sarà in grado di rappresentare anche la dinamica dell'intera cella(38).

Risulta chiaro che ogni semicella introdurrà una certa costante di tempo. Vedendo questo in ottica di modellizazione, potremmo dire che è possibile rappresentare il singolo fenomeno che avviene nella cella con una coppia, nel caso in cui si utilizzi il condensatore, oppure con una terna di valori, nel caso in cui si utilizzi il costant phase elemet.

5.2.7 Maxwell

Dualmente al circuito equivalente proposto da Voigt, quello di Maxwell prevede la connessione in parallelo di semicelle costituite dalla serie di una resistenza e di una capacità che, anche in questo, caso può essere sostituita con un costant phase elemet.

Come già descritto per il circuito di Voigt, anche in questo caso, aggiungendo semicelle si aggiungono fenomeni e costanti di tempo, che possono modellizzare i fenomeni fisici interni alla cella.

Vi sarà inoltre la possibilità di ottenere la stessa risposta in frequenza del primo circuito (Voigt) tramite il corretto settaggio dei parametri del circuito di Maxwell; non si tratta altro che di una trasformazione circuitale.

Un'ulteriore proprietà di questi circuiti è quella per cui se riuscissi a costruire il fitting della mia curva su questi due circuiti, allora potrei applicare la trasformata di Kramer-Kroing(39) (40)

5.2.8 Ladder

Si tratta di un circuito che, come anticipa il nome, prevede la connessione degli elementi secondo una scala. Questa metodologia di connessione, anche se meno intuitivamente delle ultime due descritte, ancora una volta è equivalente, cioè con il corretto set up di parametri si ottiene la stessa risposta in frequenza dei precedenti.

6 Stato di carica

Nel mondo odierno, grazie anche alla nuove tecnologie introdotte per l'accumulo di energia elettrica, la diffusione di accumuli elettrochimici si è sviluppato e ha permesso la diffusione di una miriade di oggetti alimentati da questa nuova fonte di energia. La nuova e massiccia diffusione di accumulatori ha toccato tutti i settori tra i più disparati: dai computer portatili e telefoni cellulari di ultima generazione, agli utensili portatili, al settore automotive fino alle applicazioni stazionarie come supporto alle energie rinnovabili. Con questa grande diffusione e interazione degli accumuli nella nostra vita quotidiana nasce però un problema, la conoscenza esatta dello stato di carica della nostra cella durante tutta la sua vita.

Per stato di carica (SOC) si intende una misura della quantità di energia ancora erogabile della batteria, o della singola cella; se vogliamo dare una definizione più fisica dello stato di carica potremmo dire che è la carica ancora disponibile nella cella. Lo stato di carica di una cella si esprime con una percentuale: da 0%, cella scarica, al 100%, cella completamente carica.

La necessità di conoscere lo stato di carica di una batteria nasce non tanto dalla necessità di conoscere fino a che punto il mio computer portatile potrà lavorare senza dover essere collegato alla rete elettrica, ma da necessità di menagment. Alcune batterie non tollerano situazioni particolari dello stato di carica; ad esempio alcune batterie non tollerano che lo stato di carica scenda al di sotto di certi valori, o ancora certe celle non sopportano la sovraccarica quindi il superamento del 100% di SOC.

Un'altra motivazione che rende indispensabile la conoscenza approfondita e dettagliata dello stato di carica di una cella elettrochimica è la cosiddetta range anxiety. Come il nome inglese ci anticipa la range anxiety è la paura di non avere sufficiente autonomia; questa

paura copre molti campi e aspetti della vita umana. Giusto per chiarire il concetto riportiamo alcuni esempi: prima di partire per un viaggio ci si chiede se la quantità di denaro a disposizione nel portafoglio sia sufficiente fino al ritorno, o ancora, pensiamo di dover partire per una passeggiata in montagna, la quantità d'acqua caricata nello zaino deve essere sufficiente fino al ritorno. Un altro esempio riguarda l'autonomia della propria auto; la maggioranza delle persone viene proprio colta da panico all'accensione della spia della riserva, La paura di non avere sufficiente autonomia per raggiungere il primo luogo utile per il rifornimento, o per raggiungere la propria abitazione è uno dei maggiori problemi alla diffusione dell'auto elettrica secondo Scott Malone(41). Secondo questa ricerca la range anxiety oltre a dipendere dalla difficoltà di rifornimento delle auto elettriche e dalla loro limitata autonomia dipende anche dalla non perfetta conoscenza dell'energia a disposizione dell'autista. La Range anxiety oltre ad avere influenzato negativamente l'avvento delle auto elettriche ha reso necessario che la transizione da auto convenzionali, equipaggiate con motore a combustione intrerna, alle all electric viecle (EV) passasse per la hybrid electric veicle (HEV) come la Toyota Prius. Passaggio che garantendo l'autonomia del motore a combustine interna ha permesso al grande pubblico di conoscere i vantaggi della trazione elettrica.

Una precisazione è però d'obbligo, lo stato di carica è una caratteristica di tutte le celle elettrochimiche; sia secondarie, di grande interesse per i motivi già citati, ma anche delle primarie, basti pensare al pacemaker; la cella elettrochimica di cui è equipaggiato è di tipo primario, e il suo stato di carica viene investigato durante i controlli periodici del paziente.

6.1 *Metodi per investigare lo stato di carica*

Abbiamo quindi compreso che l'interesse di conoscere lo stato di carica di una cella è un punto strategico e fondamentale per l'avvento degli accumuli elettrici indifferentemente

dell'utilizzo cui sono stati designati. Esistono varie metodologie più o meno precise per investigare lo stato di carica della cella, non tutte sempre applicabili alla totalità delle celle.

6.1.1 Test di scarica

Consiste nella scarica totale della cella sotto determinate condizioni di carico. È una metodica che implica misure elettriche; si misura il tempo in cui la cella si scarica in condizioni di carico costante. La sola cella non è in grado di mantenere costante la corrente durante la scarica perché al decrescere dello stato di carica, cioè scaricandosi, diminuisce la corrente che la cella è in grado di fornire al carico; riassumendo non riusciremmo ad ottenere una scarica a corrente costante utilizzando un carico costante. Ad oggi il problema è superato con l'aiuto di carichi elettronici variabili.

Il problema di questo metodo non è la precisione, ma il fatto che l'accumulo venga scaricato completamente; sarebbe equivalente a voler conoscere il volume d'acqua contenuto in una bottiglia vuotandola e perdendone il contenuto. Questa tecnica risulta anti economica e non applicabile in nessun campo in un'ottica di accumulo energetico; questa tecnica è impiegata nei laboratori in fase di caratterizzazione della cella.

6.1.2 Conteggio degli ampere ora

Questa tecnica consiste nel conteggio della corrente erogata dalla batteria, comprese le perdite. Le perdite a cui ci stiamo riferendo sono quelle interne alla cella, cioè quelle che dissipano energia che noi abbiamo immesso nella cella al momento della carica; questo chiarimento era necessario al fine di meglio comprendere la formula 6-1 che ne implementa il calcolo

$$SOC = SOC_0 + \frac{1}{C_N}\int_{t_0}^{t}(I_{batt} - I_{loss})\,d\tau \qquad \textbf{6-1}$$

Dove:

- SOC_0 è lo stato di carica iniziale;
- C_N è la capacità nominale della cella in esame, o della batteria;
- I_{batt} è la corrente che entra nella batteria;
- I_{loss} è la quota parte di corrente associata alle dissipazioni durante la carica sottoforma di calore.

La formula 6-1 viene applicata per conoscere lo stato di carica finale dopo la carica, se volessimo conoscere lo stato di carica dopo la scarica la corrente di perdita I_{loss} andrebbe sommata.

Questa tecnica incontra principalmente due problemi:

- La determinazione della I_{batt} ; questo a causa delle scarse performance degli strumenti, la soluzione è quella di utilizzare strumenti più accurati.
- La determinazione di I_{loss}

Per determinare I_{loss} possiamo agire in due modi, il primo applicando una fattore di sovraccarica, rendendo così le perdite costanti, questo però possiamo applicarlo solo per celle poco sensibili alla sovraccarica[17]. Il secondo metodo implica l'utilizzo della legge di Bulter-Volmer (42). Restano comunque fondamentali per la buona riuscita della misura dello stato di carica, la temperatura che raggiunge la cella e la ricalibrazione dello stato di carica di partenza; ad esempio potremmo pensare che la cella sia completamente carica quando raggiunge un certo valore di tensione a vuoto (VOC).

[17] Per celle al Ni-MH si adotta un valore pari a 1.3 per celle al piombo acido un valore variabile tra 1.05 e 1.2

Un aspetto interessante di questa tecnica sono i sensori che permettono questo conteggio:

- Shunt; consiste in un conduttore con una resistenza particolarmente piccola e nota, posto in serie al polo della cella in modo che tutta la corrente transitante da e per la cella lo attraversi. La misura di corrente viene effettuata tramite la misura della caduta di tensione su questo conduttore. È affetto da inesattezze per piccoli flussi di corrente e il conduttore, come tutti i conduttori è sensibile alle variazioni di temperatura.
- Effetto Hall; si attua installando un sensore che misura il campo magnetico prodotto dalla corrente che scorre nel conduttore, il condutture su cui và posto il sensore è quello che collega direttamente la batteria, o cella, al carico. Questo trasduttore, molto costoso, supera i problemi di non correttezza della misura dovuta alle basse correnti, ma è molto sensibile al rumore, e inoltre non tollera grosse correnti.
- GMR (giant magnetoresistance) misura la corrente tramite la variazione di resistenza del sensore, dovuta al campo magnetico prodotto dalla corrente che vogliamo misurare. Il sensore è molto costoso, ma fornisce un segnale ad alto livello[18], presenta anche un miglior comportamento alle elevate temperature.

6.1.3 Misura delle proprietà fisiche dell'elettrolita

Caratteristica necessaria è la possibilità di accedere all'elettrolita; caratteristica che non tutte le celle posseggono. Tra le celle in cui è possibile adottare questa tecnica esistono quelle al piombo acido, ventilate (escluse quindi le VRLA) e le flow battery.

Questa tecnica consiste nella misurazione nella variazione della densità dell'acido e la lega tramite un funzione lineare allo stato di carica; i metodi per la determinazione della

[18] non richiede amplificatori, diversamente dei sensori che sfruttano l'affetto hall, con gli ovvi benefici introdotti.

densità dell'acido sono molteplici e comprendono la misura della concentrazione di ioni, della viscosità, dell'indice di rifrazione (43).

I principali problemi di questa tecnica sono la stratificazione dell'acido, l'evaporazione dell'acqua e la durata del sensore. I primi due problemi sono facilmente superabili creando un'adeguata circolazione dell'elettrolita e installando un sistema di ricarica automatica dell'acqua. La bontà di questa misura è legata a quanto simili sono le caratteristiche dell'elettrolita misurato rispetto a quello annidato nei pori dell'elettrodo.

6.1.4 Tensione a vuoto

Questa tecnica come la precedente lega tramite una funzione lineare la tensione a vuoto della cella con lo stato di carica. Questa metodologia è consigliata per applicazioni dove la cella resta in condizioni stabili per tempi lunghi; sicuramente non è il caso di applicazioni auto motive, il motivo che è la necessità che dopo la carica la cella abbia il tempo per stabilizzarsi. Questo determina l'insorgere di due problemi connessi alla condizione di stabilità necessaria alla misura: il primo è dovuto a cosa si intende per 'lungo periodo' necessario alla stabilizzazione della cella, il secondo dovuto al fatto che una piccola corrente necessaria al monitoraggio verrà sempre spillata dalla batteria; non ottenendo mai una condizione di completa stabilità.

6.1.5 Filtro di Kalman

Il filtro di Kalman è un algoritmo ricorsivo che permette di conoscere lo stato finale di un sistema lineare dinamico partendo dalle misura dello stato del sistema attuale e dall'implementazione di un modello matematico molto semplice(44). Bisogna, prima di proseguire specificare che quello che chiamiamo filtro non è un vero e proprio filtro, adatto ad eliminare parti che a noi non servono o che possono disturbarci, ma è un algoritmo che

in modo ricorsivo, tra le altre cose, elimina anche il rumore di cui è affetta la misura. La sua ricorsività permette in tempo reale di correggere il valore stimato; questo sicuramente migliora la previsione successiva: una volta che il dato attuale viene misurato, il dato successivo viene predetto, sulla base del dato misurato attuale e del modello di cui disponiamo; alla successiva variazione l'algoritmo viene ripetuto.

L'algoritmo che abbiamo presentato non è un vero e proprio metodo di misura dello stato di carica, ma viene utilizzato per migliorare la precisione degli altri metodi sopra descritti. È un filtro ricorsivo che valuta lo stato di un sistema dinamico, nel nostro caso la cella, partendo da misure soggette a rumore, ottenute nel nostro caso impiegando uno dei metodi sopra descritti.

6.1.6 Elecrtochemica Impedance Spectroscopy

Con la potente tecnica dell'EIS possiamo investigare lo stato di carica di una cella tramite l'applicazione di un modello e la misura in certi range di frequenze. Questo metodo comporta l'assegnazione di un elemento del modello come indicatore dello stato di carica; e tramite le variazioni di valore di questo elemento, capire come varia lo stato di carica. L'EIS può, grazie alla sua possibilità di poter investigare a fondo la chimica e la fisica della cella, fornirci un metodo efficace per investigare anche lo stato di salute (SOH) della cella. Per stato di salute di una cella si intende il degrado che quella cella ha subito fino a quel punto della sua vita. I principali componenti che possono degradarsi sono l'elettrolita, gli elettrodi, e la membrana separatrice. Analogamente a quanto detto per l'investigazione del SOC, anche per l'investigazione del SOH, ci si baserà su come e quanto certi parametri del modello cambiano durante la vita della cella.

6.2 *EIS per la determinazione dello stato di carica*

In bibliografia sono molteplici le applicazioni di questa tecnica per la determinazione dello stato di carica; le problematiche che si incontrano sono principalmente due, il tempo di misura, che può essere diminuito lavorando con misuratori che ciclano la batteria una sola volta con una sinusoide somma di più sinusoidi nel range di frequenza che ci interessa; l'altra problematica è riuscire ad associare un elemento circuitale allo stato di carica. Il secondo problema presenta una soluzione più impegnativa, che tuttavia può essere separata in due fasi. La prima fase comporta la misura dell'impedenza su tutto il range di frequenze a disposizione dello strumento a diversi stati di carica; ovviamente in questa fase lo stato di carica a cui viene ciclata la batteria viene determinato alla fine della procedura di misura, tramite uno dei metodi descritti nel paragrafo 6.1 solitamente si utilizza il primo con un carico elettronico; in questo caso le misure dell'EIS vanno eseguite a circuito aperto, nel senso che non deve scorrere nessuna corrente di scarica, ma solo quella dovuta alla misura. La seconda fase comporta il fitting dei dati su di un modello, in questo caso per semplificare il lavoro il fitting lo si compie per range di frequenza, questo rende più semplice il modello, non contenendo tutte le dinamiche della cella. Una volta estrapolati i dati dei vari fitting[19], si prosegue graficando i valori degli elementi in funzione dello stato di carica, e si valuta quale elemento ha il più ampio campo di variazione in modo da poter estrapolare una curva che lega quell'elemento allo stato di carica della cella. La caratteristica che abbiamo espresso come fondamentale, cioè il più ampio campo di variazione, per scegliere l'elemento immagine dello stato di carica non è vincolante; ad esempio potremmo preferire un elemento che varia in modo meno ampio, ma che descriva lo stato di carica con una retta, piuttosto che con un iperbole. Per quanto riguarda la scelta del modello fondamentalmente dobbiamo associare quali fenomeni avvengono alle frequenze a cui vogliamo fittare i dati. Un ulteriore problema lo possiamo riscontrare nella

[19] Ad un dato SOC, con un determinato modello

scelta delle frequenze, quelle basse richiedono molto tempo per la misura, ma essendo più vicine a condizioni in cui lo stato varia lentamente[20], sono sicuramente migliori poichè entrano in gioco solo fenomeni di accumulo di carica. D'altro canto le frequenze elevate sono di più rapida valutazione ma implicano che lo stato del sistema vari più velocemente rendendo più difficile l'applicazione dei principi della FRA alle misure. Il fatto che alle basse frequenze entrino in gioco i fenomeni di accumulo, e non altri legati alla velocità di reazione, non è un aspetto fondamentale per l'utilizzo dell'EIS per investigare il SOC di una cella, perché noi troveremo un elemento indicatore della carica accumulata e disponibile ad essere inviata al carico, che non deve obbligatoriamente coincidere con quello che ne descrive la dinamica. Quest'ultima affermazione è vera, ma come riportato in (45), si obbietta alle misure in alta frequenza di non essere sufficientemente performanti in quanto non sollecitando l'elettrolita, maggior responsabile della parte resistiva dell'impedenza, non fornisce una visione della totale reazione.

Tabella 6-1 parametri indicatori dello stato di carica per diverse tecnologie(46)

Tecnologia	Elemento	Range frequenze	Bibliografia
Piombo acido	Modulo Impedenza	1 mHz - 1Hz	10(47)
Piombo acido	Fase dell'impedenza	0.01Hz – 0.9Hz	12(48)
Ni-Cd	Fase dell'impedenza[21]	Low freq	5(49)
Ni-Cd	Pendenza log(Z)vs.log(f)	Low frq region	13(50)
Ni-Cd	Reattanza capacitiva	0.1Hz – 10 Hz	14(51)

[20] Caratteristica fondamentale per applicare la FRA alle misure fornite dall'EIS
[21] La maggior variazione si riscontra nella fase perché sintomo di come cambia la doule layer capacitance

Ni - Cd	Semicerchio a bassa frequenza[22] (Rct & Cdl)	0.1Hz – 100 Hz	15(52)
Ni - MH	Parte reale dell'imp. (α^{-1} SOC)	Low freq	17(53)
Li-ion	Semicerchio a bassa freq, in particolare la capacità	25 mHz	18(54)

[22] Le prove sono state effettuate con una corrente drenata (positiva o negativa) dalla cella

7 Conclusioni

Le tecnologie di accumulo in questi ultimi anni, sono tra le innovazioni tecnologiche più studiate, per i motivi e per le caratteristiche tecniche ed economiche analizzate in questa tesi.

Queste stanno avendo e avranno sempre maggior sviluppo ed il mercato ad esse collegato è in forte incremento, in particolare per i super condensatori e per le celle agli ioni di litio.

Le tecnologie ad oggi utilizzabili rendono disponibili diversi tipi di accumulo che possiamo suddividere in:

- Accumuli con alta densità energetica
- Accumuli con alta densità di potenza

Ogni richiesta impiantistica può essere risolta con diverse tecnologie di accumulo, sarà il progettista che, analizzando le caratteristiche dell'impianto, individuerà quella più idonea seguendo e basandosi su criteri tecnici ed economici.

La sempre crescente diffusione degli accumuli nei sistemi, presuppone la conoscenza del modello, come condizione necessaria al fine di ottenere una simulazione del sistema, il più possibile reale, in fase di progetto e/o di successiva gestione.

È bene precisare, come già affrontato, che non esiste un modello univoco del dispositivo di accumulo ma ne esistono diversi in relazione alle dinamiche che vogliamo investigare. Utilizzando la scala dei tempi, come linea guida, possiamo individuare due macro-categorie di modelli, così suddivise:

- Tempi brevi -> dinamiche interne e velocità di reazione (Power Quality)
- Tempi lunghi -> autoscarica (Time Shifting)

Sarà sempre compito del progettista interpretare ed utilizzare dati e parametri al fine di individuare la più idonea tecnologia in relazione al caso specifico in esame.

8 Bibliografia

1. **Lapini, di Gian Luca.** La Centrale elettrica di via Santa Radegonda. [Online]

2. **Terna.** *dati statistici sull'energia elettrica in italia.* 2011.

3. **Smil.** p. 240. 1991.

4. smil p.12. 2006.

5. **Archer, Cristina e Jacobson, Mark.** "Evaluation of Global Wind Power. 2008-06-03.

6. **Food and Agriculture Organization of the United Nations.** Energy conversion by photosynthetic organisms. 2008-05-25.

7. **BP.** statistic review data. 2011.

8. *Studi e sperimentazioni sulle.* **L. Ma occhi, M. Meghe a, E. Micolano.** milano : s.n., 11 luglio 2011.

9. **Augello, L.** *studio di un sistema CAES.* 2011.

10. *Prototype Test APowerCap press release.* **Ultracapacitor Experts.**

11. http://www.batteryspace.com/super-capacitor-2.7v-3000f-3.30wh-4000a-rate-bcap3000p270t04.aspx. [Online]

12. **Battery University.** Battery Statistic. [Online] http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_statistics.

13. *Department of Material Science and Engineering, School of Engineering and Applied Science,.* **Yoon Gu Kim, H. N.G.Wadley.** 2008, ieee.

14. *"DIRETTIVA 2006/66/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 6 settembre 2006 relativa a pile e accumulatori e ai rifiuti di pile e accumulatori che abroga la direttiva.*

15. ^ *"Sumitomo considering marketing new lower-temperature molten-salt electrolyte battery to automakers for EVs and hybrids".* **2011-11-11, Green Car Congress.**

16. *Electrochemistry of Nonporous Ni/NiCl2.* **Prakash, Jai.** Chicago, IL : s.n.

17. *FCEV vs Battery EVS.* **EERE, U.S. DOE.** 2009.

18. *FUEL CELL TECHNOLOGIES PROGRAM.* **DoE, U.S.**

19. **Thomas, C.E.** *Fuel Cell and Battery Electric Vehicles Compared.* Alexandria VI : s.n., 2009.

20. *A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen.* **Hironobu Ozawa, Masa-aki Haga, Ken Sakai.** Tokio : s.n., 2006.

21. **reporter, Jonathan Amos BBC sience.** Solar plane makes record flight. 2008.

22. *Redox Flow Batteries for Hybrid Electric.* **Mohd R. Mohamed, M. Sharkh, Frank C. Walsh.** Southampton, UK : s.n.

23. *Renaissance in Flow-Cell Technologies.* **Center, Mike Perry United Technologies Research.**

24. **Savinell, Robert F.** *Electrochemistry Encyclopedia.* [Online] 2011. http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-b03-flow-batt.htm.

25. **Garg, Bhaskar.** *stanford.* [Online] 2012. large.stanford.edu/courses/2011/ph240/garg1/.

26. *Redox Flow Battery for Energy Storage.* **SHIGEMATSU, Toshio.**

27. **E-CAT report.**

28. **al., Kallhammer et.** [aut. libro] pag. 25.

29. *Impedance Spectroscopy.* **Macdonald, J. ROSS.** Department of Physics and Astronomy : s.n., 1991.

30. **Vladikova, D.** The technique of the differential impedance analysis Part I: Basics of the impedance spectroscopy. 2004.

31. **Lasia, Andrzej.** Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Sherbrooke Quèbec : s.n., 1999.

32. **Barsoukov, Evgenij e Macdonald, J. Ross.** *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.* 2005.

33. **J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira.** doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance relaxation of TiO2 nanoporous in aqueous media. 2000.

34. **Helmholtz, von.** H. Studien uuber electrische grenzschichten. 1879.

35. **Levie, R. de.** On porouselectrodes in electrolytesolutions. 1964.

36. **Juan Bisquert a, Albert Compte.** Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. 2000.

37. **Freger, Viatcheslav.** Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film. 2005.

38. **Macdonald, J. Ross.** INTERPRETATION OF AC IMPEDANCE MEASUREMENTS IN SOLIDS. Chapel Hill, NC : s.n.

39. *A linear Kronig – Kramers transform test for immittance data validation.* **Boukamp, B. A.** 1995.

40. *Unusual electrochemical immittance spectra with negative resistance and their validation.* **Sadkowski, A.** 2005.

41. **Malone, Scott.** Will ‘range anxiety’ limit the electric car? *Environment Forum.* [Online] 2010. http://blogs.reuters.com/environment/2010/04/26/will-range-anxiety-limit-the-electric-car/.

42. *Betriebsfuhrung fotovoltaisher anlagen mit energie speichem dissertation.* **Jossen, A.** Stuttgart : s.n., 1994.

43. *Elekrochemische energiespicher in photovoltaishen anlagen.* **Hones, H:.** Stuttgart : s.n., 1994.

44. *The Determination of State of Charge Based on Extended Kalman Filter Using Per-Unit System and Time Constant Principle.* **Jonghoon Kim, Seongjun Lee, Bohyung Cho.** 2008.

45. *Impedance measurements on lead–acid batteries for state-of-charge,state-of-health and cranking capability prognosis in electricand hybrid electric vehicles.* **Holger Blanke, Oliver Bohlen, Stephan Buller, Rik W. De Doncker, Birger Fricke,Abderrezak Hammouche, Dirk Linzen, Marc Thele, Dirk Uwe Sauer.** 2004.

46. *A review of state-of-charge indication of batteries by means of a.c. impedance measurements.* **Shalini Rodrigues a, N. Munichandraiah b,), A.K. Shukla.** 1999.

47. *J. Appl. Electrochem.* **M. Keddam, Z. Stoynov, H. Takenouti.** 539, 1977, Vol. 7.

48. *J.Appl. Electrochem.* **V.V. Viswanathan, A.J. Salkind, J.J. Kelley, J.B. Ockerman.** 729, 1995, Vol. 25.

49. *J. Appl. Electrochem.* **S. Satyanarayana, S. Venugopalan, M.L. Gopikanth.** 125, 1979, Vol. 9.

50. —. **R. Haak, C. Ogden, D. Tench, S.D. Stefano.** 289, 1984, Vol. 12.

51. —. **M. Hughes, R.T. Barton, S.A.G.R. Karunathilaka, N.A. Hampson,R. Leek.** 129, 1985, Vol. 15.

52. —. **Ph. Blanchard.** 1121, 1992, Vol. 22.

53. *J. Power Source.* **K. Bundy, M. Karlsson, G. Lindbergh, A. Lundqvist.** 118, 1998, Vol. 72.

54. *J. Solid State Elecrochem.* **R. Shalini, N. Munichandraiah, A.K. Shukla.** 397, 1999, Vol. 3.

55. *Electrochemical characterization of nanoporous honeycomb diamond electrodes in non-aqueous electrolytes.* **M. Yoshimuraa, K. Hondaa,R. Uchikado,T. Kondoa,Tata N. Raoa.** Tokio : s.n.